

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE
N° : PH/MAT/20/2021



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE: Physique
OPTION: Physique des Matériaux.

**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique**

Par:

ALLALI Billal

Intitulé

Etude structurale, électronique et élastique des composés $BaIrO_3$ et
 $BaPbO_3$ par Ab-initio

Soutenu devant le jury composé de:

Dr. BERRI SAADI	MCA	Université de M'sila	Président
Dr. GHEBOULI Mohamed Amine	MCA	Université de M'sila	Encadreur
Dr. ALLALI DJAMEL	MCA	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2020 /2021

REMERCIEMENT

Je remercie « Allah » le tout puissant de m'avoir donné la santé, le courage, la volonté et la patience pour réaliser ce modeste travail.

Je tiens à remercier tous les personnes qui m'ont aidés dans la réalisation de ce travail.

*Je remercie très sincèrement mon encadreur **Dr. Mohamed Amine GHEBOULI** de proposer et diriger ce travail, mais surtout il a mis à ma disposition tous les moyens nécessaires. Je suis très reconnaissant envers lui pour son aide, ses conseils, sa compétence, mais aussi sa haute modestie.*

Je remercie aussi les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail en acceptant de l'examiner et de l'enrichir par leur propositions..

Mes remerciements vont aussi à ma mère, mon père, mes frères, mes collègues et mes amis pour leur soutien et leur encouragement. Enfin, Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

DEDICACES

Je dédie ce travail aux plus chères personnes dans ma vie:

- Ma mère et mon père.

- Mon frères et ma sœurs.

- Mes amis et collègues et tous ceux qui m'ont encouragé.

- Tous mes enseignants.

Allali Bilal

SOMMAIRE

REMERCIEMENT

DEDICACES

Introduction générale

Référence

CHAPITRE I Généralités

I.1.Introduction.....	02
I.2. Définition d'un semi-conducteur.....	02
I. 3. Types de semi-conducteurs.....	02
I. 3. 1. Semi-conducteur intrinsèque.....	02
I. 3. 2. Semi-conducteur dopé ou extrinsèque.....	03
I. 3. 2. 1. Semi-conducteur type N.....	03
I. 3. 2. 2. Semi-conducteur type P.....	04
I. 4. Bandes d'énergie.....	04
I. 5. Bande interdite (gap énergétique).....	05
I. 5. 1. Gaps direct et indirect.....	06
I. 5. 2. Electrons et trous.....	07
I. 6. Groupes de semi-conducteurs.....	07
I.6.1. Semi-conducteurs simples.....	07
I.6.2.Semi-conducteurs II-VI	07
I. 6. 3. Semi-conducteurs III-V.....	08
I. 6. 4. Composés semi-conducteurs binaires et ternaires.....	08
I. 7. Structure cristalline.....	08

I. 7. 1. Réseau cristallin.....	09
I. 7. 2. Réseau réciproque.....	09
I. 7. 3. Zone de Brillouin.....	09
Références.....	10

CHAPITRE II Méthode de pseudo potentiel.

II.1.Introduction.....	12
II.2. Description du cristal.....	12
II. 2.1. Théorème de Bloch	13
II. 2.2. Echantillonnage de la zone de BRILLO	14
II. 2.3. Energie de coupure	14
II.3. Méthode de pseudo potentiel.....	15
II.3.1. Approximation du cœur gelé.....	15
II.4. Pseudo potentiel.....	15
II.5. Construction de pseudo potentiel	16
II.5.1. Pseudo potentiel à norme conservée.....	17
II. 6. Transférabilité de pseudo potentiel.....	19
II.7 Procédure de génération d'un pseudo potentiel atomique.....	19
II.8. Pseudopotential Ultra-soft (USPP).....	20
II.9. Avantage de l'utilisation du pseudopotential.....	20
Références.....	21

CHAPITRE III La théorie de la fonctionnelle de la densité

III. 1. Introduction	24
III.2. Equation de Schrödinger	24
III.3. Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)	25
III.4. Approximation de Hartree	26
III.5. Approximation de Hartree-Fock.....	26
III.6. Approximation de Thomas-Fermi	27

III.7. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	27
III.7.1. Densité électronique	28
III.7.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	28
III.7.3. Approche de Kohn et Sham	28
a. Approximation de la densité locale (LDA)	30
b. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	30
III.7.4 La résolution des équations de Kohn et Sham	30
III. 7. 5. Schéma de calcul auto-cohérent.....	31
Référence	34

CHAPITRE IV Propriétés élastiques

IV.1. Introduction.....	36
IV.2. Tenseur.....	36
IV.3. La contrainte.....	36
IV.4. La déformation.....	38
La loi de Hooke.....	40
Méthode de calcul des modules élastiques.....	42

CHAPITRE V Résultats et discussions

V .1. Introduction.....	46
V. 2. Propriétés structurales de $BaIrO_3$ et $BaPbO_3$	46
V. 3. Détails des calculs.....	46
V. 3. 1. Paramètres d'entrée.....	46
V.3.1.1. Convergence Ecut et k-points.....	48
V3.1.2. Energie de coupure.....	48
V3.1.3.Nombre de point K.....	48
V3.1.4. Convergence des alliages $BaIrO_3$ et $BaPbO_3$	48
V3.2. Propriétés structurales.....	50
V4. Propriétés électroniques	52
V4.1. Structure de bandes d'énergie.....	53
V4.2. Densités d'états totale (TDOS) et partielle(PDOS).....	55
V5.PROPRIETES ELASTIQUES.....	59
V.5.1. Stabilité élastique	62
Référence.....	63
Conclusion générale	64
Résumé.....	65

Liste des figures

Figure	Titre	page
Fig. I-1	Schéma Silicium dopé au Phosphore (dopage n) a gauche , et les atomes pentavalents colonne V de la classification périodique a droite .	03
Fig. I-2	schéma le Silicium dopé au Bore (dopage p) à gauche , les atomes trivalents colonne III de la classification périodique à droite .	04
Fig. I-3	schéma des bandes simplifiées des différents types de matériau	05
Fig. I -4	Energie de gap d'un semi-conducteur	06
Fig. I -5	(a) semi-conducteur à gap direct, (b) semi-conducteur à gap indirect	06
Fig. I -6	Le passage d'un électron de bande de valence vers la bande de conduction.	07
Fig. I -7	Les différents types de semi-conducteurs.	08
Fig. I -8	Première zone de Brillouin d'une structure blende de zinc	09
Fig. II-1	Schémas d'un potentiel (à gauche) des fonctions d'ondes de l'état s et p,(à droite) le pseudo potentiel correspond à chaque état que la pseudo fonction d'onde.	17
Fig. II-2	Tracé d'un pseudo potentiel et d'une pseudo fonction par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte.	18
Fig. II-3	Méthode de génération d'un pseudo potentiel Troullier-Martins.	20
Fig.III-1	Théorie de la fonctionnelle de la densité.	31
Fig.III-2	Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	33
Fig. IV 1	Les contraintes exercées sur un cube	37
Fig. IV 2	Axe de coordonnées : (a) repère initiale non déformé, (b) repère final déformé	38
Fig. V 1	Structure cristalline et positions atomiques des éléments présents dans les composés $BaPbO_3$ et $BaIrO_3$	47
Fig. V 2	Evolution de l'énergie totale en fonction du volume de la maille cristalline.	49

Fig. V 3	Evolution de l'énergie totale en fonction du volume de la maille cristalline.	50
Fig. V 4	Evolution de la pression sur le volume normalisé dans les composés BaPbO_3 et BaIrO_3	51
Fig.V 5	Structure de bandes de BaIrO_3 et BaPbO_3 pour les points de haute symétrie $X, R, M, G,$	54
Fig. V 6	Densité d'état totale et partielle de BaIrO_3 et BaPbO_3	56
Fig. V 7	Evolution des constants élastiques C_{ij} et le module de rigidité (compressibilité) B en fonction de la pression de perovskite cubique BaPbO_3 , calculée par GGA et LDA	61
Fig. V 8	Evolution des constants élastiques C_{ij} et le module de rigidité (compressibilité) B en fonction de la pression de perovskite cubique BaIrO_3 , calculée par GGA et LDA	61

Liste des Tableau

Tableau	Titre	Page
Tableau V.1	Constante de la maille, angles, groupe d'espace, nombre atomique, la distribution électronique des composés BaIrO_3 et BaPbO_3 .	47
Tableau V.2	. Constante de la maille, module de compressibilité et son dérivé dans BaIrO_3 et BaPbO_3	52
Tableau V.3	. Constantes élastiques calculées C_{11}, C_{12}, C_{44} , module d'élasticité (B), pour les composés BaIrO_3 et BaPbO_3	60

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction générale

Notre travail consiste à comprendre les comportements des propriétés structurales, élastiques et électroniques du composé semi-conducteurs BaPbO_3 en utilisant le code CASTEP. On vérifie que les propriétés citées ci-dessus sont adéquates pour les propriétés mécaniques comme la dureté l'anisotropie et un gap convenable.

Ce modeste mémoire est réparti en cinq chapitres en plus d'une introduction générale et une conclusion générale. Le premier chapitre comporte des généralités sur les semi-conducteurs. Dans le second chapitre, on décrit la méthode de pseudo potentiel utilisée par le logiciel de calcul. Le troisième chapitre est une description de la théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT » utilisée dans les calculs ab-initio. Le quatrième chapitre englobe l'étude des propriétés structurales et électroniques du composé semi-conducteurs BaPbO_3 dans les approximations GGA et LDA.

CHAPITRE I

Généralités

I. 1. Introduction

Dans ce chapitre on présente des généralités sur des semi-conducteurs.

I. 2. Définition d'un semi-conducteur

Un semi-conducteur est un matériau dont la conductivité électrique est intermédiaire entre celle des conducteurs ($\sim 10^6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) et des isolant (10^{-22} et $10^{-14} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$). Cette conductivité varie sous l'effet de la température, l'éclairement et en présence d'impuretés (dopage, défauts cristallins) [1].

I. 3. Types de semi-conducteurs

I. 3. 1. Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur est dit pur ou non dopé quand les porteurs de charges proviennent de la rupture de la paire électron-trou due à l'agitation thermique du réseau cristallin. Le comportement électrique dépend uniquement de la structure et de l'excitation thermique.

1- Quand $T = 0 \text{ K}^\circ$, le matériau est isolant.

2- En chauffant un matériau, le nombre d'électrons arrachés dans la bande de valence augmente et le matériau devient un conducteur.

On note qu'un semi-conducteur n'est jamais intrinsèque car il correspond à un modèle parfait sans défauts structurels ni impuretés chimiques et il conduit peu au courant, exception à températures élevées. La technique du dopage permet de pallier ce problème. Dans un semi-conducteur intrinsèque, chaque électron de la bande de conduction correspond à un trou dans la bande de valence, Ceci s'exprime par la relation $n_i = n = p$ correspondant à une densité intrinsèque homogène, tel que n est le nombre d'électrons qui se déplacent et p le nombre de trous générés.

$$\begin{cases} n = N_C \exp -\frac{E_C - E_F}{K_B T} \\ p = N_V \exp -\frac{E_F - E_V}{K_B T} \end{cases} \quad (\text{I. 1})$$

N_C : représente la densité effective d'état dans la bande de conduction.

N_V : représente la densité effective d'état dans la bande de valence.

E_C : est le niveau énergétique du bas de la bande de conduction du semi-conducteur.

E_V : est le niveau énergétique du haut de la bande de valence du semi-conducteur.

Le niveau de Fermi dans un semi-conducteur intrinsèque est au milieu de la bande interdite à température ambiante [2].

$$E_{Fi} = \frac{E_C - E_V}{2} \quad (I.2)$$

E_F est le niveau de Fermi intrinsèque. On note la loi d'action de masse

$$n_i^2 = np = N_V N_C \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad (I.3)$$

I.3. 2. Semi-conducteur dopé ou extrinsèque

Dans un semi-conducteur dopé, on introduit des impuretés bien choisies qui modifient considérablement les propriétés de conduction du matériau. On utilise deux types d'impuretés.

I. 3. 2. 1. Semi-conducteur type N

Un semi-conducteur dopé N possède un grand nombre d'électrons libres, la plupart de ces électrons libres proviennent des impuretés dopantes. Cela correspond aux températures usuelles, à un grand nombre de places occupées dans la bande de conduction

- Sur la droite de la Fig. I 7, des atomes pentavalents (5 électrons périphériques), comme le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth (colonne V de la classification périodique) qui conduisent à un semi-conducteur dopé de type N.
- Sur la gauche de la Fig. I 7, la substitution d'un atome de silicium par un atome de phosphore entraîne l'existence d'un électron en excès pour assurer la liaison avec les atomes voisins, un faible apport d'énergie fourni par l'agitation thermique permet à cet électron faiblement lié de participer à la conduction. L'atome de phosphore est donc un donneur d'électrons ; il est alors ionisé P^+ [3].

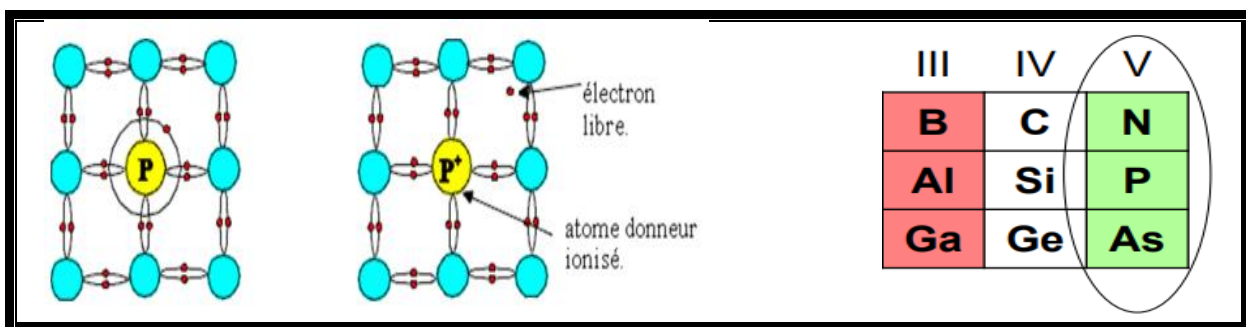


Fig. I 1. Schéma du silicium dopé au phosphore (dopage n) à gauche, et les atomes pentavalents colonne V de la classification périodique à droite.

I. 3. 2. 2. Semi-conducteur type P

Un semi-conducteur type p possède plus de trous, dont la globalité résultent de l'introduction d'atomes accepteurs dans le cristal. Ceci se traduit par plus de places vides d'électrons dans la bande de valence.

- Sur la droite de la Fig. I 8, les atomes trivalents (3 électrons périphériques), comme le bore, l'aluminium, le gallium, l'indium (colonne III du tableau périodique) qui conduisent à un semi-conducteur dopé de type p.
- Sur la gauche de la Fig. I 8, la substitution d'un atome de silicium par un atome de bore conduit à un manque d'électron pour assurer la liaison avec les atomes voisins : c'est le petit carré représenté à droite de l'atome de bore sur la figure de gauche. Un faible apport d'énergie, fourni par l'agitation thermique, permet à ce manque d'être comblé par un électron de valence du silicium, ce qui crée un trou. L'atome de bore est alors ionisé B^- qui est un accepteur d'électrons [3].

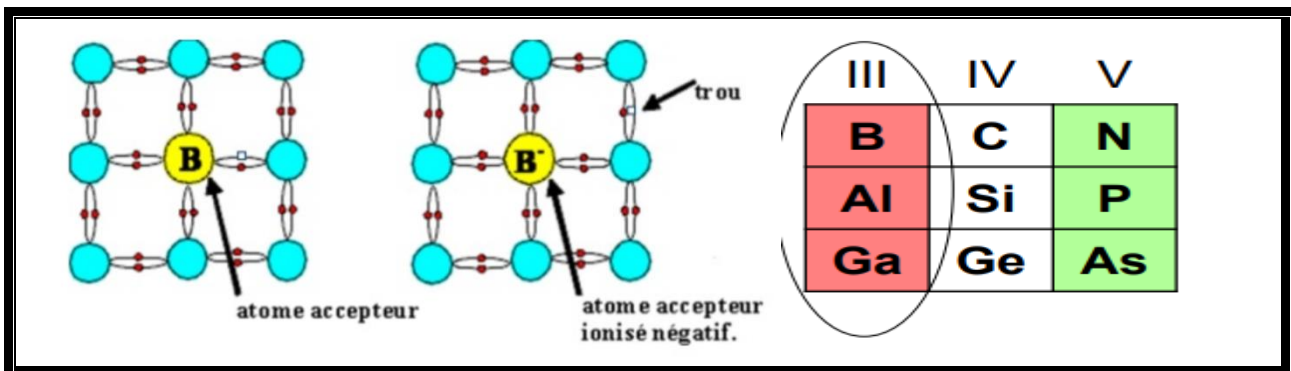


Fig. I. 2. Schéma du silicium dopé au bore (dopage p) à gauche, les atomes trivalents colonne III du tableau périodique à droite.

I. 4. Bandes d'énergie

La mécanique quantique a montré que les électrons d'un atome ne prennent pas n'importe quelle valeur d'énergie et que cette énergie est quantifiée. Il y a donc des niveaux d'énergie fixes que les électrons occupent et les valeurs situées entre ces niveaux d'énergie ne sont pas autorisées. Lorsque des niveaux d'énergie sont faiblement espacés, on les regroupe dans ce que l'on appelle bandes d'énergie. Le nombre de bandes d'énergie dans un matériau est fonction du nombre d'électrons et de leur distribution. Deux types de bande sont particulièrement importants lorsque l'on parle de conductivité électrique, la

bande de valence et la bande de conduction. Lorsque des électrons sont dans la bande de conduction, ils se déplacent librement dans les matériaux en présence d'un champ électrique ou par diffusion et assurent le passage d'un courant. Dans les isolants et les semi-conducteurs, il existe une bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction que les électrons ne l'occupent pas. Pour qu'un courant circule, une importante quantité d'énergie doit être apportée pour qu'un électron franchisse la bande interdite et atteigne la bande de conduction. Lorsque la bande interdite devient trop large ($> 5 \text{ eV}$), le matériau est considéré comme isolant car le passage des électrons dans la bande de conduction devient difficile même sous l'effet de l'agitation thermique. La Figure I-9 schématise la position de la bande de valence, la bande de conduction et le niveau de Fermi pour les différentes classes de matériaux.

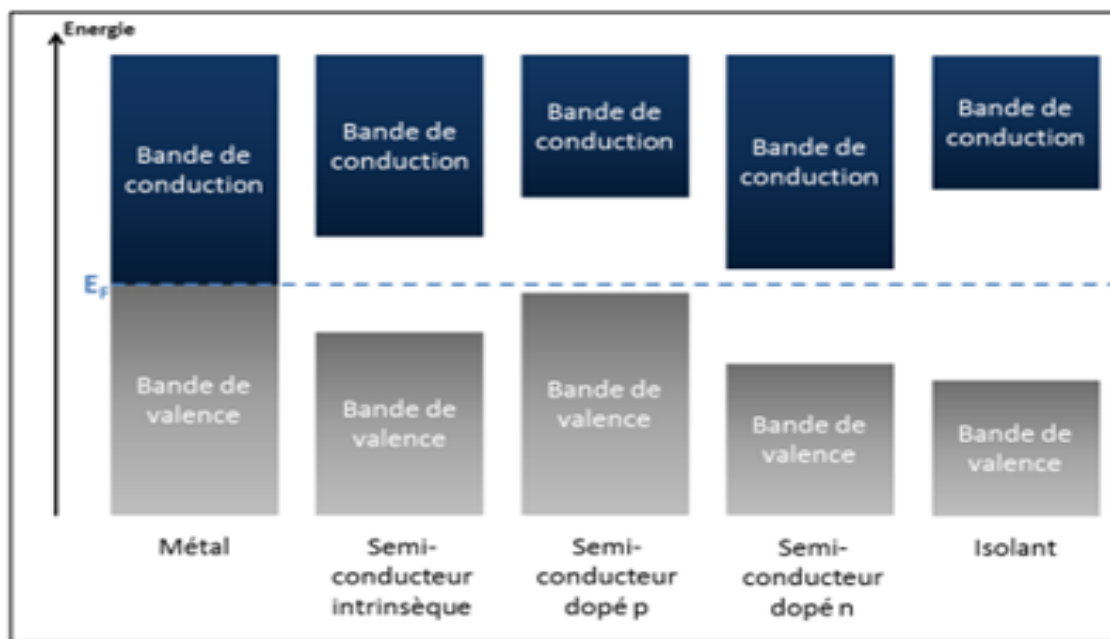
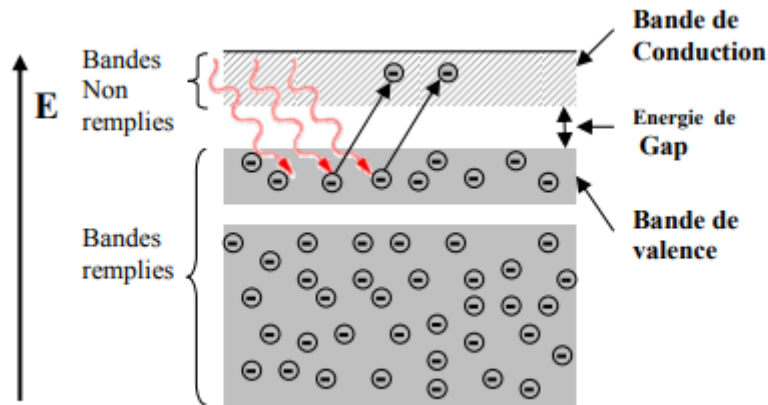


Figure I-3. Schéma de bandes simplifiées des différents types de matériaux.

I. 5. Bande interdite (gap énergétique)

En physique du solide, l'énergie de gap E_g est l'écart énergétique entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction des isolants ou des semi-conducteurs. La bande de valence est complètement remplie par les électrons, alors que la bande de conduction est vide. Néanmoins les électrons de la bande de valence peuvent atteindre la

bande de conduction s'ils acquièrent suffisamment d'énergie (au moins autant que l'énergie



de gap). La conductivité des semi-conducteurs est fortement liée à leur énergie de gap E_g .

Figure. I.4: Energie de gap d'un semi-conducteur

I. 5. 1. Gaps direct et indirect

Un semi-conducteur est à gap direct si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande conduction correspondent au même vecteur d'onde k Figure I.11. a. Un semi-conducteur est à gap indirect quand le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde k Figure I.11.b. La distinction entre les semi-conducteurs à gap direct et indirect est très importante notamment dans les processus radiatifs. Les processus d'absorption ou d'émission sont considérablement plus importants dans les semi-conducteurs à gap direct que dans les semi-conducteurs à gap indirect [4].



Figure I.5: (a) semi-conducteur à gap direct, (b) semi-conducteur à gap indirect.

On remarque, que dans un semi-conducteur à gap direct un électron du haut de la BV qui acquière une énergie E_g passe dans la BC sans changer de quantité de mouvement ce qui n'est pas le cas dans un semi-conducteur à gap indirect [5].

I. 5. 2. Electrons et trous

On brise une liaison de valence quand on apporte une énergie suffisante. On arrache un ou plusieurs électrons engagés dans ces liaisons, ces électrons appelés électrons libres passent de la bande de valence vers la bande de conduction. Ces électrons participent à la conduction électrique et ne participe pas à une liaison cristalline. Un électron libre qui quitte la bande de valence s'installe dans la bande de conduction et laisse une place vide appelée trou Figure I.12. Il en résulte que la conduction électrique dans un semi-conducteur a pour origine les électrons libres dans la bande de conduction et les états inoccupés ou trous, présent dans la bande de valence [4].

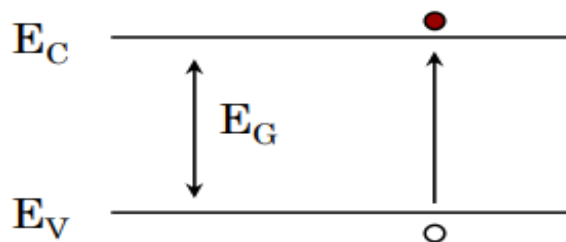


Figure I.6. Le passage d'un électron de bande de valence vers la bande de conduction.

I.6. Groupes de semi-conducteurs

I.6.1. Semi-conducteurs simples

Un semi-conducteur simple est constitué d'un seul élément tels que le semi-conducteur de la colonne IV du tableau périodique comme le silicium(Si) et le germanium (Ge) [6].

I.6.2.Semi-conducteurs II-VI

Les semi-conducteurs binaires de la classe (II-VI) sont constitués d'un élément de la colonne II et d'un autre de la colonne VI du tableau périodique. On cite l'oxyde de Zinc (ZnO), Sulfure de cadmium (CdS), Sulfure de zinc (ZnS), Séléniure de zinc (ZnSe), Tellurure de zinc (ZnTe), Séléniure de cadmium (CdSe) [6].

I. 6. 3. Semi-conducteurs III-V

Un semi-conducteur III-V est un composite fabriqué à partir des éléments de la colonne III du tableau périodique (bore, aluminium, gallium, indium, etc.), et les éléments de la colonne V (azote, phosphore, arsenic, antimoine, etc.). Les semi-conducteurs III-V présentent un grand intérêt en raison de leurs propriétés:

- 1- Ils sont robustes.
- 2- Ils possèdent une conductivité thermique élevée.
- 3- Leur point de fusion est élevé.
- 4- Ils ont une bande interdite directe.

Ces matériaux sont utilisés en microélectronique dans les circuits intégrés, dans les cellules photovoltaïques et dans les dispositifs optoélectroniques comme les diodes électroluminescentes (DEL ou LED en anglais). On montre ces types de semi-conducteurs sur la Fig. I 13.

	III	IV	V	VI
II	B	C	N	O
Zn	Al	Si	P	S
Cd	Ga	Ge	As	Se
	In	Sn	Sb	Te

Fig. I 7. Les différents types de semi-conducteurs.

I. 6. 4. Composés semi-conducteurs binaires et ternaires

Certains composés formés des éléments III et V présentent des propriétés d'un semi-conducteur. On note aussi les semi-conducteurs II-VI. Cette catégorie de composés est constituée d'au moins deux types d'atomes différents. Ils existent des semi-conducteurs ternaires formés par les éléments appartenant à trois groupes différents. Les composés incluant le bore, l'aluminium ont un intérêt dans le domaine électronique [7] et l'optoélectronique [8].

I. 7. Structure cristalline

La matière condensée prend un état solide qui dépend de sa formation. On distingue l'état amorphe, où la disposition des atomes est aléatoire. Un état cristallisé est caractérisé

par un arrangement périodique des atomes. On note les structures blende de zinc et hexagonale.

I. 7. 1. Réseau cristallin

Les solides cristallins sont caractérisés par un arrangement périodiquement d'atomes suivant les trois directions de l'espace appelé réseau cristallin. Il existe 14 types de réseaux cristallins appelés réseaux de Bravais. On cite comme exemple le réseau cubique centré (CC), cubique à faces centrées (CFC), hexagonale compacte (HC) et diamant [9].

I. 7. 2. Réseau réciproque

En cristallographie, le réseau réciproque d'un réseau de Bravais est l'ensemble des vecteurs \vec{K} tels que $e^{i\vec{K}\vec{R}} = 1$, \vec{K} est un vecteur du réseau réciproque et \vec{R} est un vecteur de translation du réseau direct.

I. 7. 3. Zone de Brillouin

Les fonctions d'ondes électroniques et les énergies correspondantes sont dépendantes du vecteur d'onde de l'électron. La structure de bandes d'énergie du semi-conducteur est représentée dans l'espace réciproque et dans les différentes directions des vecteurs d'onde \vec{K} . Le réseau réciproque, associé à la structure blende de zinc est représenté sur la Fig. I 14.

La maille élémentaire de la structure blende de zinc correspond à la première zone de Brillouin, qui a une forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube. Elle présente un centre de symétrie à l'origine Γ . La zone de Brillouin est une cellule unitaire primitive du réseau réciproque. On note l'importance fondamentale dans l'étude des propriétés électroniques des cristaux, en particulier dans les semi-conducteurs [10, 11].

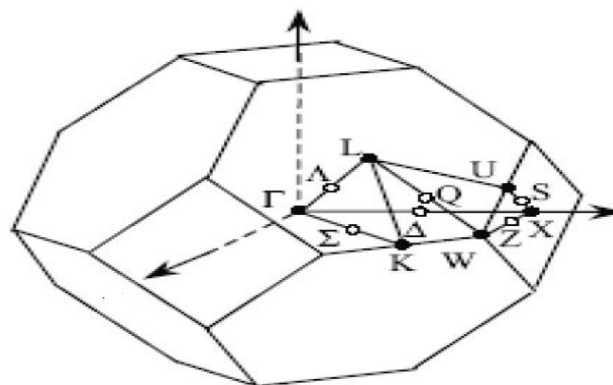


Fig. I 8. Première zone de Brillouin d'une structure blende de zinc.

Références

- [1] C. Kittel, physique de l'état solide, édition Dunod, Paris (1998).
- [2] H. Mathieu, physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, édition Dunod .Paris (2009).
- [3] H. Mathieu, «Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques », Edition Masson, Paris, 1996.
- [4] A.ABDELALI, Role du rayonnement dans l'élaboration et l'étude de nano agrégats semi-conducteurs de ZnS, thèse de magister, université MENTOURI CONSTANTINE
- [5] K.DJERIOUAT, Optimisation du rendement des cellules photovoltaïques à hétérojonctions GaInP/GaAs, Université Abou-BakrBelkaïd-Tlemcen
- [6] AH. Souici, « Physique des semi-conducteur », Univ Bejaia, (2013-2014).
- [7] R. Castagné et all. Circuits Intégrés en arséniure de Gallium. Physique, technologie et règles de conception. Masson et CINET ENST Paris, (1989)... qui demande des semi-conducteurs, à forte.
- [8] S.Laval. Physique des semi-conducteurs III-V, Ecole d'été d'optoélectronique(2002).
- [9] GHEBOULI MOHAMED AMINE, Etude des propriétés des semi-conducteurs $CaxMg_{1-x}A$ ($A=S, Se$ et Te) et $MnxCa_{1-x}S$ par les méthodes ab-initio, UNIVE de BORDJ BOU ARRERIDJ, 2014.
- [10] J.S.Blakemore.Semi-conducting and other major properties of gallium arsenide.J. Appl. phys. 53 (10). October (1982).
- [11] Francis Levy. Traité des matériaux (18).Physique et technologie des semi-conducteurs. Presses polytechniques et universitaires Romandes(1995).

CHAPITRE II

Méthode de pseudo potentiel

I. 1. Introduction

La théorie semi-potentielle a été présentée par Fermi dans l'étude des niveaux atomiques observés. La technique du pseudo-potentielle [1-4] est très efficace dans l'investigation et la compréhension des propriétés électroniques des solides. Les propriétés physiques des matériaux solides dépendent des électrons de valence plus que ceux du cœur. Les électrons de valence ne participent pas à l'établissement des liaisons chimiques. On assemble les électrons du cœur avec un noyau pour former des ions rigides qu'on appelle approximation du cœur gelé [1] en tenant compte des interactions du noyau avec les électrons du cœur, du potentiel de Hartree provenant des électrons du cœur, Une composante d'échange-corrélation due à l'interaction entre électrons du cœur et de valence a été prise en considération partielle pour des effets relativistes. Avec cette approximation, le problème des électrons du cœur est résolu et l'étude se limite à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons du cœur. La méthode du pseudo-potentielle est une approximation qui permet de remplacer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons du cœur, fortement liés, par un potentiel effectif qui interagit seulement avec les électrons de valence [5].

II. 2. Description du cristal

Dans les parties précédentes, on introduit une description du système {noyau + électron}. On aboutit aux équations de Kohn et Sham de type Schrödinger à une particule et qui se résolvent de façon self-consistante.

$$H_{eff} \varphi_i(\vec{r}) \equiv \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (II\ 1)$$

$$\text{Où } V_{eff}(\vec{r}) = V_{pseudo}(\rho(\vec{r})) + V_H(\rho(\vec{r})) + V_{xc}(\rho(\vec{r}))$$

Dans un cristal parfait, les équations de Kohn-Sham décrivent les électrons de valence dans le potentiel que crée le réseau périodique des pseudos noyaux et les autres électrons. Il en reste la représentation d'une infinité d'électrons se déplaçant dans le potentiel d'une infinité de noyaux. On calcule une fonction d'onde pour chacun de ces électrons, ce qui rend de nouveau le problème insoluble. Donc il est indispensable de tirer profit de la périodicité du cristal pour simplifier le problème. Pour atteindre ce but, on se sert de la symétrie du cristal. Un cristal est défini par un motif cristallin et trois vecteurs $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ qui définissent le réseau de Bravais du cristal. Le système étudié consiste en une collection

CHAPITRE II MÉTHODE DE PSEUDO POTENTIEL

d'ions et d'électrons contenues dans une cellule de forme parallélépipédique, dont les côtés sont les vecteurs $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$. Le potentiel ayant la symétrie de translation du réseau:

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II } 2)$$

Où \vec{R} est un vecteur primitif du réseau $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ et n_i sont des entiers. La densité électronique $\rho(\vec{r})$ et le potentiel effectif Kohn-Sham $V_{eff}(\vec{r})$ ont \vec{R} Comme vecteur de translation.

$$\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II } 3)$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{eff}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II } 4)$$

Cette périodicité de potentiel effectif Kohn-Sham $V_{eff}(\vec{r})$ constitue la base sur laquelle on développe le théorème de Bloch.

II. 2. 1. Théorème de Bloch

Le théorème de Bloch [6] utilise la périodicité du réseau pour réduire le nombre infini de fonctions d'ondes électroniques au nombre d'électrons dans la maille élémentaire du réseau. La fonction d'onde est alors écrite comme le produit d'une onde plan $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ et une fonction $f_i(\vec{r})$ de même périodicité du réseau:

$$\varphi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) f_i(\vec{r}) \quad (\text{II } 5)$$

où $f_i(\vec{r} + \vec{R}) = f_i(\vec{r})$ est une fonction périodique et s'exprime comme une somme discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'ondes sont des vecteurs \vec{G} du réseau réciproque du réseau:

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (\text{II } 6)$$

d'où

$$\varphi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{k}+\vec{G}} \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \quad (\text{II } 7)$$

où \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque défini par $\vec{G} \cdot \vec{r} = 2\pi m$ (m est un entier).

Le vecteur \vec{k} est appelé vecteur de Bloch

CHAPITRE II MÉTHODE DE PSEUDO POTENTIEL

II. 2. 2. Echantillonnage de la zone de Brillouin

L'équation (III) se résolve pour chaque vecteur d'onde \vec{k} de la zone de Brillouin et les valeurs propres obtenues sont indexées par i . La description du système se fait en termes de bandes d'énergies $\varepsilon_i(\vec{k})$. A chaque état atomique correspond une bande d'énergie décrite par \vec{k} . Numériquement, il est impossible de résoudre les équations mono électroniques en un nombre infini de points k et les solutions sont intégrées sur un nombre fini de points k dans la zone de Brillouin. Cet échantillonnage de la zone de Brillouin est une approximation raisonnable. Les bandes d'énergies calculées de manière self-consistante deviennent plus précises si l'équation (III) est échantillonnée par un grand nombre de points k . Dans un semi-conducteur, on obtient de bonnes valeurs de l'énergie totale avec un petit nombre de points k mais le cas d'un métal nécessite un grand nombre de points k pour décrire avec précision la surface de Fermi. On doit trouver un compromis entre le temps de calcul et le nombre de points k qui donne une bonne convergence de l'énergie totale ($< 10^{-3} meV$). De nombreuses procédures d'élection existent pour l'échantillonnage des points k . On cite celles de Chadi et Cohen [7], celles de Joannopoulos et Cohen [8], celles de Evarestov et Smirnov [9] ou celles de Monkhorst et Pack [10].

II. 2. 3. Energie de coupure

La représentation de la fonction d'onde nécessite l'utilisation d'un grand nombre d'ondes planes. Les coefficients $C_{\vec{k}+\vec{G}}$ des ondes planes de faible énergie cinétique $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2$ sont inversement proportionnels à leur énergie cinétique [11]. On traite les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à celle de coupure.

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut-off} \quad (II\ 8)$$

$$E_{cut-off} = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}_{max}|^2 \quad (II\ 9)$$

La sélection des ondes planes consiste en la recherche d'une sphère de rayon $|\vec{G}_{max}|$ centrée à l'origine de l'espace réciproque et vérifie la condition $|\vec{k} + \vec{G}| \leq G_{max}$. Le nombre d'ondes planes contenu dans cette sphère est donné par l'expression suivante:

$$N_{pw} \approx N_k \times \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut-off}^{3/2} \quad (II\ 10)$$

CHAPITRE II MÉTHODE DE PSEUDO POTENTIEL

où N_k et Ω sont le nombre de vecteurs \vec{k} échantillonné dans la première zone de Brillouin et le volume de la cellule de simulation. Un choix adéquat de l'énergie de coupure conduit à la convergence de l'énergie totale et donne le degré d'exactitude du calcul.

II. 3. Méthode de pseudo potentiel

Dans le formalisme de DFT, certaines observables à plusieurs corps sont représentées par des observables dans le problème à une particule, Mais il y a un problème dans la manipulation du nombre infini d'électrons sans interaction qui se meuvent dans le potentiel statique d'un nombre infini de noyaux ou d'ions. La fonction d'onde se calcule pour chaque électron parmi un nombre infini dans le système. Ce problème est surmonté en appliquant le théorème de Bloch à la fonction d'onde électronique. Ceci conduit à l'utilisation d'une base d'ondes planes et la technique des points spéciaux dans l'espace réciproque [5].

II. 3. 1. Approximation du cœur gelé

En physique du solide [12], il est connu que les propriétés physico-chimiques dépendent des électrons de valence que ceux du cœur. Les électrons du cœur ne participent pas dans les liaisons chimiques, et ils sont peu affectés par modification de l'environnement atomique. On approxime la configuration de ces électrons du cœur dans le solide à celle d'un atome isolé. Cette considération permet de les regrouper avec le noyau, pour constituer des ions rigides qu'on appelle approximation du cœur gelé [13]. Le traitement des électrons du cœur avec cette approximation est résolu, et l'étude se limite à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons du cœur. Tous les systèmes sont traités de manière similaire, quel que soit le nombre d'électrons des espèces présentes [14].

II.4. Pseudo potentiel

On étudie le système {noyau + électrons} et on calcule :

$$E_{ext}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) dr \quad (\text{III11})$$

où $V_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel coulombien créé par les noyaux nus et Ω est le volume de la cellule. On distingue deux types des électrons, les électrons de cœur ceux des couches les plus proches du noyau, qui sont peu affectés par le potentiel créé par les noyaux environnants et les électrons de valence. Les orbitales de cœur ont une énergie basse, Elles sont localisées près du noyau et peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux

CHAPITRE II MÉTHODE DE PSEUDO POTENTIEL

liaisons chimiques. En outre, elles sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes car elles possèdent de fortes oscillations autour des noyaux. En revanche, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent loin du noyau et déterminent au premier ordre les propriétés physico-chimiques. L'idée introduite par Fermi est la simplification des calculs de la structure électronique par élimination des états de cœur, ce qui influe sur le temps de calcul. Cette approximation est dite des cœurs gelés. L'effet des électrons du cœur est remplacé par un pseudo potentiel effectif. Le système qu'on traite n'est plus le système noyau nu + électrons} mais {(noyau nu + électrons du cœur) + électrons de valence}. Cette approximation consiste à regrouper les électrons du cœur avec leur noyau en un ion du cœur dont les états électroniques restent inchangés.

On cherche donc à remplacer un potentiel électrons noyaux par un potentiel plus faible, qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons du cœur et conduit à une configuration électronique de référence de l'atome isolé aux valeurs propres exactes et à des fonctions propres régulières en accord avec les fonctions d'ondes atomiques au-delà d'un certain rayon choisi appelé rayon de coupure. Ces fonctions propres, appelées pseudo fonctions d'ondes, possèdent les mêmes propriétés de diffusion que les fonctions d'ondes réelles.

Ce pseudo potentiel possède une douceur et une transférabilité. Le terme douceur caractérise le calcul de l'énergie du système avec une petite valeur de l'énergie de coupure E_{cut} . Ce paramètre est petit, le pseudo potentiel est considéré comme doux. La transférabilité du pseudo potentiel est sa capacité à prédire ou à reproduire correctement un grand nombre de propriétés du matériau considéré. Il existe quatre grands types de pseudo potentiels, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients:

- ❖ Le pseudo potentiel à norme conservée introduits par Hamman et al [15].
- ❖ Le pseudo potentiel ultra-doux introduit par Vanderbilt [16].
- ❖ Les pseudos potentiels dual-space Gaussian introduit par Geodecker et al [17, 18].
- ❖ Les pseudos potentiels projetés PAW, acronyme de l'anglais « Projector augmented wave » [19], qui ne conservent pas la norme.

On choisie les pseudos potentiels à norme conservée pour leur simplicité conceptuelle d'utilisation et de mise en œuvre numérique.

II. 5. Construction de pseudo potentiel

Le pseudo potentiel vérifie les propriétés suivantes:

1- Il est additif, le pseudo potentiel total de plusieurs atomes est la somme des pseudos potentiels des atomes individuels.

CHAPITRE II MÉTHODE DE PSEUDO POTENTIEL

2- Il est transférable, l'environnement chimique différent nécessite l'utilisation du même pseudo potentiel.

3- il induit des variations de potentiel faibles que dans le cas d'un potentiel de cœur réel.

4- il est nécessaire d'avoir différents pseudo potentiels pour l'état s, p, d, car le pseudo potentiel dépend du moment angulaire (pseudo potentiel non-local). Ceci est illustré dans la Fig. II 1. Le rayon pour lequel les fonctions et pseudo fonctions d'ondes se rejoignent est désigné par r_c .

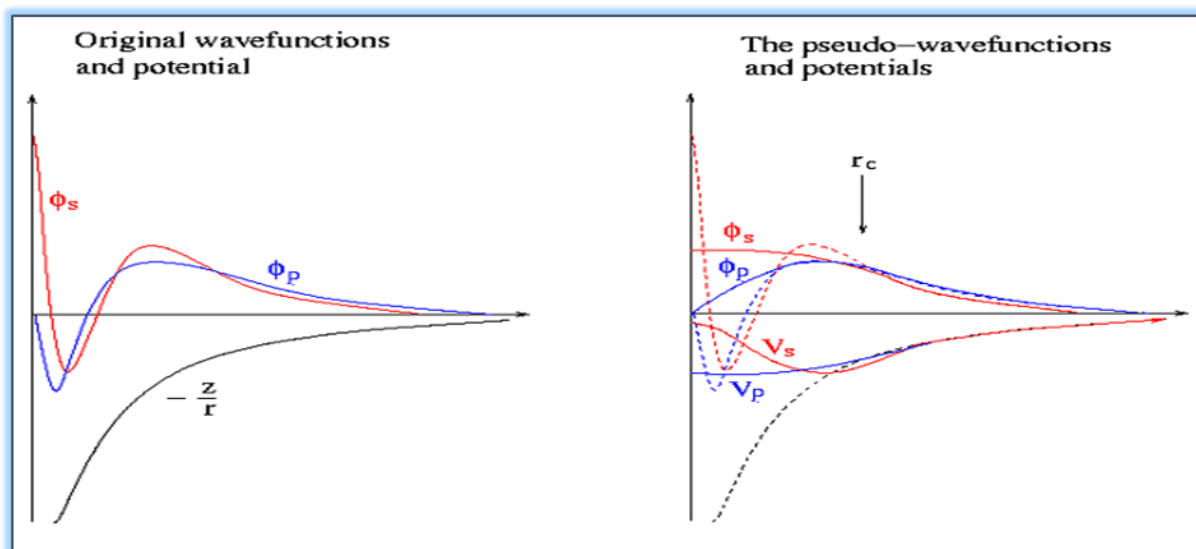


Fig. II 1. Schémas d'un potentiel (à gauche) des fonctions d'ondes de l'état s et p, (à droite) le pseudo potentiel correspond à chaque état et la pseudo fonction d'onde.

II.5.1. Pseudo potentiel à norme conservée

On se place dans un formalisme sans spin. Chaque état propre de l'équation de Schrödinger atomique est défini par trois nombres quantiques (n, l, m) . La fonction d'onde s'écrit : $\phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ (II12)

où $R_{n,l}$ est la partie radiale et $Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques.

Comme l'atome montre une symétrie sphérique, on considère l'équation de Schrödinger radiale de fonction d'onde $R_{n,l}$. La famille des pseudo potentiels à norme conservée respecte les conditions suivantes:

1- Égalité des valeurs propres pseudo (PS : pseudo potentiel) et réelles (AE : tous les électrons) pour une configuration donnée:

CHAPITRE II MÉTHODE DE PSEUDO POTENTIEL

$$\varepsilon_{n,l}^{AE} = \varepsilon_{n,l}^{PS} \quad (\text{II13})$$

2- Les fonctions d'ondes réelles et pseudos fonctions sont égales au-delà du rayon de coupure choisi r_c ,

$r > r_c$, on a :

$$R_{n,l}^{AE}(r) = R_{n,l}^{PS}(r) \quad (\text{II14})$$

3- Les intégrales des densités de charge réelles et pseudo s'accordent pour chaque état de valence (conservation de la norme) :

$$\int_0^{r_c} |R_{n,l}^{AE}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_{n,l}^{PS}(r)|^2 r^2 dr \quad (\text{II15})$$

La Fig. II 2 illustre le tracé d'une pseudo fonction d'onde, par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte [20].

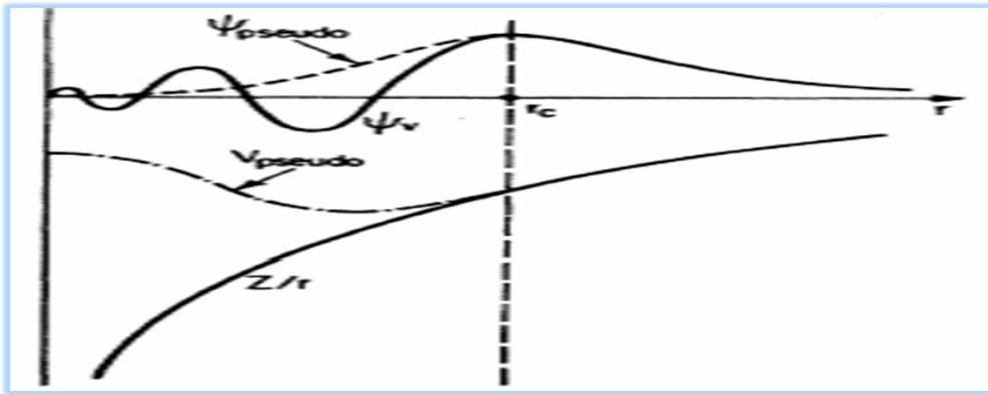


Fig. II.2. Tracé d'un pseudo potentiel et d'une pseudo fonction par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte.

Une fois la pseudo fonction d'onde obtenue, le pseudo potentiel écranté par les électrons de valence $V_{scr,l}^{PS}$ se détermine par inversion de l'équation de Schrödinger radiale:

$$V_{scr,l}^{PS} = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2R_l^{PS}(r)} \left[r R_l^{PS}(r) \right] \quad (\text{II 16})$$

On note que le pseudo potentiel permet d'inverser l'équation de Schrödinger radiale. On obtient alors un pseudo potentiel ionique en enlevant au pseudo potentiel écranté l'écrantage des électrons de valence. Ceci se fait par soustraction du potentiel de Hartree $V_H^{PS}(\vec{r})$ et d'échange - corrélation $V_{xc}^{PS}(\vec{r})$ calculés à partir des pseudos fonctions d'ondes.

On obtient un pseudo potentiel ionique :

$$V_{ion,l}^{PS}(\vec{r}) = V_{scr,l}^{PS}(\vec{r}) - V_H^{PS}(\vec{r}) - V_{xc}^{PS}(\vec{r}) \quad (\text{II17})$$

CHAPITRE II MÉTHODE DE PSEUDO POTENTIEL

Chaque composante du moment angulaire de la fonction d'onde donne un potentiel différent dans la région de cœur. On écrit le pseudo potentiel ionique sous forme d'une partie locale (radiale) et une partie non-locale. On écrit la forme semi-locale du pseudo potentiel comme suit :

$$V_{ion,l}^{PS}(\vec{r}) = V_{ion,local}^{PS}(\vec{r}) + \sum_l V_{nonlocal,l}^{PS}(\vec{r}) \hat{P}_l \quad (\text{II } 18)$$

où $V_{ion,local}^{PS}(\vec{r})$ est le pseudo potentiel local, $V_{nonlocal,l}^{PS} = V_{ion,l}^{PS}(\vec{r}) - V_{ion,local}^{PS}(\vec{r})$ est le pseudo potentiel non local pour la composante de moment angulaire l , et \hat{P}_l est la projection de la seconde composante de l ($\hat{P}_l = |Y_{l,m}\rangle\langle Y_{l,m}|$). Ce pseudo potentiel ionique remplace $V_{ext}(\vec{r})$ dans les équations de Kohn et Sham [21].

II. 6. Transférabilité de pseudo potentiel

Le pseudo potentiel reproduit le calcul de tous les électrons dans l'environnement dans lequel il a été généré. Il faut qu'il ait la meilleure transférabilité. La transférabilité d'un pseudo potentiel dépend de [22] :

- 1- La valeur des rayons de coupure.
- 2- La linéarisation du terme d'échange-corrélation cœur-valence.
- 3- L'approximation cœur-valence sous-adjacente.
- 4- La transformation de la forme semi-locale en une forme séparable du pseudo potentiel

II. 7. Procédure de génération d'un pseudo potentiel atomique

La méthode de génération d'un pseudo potentiel atomique est décrite sur la Fig. II.3. À partir d'un élément choisi (numéro atomique, configuration électronique) et d'une forme donnée de la fonction d'échange et de corrélation, on effectue des calculs avec tous les électrons par une procédure self consistante. On obtient alors les valeurs propres (de tous les électrons AE) de chaque orbitale atomique et on choisie celles que l'on considère comme des orbitales de valence. Pour une forme paramétrée du pseudo potentiel ionique (Troullier Martins) et en gardant la même forme pour la fonctionnelle d'échange-corrélation que dans le calcul AE, on ajuste les paramètres du pseudo potentiel (rayons de coupure). On vérifie par rapport la précision que [22]:

- 1- les pseudos fonctions d'ondes des états de valence sont égales aux fonctions d'onde AE des états de valence au-delà du rayon de coupure.

CHAPITRE II MÉTHODE DE PSEUDO POTENTIEL

2- les pseudos valeurs propres sont égaux aux valeurs propres AE des états de valence choisis. Quand ces deux conditions sont vérifiées, on obtient un pseudo potentiel pour l'élément choisi. Il faut choisir une partie locale et on la teste.

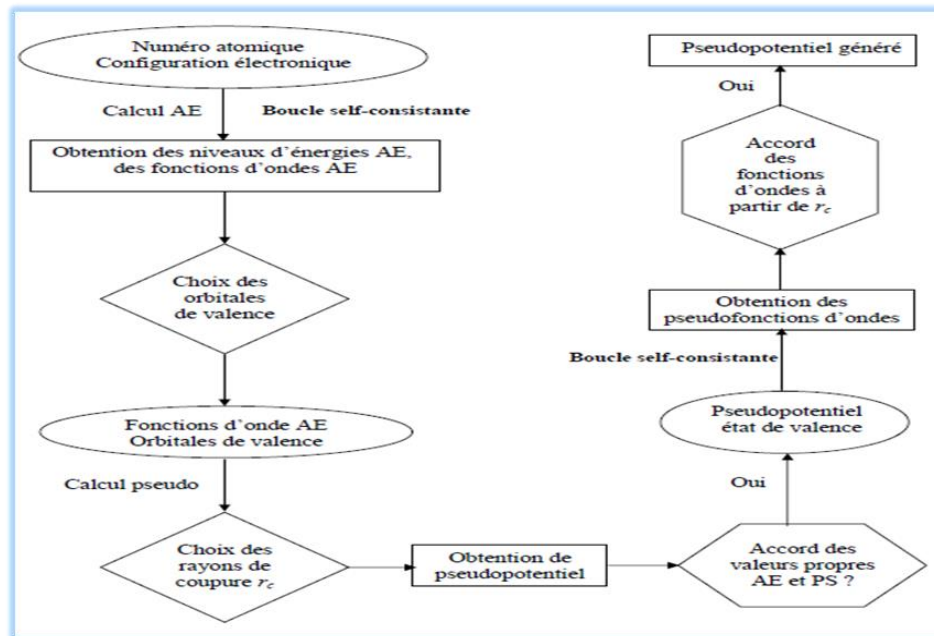


Fig. II3. Méthode de génération d'un pseudo potentiel Troullier-Martins.

II. 8. Pseudo potentiel ultra-soft (Ppus)

Dans ce type, la charge contenue dans la région du cœur est différente de la charge réelle dans cette région. Ce pseudo potentiel formulé par Vanderbilt [23] remplace celui à norme conservée pour les matériaux ayant des orbitales de valence localisées. Le pseudo potentiel ultra soft réduit le nombre d'ondes planes (réduction de l'énergie de coupure) et utilise un rayon de coupure plus grand que celui des pseudos potentiels à norme conservé

II. 9. Avantage de l'utilisation du pseudo potentiel

- 1- Le pseudo potentiel nécessite l'utilisation des ondes planes de base donnée dans la structure électronique car on assouplit le potentiel dans la région du cœur.
- 2- On formule les forces de Hellmann-Feynman et les pressions en utilisant les ondes planes.
- 3- Le calcul de l'énergie totale par atome nécessite cinq chiffres effectifs dans l'approche du pseudo potentiel à cause de l'absence de la contribution du cœur.
- 4- Aucun spectre de bande fantôme n'apparaît dans le calcul de l'énergie avec l'utilisation de concept du pseudo potentiel [22].

CHAPITRE II MÉTHODE DE PSEUDO POTENTIEL

Références

- [1] A. Qteish, A. Mu noz, J. Phys. : Condens. Matter 12,1705 (2000).
- [2] V.I. Smelyansky, J.S. Tse, Phys. Rev B 52,4658 (1995).
- [3] N. Lakshmi, N.M. Rao, R. Venugopal, D.R. Reddy, B.K. Reddy, Mater. Chem. Phys 82,764 (2003).
- [4] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, A.H. Reshak, H. Baltache, M. Rabah, Comput. Mater. Sci 38,29 (2006).
- [5] Ferahtia Samia, thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra (2016).
- [6] F. Bloch, Z. Phys. 59, 208 (1929).
- [7] D. J. Hadi and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 8, p5747 (1973).
- [8] J. D. Joannopoulos and M. L. Cohen, J. Phys. C. 6, 1572 (1973).
- [9] R. A. Evarestov and V. P. Smirnov. Phys. Statuts Solide, 119, 9 (1983).
- [10] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Phys. Rev. B. 8, p5747 (1973).
- [11] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations : Molecular dynamics and Conjugate gradients, Rev. Mod. Phys. 64, 1045(1992).
- [12] C.Herring, phys.rev.57, 1169 (1940).
- [13] U.von Barth, C .D .Gelatt. Phys.Rev. B2222, 21.
- [14] J.Chelikowsky, and M.L Cohen, Phys. Rev B.14, 552 (1976).
- [15] D. R. Hamman, M. Schülter and C. Chiang. Phys. Rev. Lett, 43. 1494 (1979).
- [16] D. Vanderbilt. Phys. Rev. B. 41, 7892 (1990).

CHAPITRE II MÉTHODE DE PSEUDO POTENTIEL

- [17] S. Geodecker, M. Teter and J. Hutter. Phys. Rev. B. 54, 1703 (1996).
- [18] C. Hartwigsen, S. Geodecker and J. Hutter. Phys. Rev. B. 58, 3641 (1998).
- [19] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B. 50 (24), 17953 (1994).
- [20] N. Troullier and J. L. Martins. Phys. Rev. B 43, p1993 (1991).
- [21] G. B. Bachelet, Hamman and M. L. Schluter, Phys. Rev. B 26, p 4199 (1982).
- [22] Chaouche Yassine, Etude des propriétés vibrationnelles des composés Mg₂Si et Mg₂Ge, Université 08 mai 1945, Guelma(2008).
- [23] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudo potentials in a generalized Eigen value formalism, Phys. Rev. B 41, (1990) 789.

CHAPITRE III

La théorie de la fonctionnelle de la densité

III. 1. Introduction

La compréhension des différentes propriétés physiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons en interaction entre eux et avec les ions. Le calcul de ses propriétés à l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. L'équation de Schrödinger devient de ce fait mathématiquement insoluble. Plusieurs approximations ont été faites pour pallier à cette situation délicate. Une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn [1]. La DFT est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides, on l'utilise par conséquent dans cette étude.

III. 2. Equation de Schrödinger

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires, les ions (noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème réside dans le calcul des propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = \Psi E \quad (\text{III } 1)$$

E est l'énergie de l'état fondamental des particules décrit par la fonction d'onde Ψ .

H est l'Hamiltonien exact qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction (répulsion ou attraction) suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H = T_N + T_e + V_{N-N} + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (\text{III } 2)$$

Les termes $T_N, T_e, V_{N-N}, V_{N-e}$ et V_{e-e} sont l'énergie cinétique des électrons, l'énergie cinétique des noyaux, l'énergie potentielle d'interaction répulsive noyau-noyau, l'énergie potentielle d'interaction répulsive électron-électron et l'énergie potentielle d'interaction attractive électron- noyau.

$$T_e = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i^N \Delta_i \quad (\text{III } 3)$$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_k^M \Delta_k \quad (\text{III } 4)$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_K^M \sum_{l \neq k}^M \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (\text{III } 5)$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{III } 6)$$

$$V_{e-N} = - \sum_k^M \sum_{i \neq k}^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{III } 7)$$

e , m et M sont la charge de l'électron, la masse de l'électron et la masse du noyau. \vec{r}_i, \vec{r}_j définissent les positions des électrons (i) et (j). \vec{R}_k, \vec{R}_l définissent les positions des noyaux (k) et (l). Z_k, Z_l sont les nombres atomiques des noyaux (k) et (l).

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (III 1) est possible pour les systèmes hydrogéoïdes. Dans le cas des systèmes poly-électroniques, on fait recours à une approximation dite Born-Oppenheimer.

III. 3. Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)

Cette approximation de Born et Oppenheimer [2] néglige le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et on prend en considération uniquement les électrons dans un réseau rigide périodique de potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux. On définit un nouveau Hamiltonien:

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \quad (\text{III } 8)$$

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} \quad (\text{III } 9)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} \right] \Psi_e = E \Psi_e \quad (\text{III } 10)$$

L'équation (III 10) est celle de N corps dont la résolution rigoureuse n'est pas possible analytiquement sauf dans les cas très simples comme l'atome d'hydrogène. Par conséquent, on introduit une autre approximation dite de Hartree-Fock.

III. 4. Approximation de Hartree

Hartree considère que chaque électron se déplace dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons [3]. L'Hamiltonien s'écrit comme une somme des Hamiltonien qui décrivent le comportement d'un électron.

$$H = \sum_i H_i$$

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \quad (\text{III 11})$$

V_{ext} : est le potentiel du $i^{\text{ème}}$ électron qui représente l'interaction coulombienne de cet électron avec tous les noyaux du système.

V_H : est le potentiel de Hartree qui remplace l'interaction électrostatique électron-électron avec tous les autres électrons.

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{III 12})$$

La densité d'électrons $\rho(\vec{r})$ dans l'équation est donnée par:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N |\Phi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{III 13})$$

La somme est faite sur les N états mono électroniques occupés. La fonction d'onde est le produit de fonctions d'ondes mono électroniques.

$$\Psi_e = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Phi_1(\vec{r}_1) \dots \Phi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{III 14})$$

Dans ce cas, chaque fonctions d'ondes mono électroniques est une solution de l'équation de Schrödinger à une particule qui s'écrit sous la forme:

$$H_i(\vec{r})\Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\vec{r}) \quad (\text{III 15})$$

La résolution de l'équation se fait de manière auto-cohérente. La fonction d'onde donnée par cette équation ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli. Ce principe s'énonce que deux électrons ne peuvent occuper le même état électronique. La fonction d'onde antisymétrique vérifie la condition:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{III 16})$$

III. 5. Approximation de Hartree-Fock

Cette approximation suppose que la fonction d'onde s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [4, 5].

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(\vec{r}_1) \Phi_1(\vec{r}_2) \dots \Phi_1(\vec{r}_N) \\ \Phi_2(\vec{r}_1) \Phi_2(\vec{r}_2) \dots \Phi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots \\ \Phi_N(\vec{r}_1) \Phi_N(\vec{r}_2) \dots \Phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{III } 17)$$

C'est une façon simple de respecter le principe d'exclusion de Pauli. Les équations monoélectroniques de Fock s'écrivent :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \right] \Phi_i(\vec{r}) + \int d\vec{r}' V_X(\vec{r}, \vec{r}') \Phi_i(\vec{r}') = \varepsilon_i \Phi_i(\vec{r}) \quad (\text{III } 18)$$

$$H_i \Phi_i(\vec{r}) + \int d\vec{r}' V_X(\vec{r}, \vec{r}') \Phi_i(\vec{r}') = \varepsilon_i \Phi_i(\vec{r}) \quad (\text{III } 19)$$

$$V_X(\vec{r}, \vec{r}') = -\sum_j \frac{\Phi_j^*(\vec{r}') \Phi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{III } 20)$$

v_x est appelé potentiel d'échange de Fock, découle du principe d'exclusion de Pauli, et empêche deux électrons d'occuper le même état quantique. L'évaluation du potentiel v_x implique une intégration sur la variable supplémentaire r' , ceci complique la solution des équations de Hartree – Fock [6]. Le calcul très lourd du point de vue numérique.

III. 6. Approximation de Thomas-Fermi

La Théorie de la fonctionnelle de la densité est à l'origine du modèle de Thomas-Fermi. Thomas et Fermi [7, 8] expriment l'énergie totale en fonction de la densité. Ils utilisent l'expression locale de l'énergie cinétique et l'énergie d'échange et de corrélation du gaz d'électrons homogène pour construire les mêmes quantités pour le système inhomogène de la façon suivante :

$$E_\alpha = \int \varepsilon_\alpha[\rho(r)] dr \quad (\text{III } 21)$$

où $\varepsilon_\alpha[\rho(r)]$ représente la densité d'énergie pour un gaz homogène d'électrons. Cette méthode repose sur un modèle statistique afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome.

III. 7. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le concept de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que variable dans les calculs. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité

électronique. Cette méthode est un choix de l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides [9].

III. 7. 1. Densité électronique

La probabilité de présence d'un électron dans un élément de volume correspond à la densité électronique. La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité est donnée par [10] :

$$\begin{cases} \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \\ \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \end{cases} \quad (\text{III } 28)$$

III. 7. 2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn.

Théorème 1 : L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité $\rho(r)$ pour un potentiel externe donné V_{ext} .

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{III } 29)$$

Théorème 2 : La fonctionnelle de l'énergie totale d'un système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de l'état fondamental [11].

L'énergie totale E d'un système à N électrons dans son état fondamental en présence d'un potentiel externe $V_{ext}(r)$ s'écrit sous la forme :

$$E_{HK}[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3r \quad (\text{III } 30)$$

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent un cadre théorique qui permet la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale [12].

III. 7. 3. Approche de Kohn et Sham

Kohn et Sham [13, 14] proposent une approche pour déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant les méthodes à particules indépendantes. L'énergie fonctionnelle est donnée par :

$$E_{KS}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3r \quad (\text{III } 31)$$

$E_{KS}[\rho(r)]$ est une fonctionnelle d'échange-corrélation, $T_e[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique du système de N électrons sans interaction dans un potentiel effectif, et $E_H[\rho(r)]$ est l'énergie de Hartree ou l'énergie d'interaction de coulomb.

$$E_{KS}[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)d^3r \quad (\text{III 32})$$

$F[\rho(r)]$ est la fonctionnelle de Kohn et Sham.

L'approche de Kohn et Sham remplace le système de N électrons en interaction par un système de N électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe. La densité électronique de l'état fondamental d'un système de particules en interaction peut être calculée comme la densité électronique de l'état fondamental d'un système auxiliaire sans interaction.

L'intérêt de la reformulation introduite par Kohn et Sham est que l'on définit un Hamiltonien mono électronique et les équations de Kohn-Sham mono électroniques sont résolues analytiquement, sa fonction d'onde de l'état fondamental Ψ^{KS} s'écrit exactement par une fonction d'onde donnée par un déterminant de Slater des orbitales mono électroniques $\Phi_i(r)$ qui sont appelées orbitales de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{eff}(r) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (\text{III 33})$$

i représente le niveau de l'état d'énergie du système, ε_i est l'énergie correspondante à l'orbitale de Kohn-Sham $\Phi_i(r)$. Le potentiel de KS est donné par:

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{III 34})$$

$V_{ext}(r)$ est le potentiel externe créé par les noyaux, $V_H(r)$ exprime l'interaction coulombienne classique entre paire d'électrons (potentiel de Hartree), et $V_{xc}(r)$ est le potentiel d'échange-corrélation. La densité du système est déterminée par:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(r)|^2 \quad (\text{III 35})$$

Le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(r)$ est défini comme la dérivée de $E_{xc}[\rho(r)]$ en fonction de la densité électronique :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{III 36})$$

Les équations de Kohn-Sham permettent de calculer le potentiel de KS, qui dépend de la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation qui est complexe à définir. Il est nécessaire d'approximer cette énergie. Deux types d'approximations existent, l'approximation de la densité locale LDA et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

a. Approximation de la densité locale (LDA)

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), la densité électronique est traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons homogène, dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{III } 37)$$

$\epsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)]$ est la densité d'énergie d'échange et de corrélation (énergie/particule) d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(r)$. Le potentiel d'échange-corrélation est donné par:

$$V_{xc}(r) = \epsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{d \epsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)]}{d\rho(r)} \quad (\text{III } 38)$$

La densité d'énergie $\epsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)]$ est donnée par différentes formes, on cite celle de Kohn et Sham [13], de Wigner [15], de Perdew et Zunger [16], de Hedin et Lundqvist [17], et de Perdew et Wang [18].

b. Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA) est une amélioration de la LDA car elle tient compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Dans l'approximation de la GGA, l'énergie d'échange et de corrélation est une fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) f_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (\text{III } 39)$$

$f_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$ est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité. Cette énergie est défini par Perdew et Wang [18], Perdew, Burke et Ernzerhof [19], et ainsi que Perdew et Wang [20].

III. 7. 4. La résolution des équations de Kohn et Sham

L'idée de base introduite par Kohn et Sham est d'utiliser une base pour les fonctions d'onde que l'on considère comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham). L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons est inconnue, Walter Kohn et Lu Sham remplacent le système d'électrons en interaction, par un problème d'électrons

indépendants évoluant dans un potentiel externe. L'approche de Kohn et Sham permet d'aboutir à un ensemble d'équations de Schrödinger mono électroniques connues sous le nom d'équations de Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (\text{III } 40)$$

$V_{ext}(r)$ est le potentiel externe décrivant l'interaction électrons-noyaux, $V_H[\rho(r)]$ exprime l'interaction Coulombienne classique entre paire d'électrons (potentiel de Hartree), et $V_{xc}[\rho(r)]$ est le potentiel d'échange-corrélation. Les différents types de méthodes de calculs et des approximations dans le cadre de la DFT pour les différents termes de l'équation (III 40), l'énergie cinétique, le potentiel externe, le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation, ainsi que la base de projection $\Phi_i(r)$, sont regroupés dans la Fig. III 1.

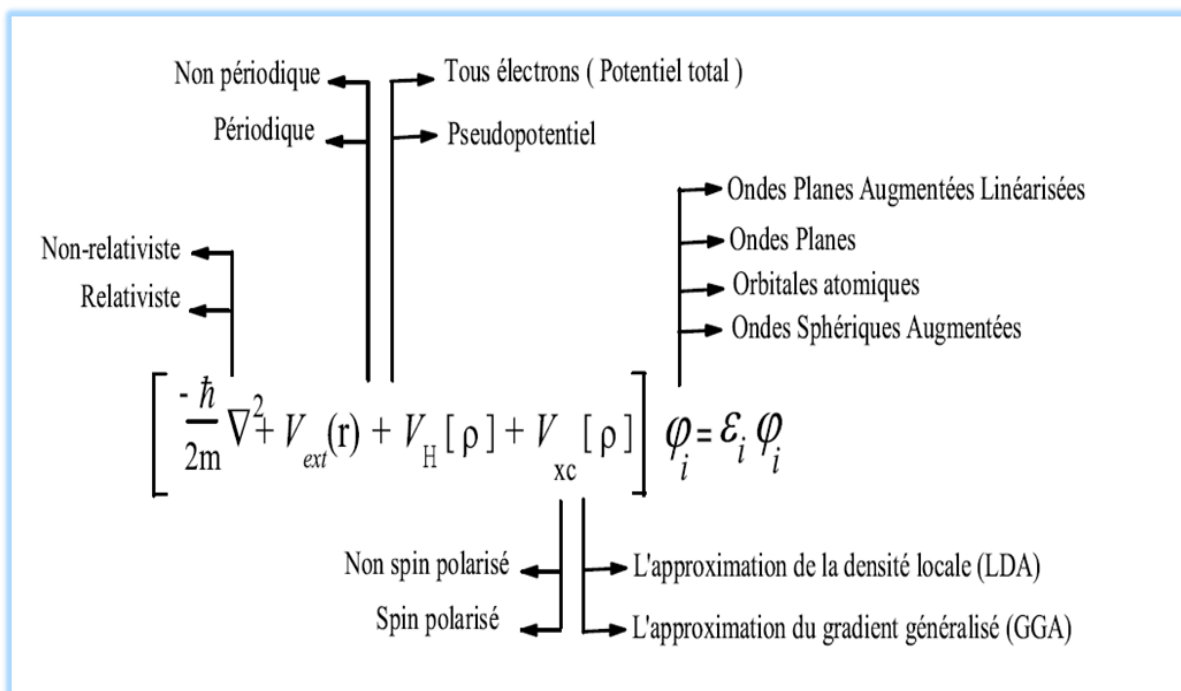


Fig. III1. Théorie de la fonctionnelle de la densité.

III. 7. 5. Schéma de calcul auto-cohérent

Les équations de Kohn et Sham permettent l'étude d'un système à plusieurs électrons, Où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif crée par tous les autres.

$$H\Phi_i(r) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (\text{III } 41)$$

Les équations de Kohn et Sham sont résolues d'une façon auto-cohérente. La résolution de ces équations consiste à déterminer les orbitales $\Phi_i(r)$, puis on trouve la nouvelle densité électronique et le nouveau potentiel effectif, on calcule en boucle les valeurs de la densité, de potentiel et des orbitales d'ondes.

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \rho_{nouv}^{i+1} \quad (\text{III } 42)$$

i : représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α : un paramètre de mixage.

Le procédé est répété jusqu'à où ces différentes valeurs se fixent.

Après la résolution des équations de Kohn et Sham, l'énergie totale du système dans un état fondamental est donnée par :

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^{Ne} \varepsilon_i - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' d^3r + E_{xc}[\rho(r)] - \int \rho(r) \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial p(r)} d^3r \quad (\text{III } 43)$$

Pour déterminer les états propres et les fonctions propres, on résolve l'équation de Kohn et Sham par un calcul auto-cohérent. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent,

On représente le cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans la Fig. III 2.

1. Commencer par une densité d'essai pour la première itération
2. Calculer la densité et du potentiel d'échange corrélation pour un point.
3. Résoudre l'équation de Kohn-Sham
4. Calculer la nouvelle densité.
5. Vérifier le critère de convergence (en comparant l'ancienne et la nouvelle densité).
6. Calculer les différents grandeurs physiques (Energie, forces, ...), Fin de calcul.

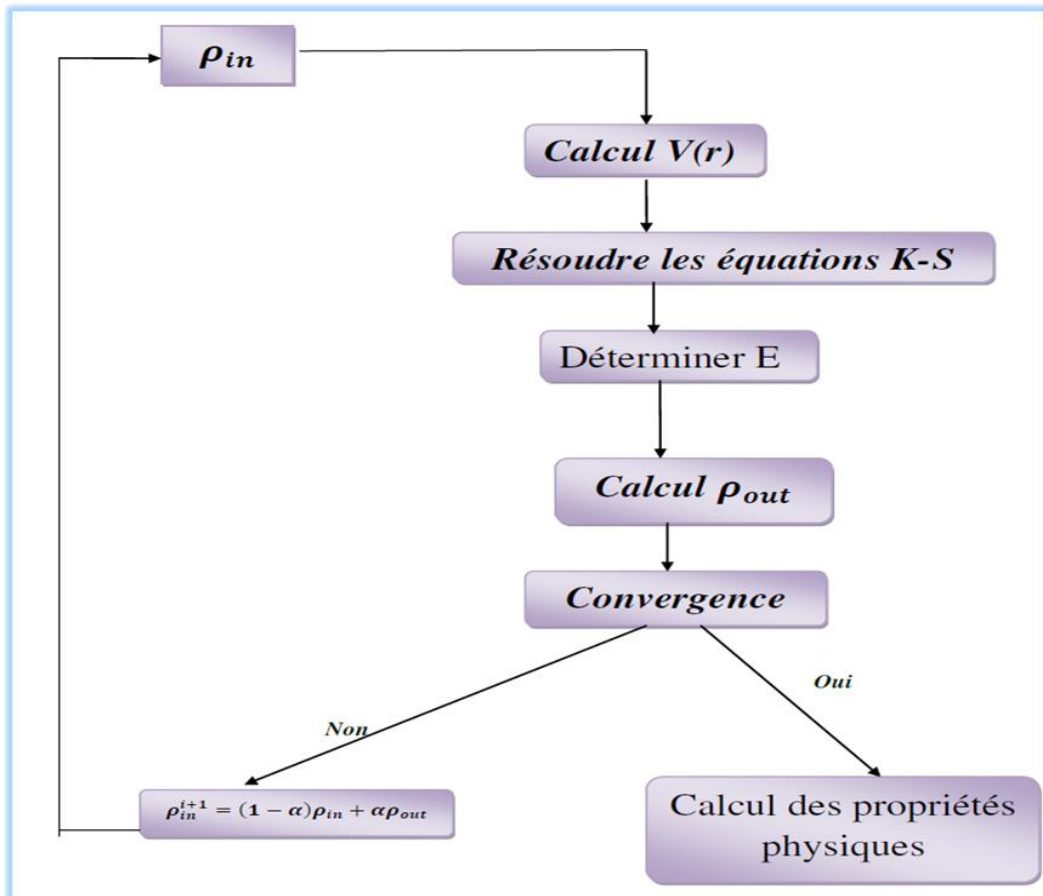


Fig. III 2. Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Références

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn : Phys. Rev. B 136. 864 (1969).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, ann. Phys.87. 457 (1927).
- [3] D.Vogel, P.Krueger, and J. Pollmann, Phys.Rev.B55, 12 836(1997).
- [4] Kiréev, P., La physique des semi-conducteurs. 2e édition, édition Mir, 1975, Moscou.
- [5] Fock,V, Näherungs method Zur Lösung des quanten mechanischen Mehrkörperproblems. Zeitschrift für Physik, 1930. 61(1-2) : p. 126-148.
- [6] Slater, J.C., Wave functions in a periodic potential. Physical review, 1937. 51(10): p. 846.
- [7] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc., 23:542 (1928).
- [8] E. Fermi, Z. Phys. 48: 73 (1928).
- [9] Berarma, K., Nouveaux matériaux de type I2-II-IV-VI4 : investigation théorique des propriétés physico-chimiques, 2017, Université de m'sila.
- [10] F. Bloch, Z. Physik 52 (1928) 555-600.
- [11] Fakhim Lamrani, A., Modélisation et Simulation par la DFT des Propriétés Magnétiques et Structures Electroniques des Oxydes Magnétiques Dilués. 2015.
- [12] ZENASNI, H., ETUDE THEORIQUE DES PROPRIETES MAGNETIQUES, ELECTRONIQUES ET STRUCTURALES DES ALLIAGES HEUSLER.
- [13] W. Kohn, and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A 1133 (1965).
- [14] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71, 5, 1253 (1999).
- [15] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [16] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [17] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [18] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [19] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [20] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys.Rev. B. 33, 8800 (1986).

CHAPITRE IV

Propriétés élastiques

IV. Propriétés élastiques

IV.1. Introduction

La théorie d'élasticité traite le comportement des substances qui ont la propriété de rendre leurs dimensions et leurs formes lorsque les forces qui produisent les déformations sont supprimées.

Dans les matériaux cristallins la déformation est associée à de légères variations de distances interatomiques, mais elle entraîne des variations importantes sur l'énergie interne du système. Dans ce chapitre on va présenter quelques notions de base de la théorie d'élasticité [1].

IV.2. Tenseur

La définition d'une grandeur physique doit être à la fois précise et générale. L'énoncé des lois physiques est vivement facilité par l'emploi des méthodes tensorielles.

Dans le cas le plus simple on trouve le scalaire qui est un tenseur d'ordre zéro, défini par un seul nombre (masse, charge), insensible au changement du repère. Le vecteur est un tenseur d'ordre 1, définie par les valeurs de ses d composantes dans un espace de dimension d . En générale un tenseur d'ordre n est défini par la valeur de ses d^n composantes fonctions des coordonnées du point x , dans un espace de dimension d . Pour notre cas l'espace géométrique est à trois dimensions ; un tenseur d'ordre 2 comporte 9 composantes, tandis qu'un tenseur d'ordre 4 comporte 81 composantes [2]

IV.3. La contrainte

Elle caractérise l'état de sollicitation mécanique en tout point du matériau. La contrainte est définie par la force qui s'exerce sur une surface d'un matériau solide [1]

$$\sigma = \frac{f}{s}$$

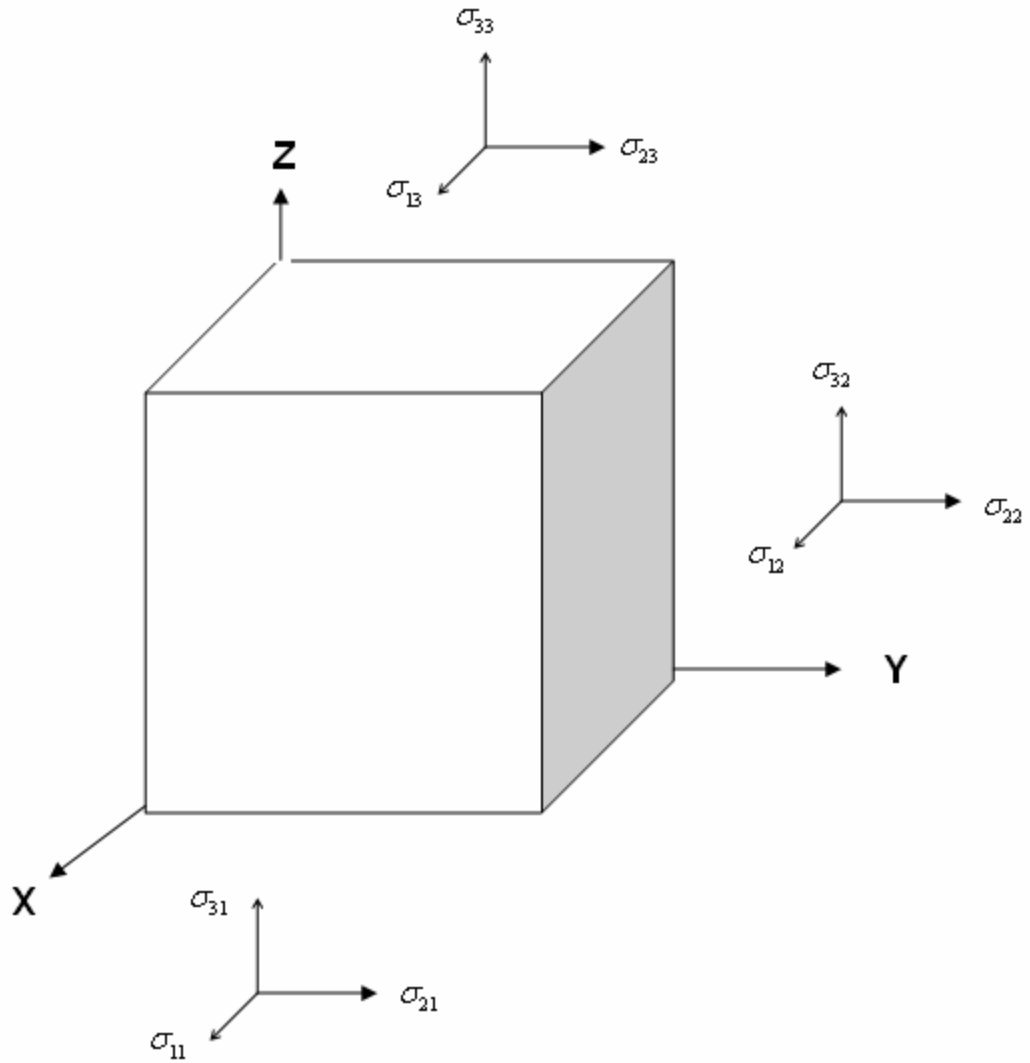


Figure (IV.1): *Les contraintes exercées sur un cube.*

La force est écrite en fonction des axes du système, puis il est divisé selon la face où elle est exercée. Il résulte 9 composantes qui constituent le tenseur de contrainte [1] :

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.1})$$

σ_{ij} est un tenseur d'ordre 2 de 3^2 composantes. L'indice i représente la direction de la force exercée, tandis que l'indice j représente la face normale à la force. Par exemple σ_{12} est la contrainte définie par la force exercée selon la direction \vec{i} sur la face normale à \vec{j} . Le tenseur de contrainte peut être simplifié en introduisant la condition de l'équilibre statique du solide déformé [1], il est possible de montrer que le tenseur est symétrique. Le tenseur de contrainte est caractérisé par six composantes indépendantes défini par

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.2})$$

IV.4. La déformation

Sous l'action de force appliquée, les corps solides se déforment. Ils changent de forme et de volume. Les déformations d'un objet sont mesurées généralement à partir d'une position initiale, qui est la position du repos de l'objet dans laquelle aucune force n'est appliquée à l'objet. Les déformations caractérisent le changement de forme local en tout point du matériau. [1,3] :

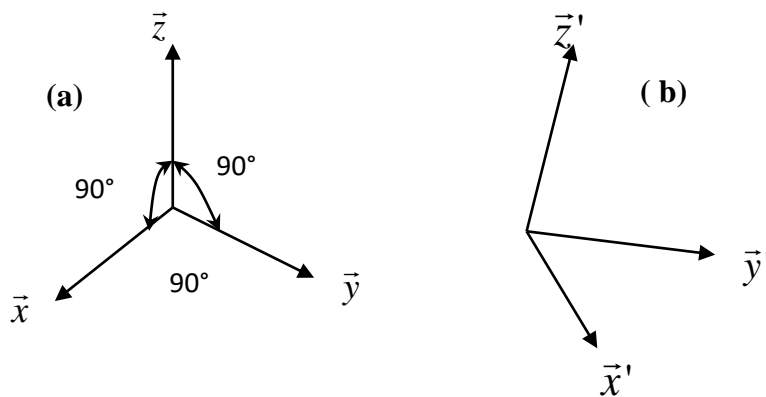


Figure (IV.2) :Axe de coordonnées

(a) repère initiale non déformé, (b) repère final déformé

Définissant trois vecteurs orthogonaux \vec{x}, \vec{y} et \vec{z} de longueur unité. Au cours de l'application d'une contrainte ces axes se déplacent à une nouvelle position \vec{x}', \vec{y}' et \vec{z}' . Les nouveaux axes peuvent être exprimés en fonction des anciens [2] par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{x}' = (\mathbf{1} + \mathbf{e}_{xx}) \vec{x} + \mathbf{e}_{xy} \vec{y} + \mathbf{e}_{xz} \vec{z} \\ \vec{y}' = \mathbf{e}_{yx} \vec{x} + (\mathbf{1} + \mathbf{e}_{yy}) \vec{y} + \mathbf{e}_{yz} \vec{z} \\ \vec{z}' = \mathbf{e}_{zx} \vec{x} + \mathbf{e}_{zy} \vec{y} + (\mathbf{1} + \mathbf{e}_{zz}) \vec{z} \end{array} \right. \quad (\text{IV. 3})$$

$e_{\alpha\beta}$ avec $\alpha, \beta = x, y, z$ définissent la déformation.

On un point qui occupe la position $\vec{r} = \mathbf{x} \vec{x} + \mathbf{y} \vec{y} + \mathbf{z} \vec{z}$, après la déformation, ce point occupe une nouvelle position $\vec{r}' = \mathbf{x}' \vec{x}' + \mathbf{y}' \vec{y}' + \mathbf{z}' \vec{z}'$, on défini le déplacement par [2]

$$\begin{aligned} \vec{R} &= \vec{r}' - \vec{r} = \mathbf{x}(\vec{x}' - \vec{x}) + \mathbf{y}(\vec{y}' - \vec{y}) + \mathbf{z}(\vec{z}' - \vec{z}) \\ &= (\mathbf{x}\mathbf{e}_{xx} + \mathbf{y}\mathbf{e}_{yx} + \mathbf{z}\mathbf{e}_{zx}) \vec{x} + (\mathbf{x}\mathbf{e}_{xy} + \mathbf{y}\mathbf{e}_{yy} + \mathbf{z}\mathbf{e}_{zy}) \vec{y} + (\mathbf{x}\mathbf{e}_{xz} + \mathbf{y}\mathbf{e}_{yz} + \mathbf{z}\mathbf{e}_{zz}) \vec{z} \end{aligned} \quad (\text{IV. 4})$$

D'une forme implicite, on écrit :

$$\vec{R}(\mathbf{r}) = \mathbf{U}(\mathbf{r}) \vec{x} + \mathbf{V}(\mathbf{r}) \vec{y} + \mathbf{W}(\mathbf{r}) \vec{z} \quad (\text{IV.5})$$

Le développement de Taylor de $R(\mathbf{r})$ pour les déformations non uniformes donne :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{e}_{xx} = \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial \mathbf{x}} \\ \mathbf{e}_{yx} = \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial \mathbf{y}} \end{array} \right. \quad (\text{IV. 6})$$

Les coefficients $e_{\alpha\beta}$ définissent la déformation.

➤ Les coefficients $\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}$ et ε_{zz} représente des allongements relatifs de \vec{x}, \vec{y} et \vec{z} respectivement.

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_{xx} = \mathbf{e}_{xx} = \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial \mathbf{x}} \\ \varepsilon_{yy} = \mathbf{e}_{yy} = \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial \mathbf{y}} \\ \varepsilon_{zz} = \mathbf{e}_{zz} = \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial \mathbf{z}} \end{array} \right. \quad (\text{IV. 7})$$

➤ Les coefficients ε_{ij} ($i \neq j$) représente des changements relatifs des angles entre les axes.

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_{yx} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} \right) = \frac{1}{2} (\mathbf{e}_{xy} + \mathbf{e}_{yx}) \\ \varepsilon_{zy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial V}{\partial z} + \frac{\partial W}{\partial y} \right) = \frac{1}{2} (\mathbf{e}_{yz} + \mathbf{e}_{zy}) \\ \varepsilon_{xz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U}{\partial z} + \frac{\partial W}{\partial x} \right) = \frac{1}{2} (\mathbf{e}_{xz} + \mathbf{e}_{zx}) \end{array} \right. \quad (\text{IV. 8})$$

Le tenseur de déformation est symétrique donc :

$$\left(\begin{array}{ccc} \mathbf{e}_{xx} & \frac{1}{2} (\mathbf{e}_{xy} + \mathbf{e}_{yx}) & \frac{1}{2} (\mathbf{e}_{xz} + \mathbf{e}_{zx}) \\ \frac{1}{2} (\mathbf{e}_{xy} + \mathbf{e}_{yx}) & \mathbf{e}_{yy} & \frac{1}{2} (\mathbf{e}_{yz} + \mathbf{e}_{zy}) \\ \frac{1}{2} (\mathbf{e}_{xz} + \mathbf{e}_{zx}) & \frac{1}{2} (\mathbf{e}_{yz} + \mathbf{e}_{zy}) & \mathbf{e}_{zz} \end{array} \right) \quad (\text{IV. 9})$$

De ce fait, la déformation est définie par un tenseur d'ordre 2 contenant 3^2 composantes qui se réduisent à 6 composantes indépendantes [2].

La loi de Hooke

Le comportement élastique linéaire liant la contrainte σ_{ij} et la déformation ε_{ij} est défini par la loi de Hooke [3], les deux tenseurs (contrainte- déformation) sont liés par une relation linéaire dans laquelle chaque composante de la contrainte est liée à toutes les déformations :

$$\sigma_{11} = C_{1111} \varepsilon_{11} + C_{1112} \varepsilon_{12} + C_{1113} \varepsilon_{13} + C_{1121} \varepsilon_{21} + C_{1122} \varepsilon_{22} + C_{1123} \varepsilon_{23} + C_{1131} \varepsilon_{31} + C_{1132} \varepsilon_{32} + C_{1133} \varepsilon_{33}$$

(IV.10)

Afin d'arriver à décrire notre système déformé, il est nécessaire d'écrire pour les 9composantes de la contrainte une équation de type (IV-10). Finalement, on construit un tenseur de module d'élasticité C_{ijkl} d'ordre 4 qui contient 81 composantes. Le tenseur C_{ijkl} est construit à partir des deux tenseurs d'ordre 2 (contraint et déformation) qui contiennent 6 composantes indépendantes, donc le tenseur C_{ijkl} peut être décrit par 36 (6x6) composantes indépendantes [4].A ce stade il est fortement recommandé de passer à une nouvelle notation (notation de Voigt) [4] pour simplifier les tenseurs :

ij ou kl	11	22	33	23	13	12
	1	2	3	4	5	6

➤ Pour les contraintes :

$$\sigma_{11} = \sigma_1, \sigma_{22} = \sigma_2, \sigma_{33} = \sigma_3, \sigma_{23} = \sigma_4, \sigma_{13} = \sigma_5, \sigma_{12} = \sigma_6 \quad (\text{IV.11})$$

➤ Pour les déformations :

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_1, \varepsilon_{22} = \varepsilon_2, \varepsilon_{33} = \varepsilon_3, \varepsilon_{23} = \varepsilon_4, \varepsilon_{13} = \varepsilon_5, \varepsilon_{12} = \varepsilon_6 \quad (\text{IV.12})$$

Les 9 équations de la forme (III.12) se simplifient à :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_1 = C_{11}\varepsilon_1 + C_{12}\varepsilon_2 + C_{13}\varepsilon_3 + C_{14}\varepsilon_4 + C_{15}\varepsilon_5 + C_{16}\varepsilon_6 \\ \sigma_2 = C_{21}\varepsilon_1 + C_{22}\varepsilon_2 + C_{23}\varepsilon_3 + C_{24}\varepsilon_4 + C_{25}\varepsilon_5 + C_{26}\varepsilon_6 \\ \sigma_3 = C_{31}\varepsilon_1 + C_{32}\varepsilon_2 + C_{33}\varepsilon_3 + C_{34}\varepsilon_4 + C_{35}\varepsilon_5 + C_{36}\varepsilon_6 \\ \sigma_4 = C_{41}\varepsilon_1 + C_{42}\varepsilon_2 + C_{43}\varepsilon_3 + C_{44}\varepsilon_4 + C_{45}\varepsilon_5 + C_{46}\varepsilon_6 \\ \sigma_5 = C_{51}\varepsilon_1 + C_{52}\varepsilon_2 + C_{53}\varepsilon_3 + C_{54}\varepsilon_4 + C_{55}\varepsilon_5 + C_{56}\varepsilon_6 \\ \sigma_6 = C_{61}\varepsilon_1 + C_{62}\varepsilon_2 + C_{63}\varepsilon_3 + C_{64}\varepsilon_4 + C_{65}\varepsilon_5 + C_{66}\varepsilon_6 \end{array} \right. \quad (\text{IV.13})$$

La loi de Hooke est écrite sous la forme explicite suivante :

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (\text{IV.14})$$

(1)

(2)

(3)

(1) Contrainte (2) module d'élasticité (3) Déformation

Ou bien sous la forme implicite

$$\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_j$$

C_{ij} Tenseur des modules élastiques.

Méthode de calcul des modules élastiques:

Dans le système cubique, on a affaire à déterminer trois constantes indépendantes non nuls : C_{11} , C_{12} et C_{44} . Pour le calcul de ces constantes, on a utilisé la méthode développée par NILSON et MARTIN [4].

L'application d'une déformation ε_1 (en utilisant la notation de VOIGT) le long de la direction [100] multiplie les dimensions de la maille dans la direction x par $(1 + \varepsilon_1)$ et elle maintien constantes les dimensions suivant la direction y et la direction z.

Pour des petites déformations, l'approximation harmonique définit les relations suivantes :

$$C_{11} = \sigma_1 / \varepsilon_1 \quad (\text{IV-15})$$

$$C_{12} = \sigma_2 / \varepsilon_1 \quad (\text{IV-16})$$

Où σ , ε représentent respectivement la contrainte et la déformation.

Le calcul de la constante élastique C_{44} est beaucoup plus compliqué que celui de C_{11} et C_{12} .

La relation qui relie la contrainte à la déformation dans ce cas est donnée par:

$$\sigma_4 = \left[C_{44}^0 - \Omega^{-1} \Phi \left(\xi a_0 / 4 \right)^2 \right] \varepsilon_4 = C_{44} \varepsilon_4 \quad (\text{IV.17})$$

Où :

C_{44}^0 la constante élastique C_{44} en absence de déplacement interne.

Ω volume de la maille $\Omega = a_0^3$

ξ paramètre de déformation interne de Kleinman

La constante de force Φ est égale à $\mu \omega_\Gamma^2$, où μ est la masse réduite des deux atomes et ω_Γ est la fréquence du phonon optique transversal au points Γ .

Maintenant, deux calculs indépendants suffisent pour déterminer C_{44}, ξ :

1. Avec une déformation nulle ($\varepsilon_4 = 0$) et un petit déplacement relative, $u = u^{(1)}$,

la force résultante $F^{(1)}$ sur les atomes détermine la constante de force :

$$\Phi = \frac{F^{(1)}}{u^{(1)}} \quad (\text{IV.18})$$

D'autre part, la contrainte issue de ce déplacement $\sigma_4^{(1)}$ donnée par la relation permet de déterminer ξ :

$$\xi = \frac{4\Omega/a}{F^{(1)}} \sigma_4^{(1)} \quad (\text{IV.19})$$

2. Maintenant, avec une petite déformation $\varepsilon_4^{(2)}$ et un déplacement interne d'atome nul ($u = 0$), la contrainte $\sigma_4^{(2)}$ permet de déterminer C_{44}^0

$$C_{44}^0 = \frac{\sigma_4^{(2)}}{\varepsilon_4^{(2)}} \quad (\text{IV.20})$$

La force $F^{(2)}$ résultante de l'application de déformation $\varepsilon_4^{(2)}$ et la valeur de la constante de

force trouvée dans le premier calcul, $\Phi = \frac{F^{(1)}}{u^{(1)}}$, déterminent la valeur ξ dans lequel on

n'a besoin que de connaître les valeurs des deux forces:

$$\xi = \frac{4u^{(1)}F^{(2)}}{a\varepsilon_4^{(2)}F^{(1)}} \quad (\text{IV.21})$$

Finalement, après avoir déterminé les valeurs de C_{44}^0 , ξ et Φ , la constante élastique C_{44} est obtenue à partir la relation (III-21).

Références

- [1] C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide. Dunod.(1972).
- [2] D. J.Green, An introduction to the mechanical properties of ceramics. Cambridge university press.(1998).
- [3] J. F. Nye, Propriétés physiques des cristaux. Dunod.(1961)
- [4] Lebgaa Noudjoud, mémoire de Magister, Institut de Physique de L'Université Ferhat Abbas–SETIF.

CHAPITRE V

Résultats et discussions

V. 1. Introduction

Dans ce chapitre, on discute les résultats des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés $BaIrO_3$ et $BaPbO_3$ dans la structure pérovskite en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la méthode de pseudo-potential dans l'approximation du gradient généralisée (GGA). Les calculs ont été réalisés par le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energie Package) avec un potentiel d'échange et de corrélation traité dans l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Le choix des composés $BaIrO_3$ et $BaPbO_3$ a été basé sur le fait que ces matériaux ont des applications comme absorbeurs dans les cellules photovoltaïques.

V. 2. Propriétés structurales de $BaIrO_3$ et $BaPbO_3$

L'étude des propriétés structurales qui consiste à déterminer le paramètre de maille à l'équilibre a_0 , le module de compression B_0 à pression nulle et la dérivée du module de compression par rapport à la pression B' . leur détermination nous donne plus d'informations sur les propriétés du matériau à étudier, et ceci avant d'accéder aux autres propriétés physiques (élastiques et électroniques).

V. 3. Détails des calculs

Les propriétés structurales et électroniques des composés $BaIrO_3$ et $BaPbO_3$ dans La structure pérovskite ont été déterminé par la méthode de pseudo potentiel avec ondes planes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) où l'énergie d'échange-corrélation est traité avec l'approximation gradient généralisée (GGA) [1] .

V. 3. 1. Paramètres d'entrée

Les données d'entrées dans un calcul sont indispensables dans l'utilisation d'un code tel que le CASTEP. On cite parmi ces données:

- 1- Les éléments dans le matériau.
- 2- Le système cristallin du réseau de bravais.
- 3- La constante de la maille ($a = b = c, \alpha = \beta = \gamma$).

4- Les positions atomiques. Ba $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, Ir $(0,0,0)$, Pb $(0, 0,0)$, O $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. On regroupe ces paramètres d'entrée dans le tableau V. 1. On schématise sur la Fig. V. 1 la structure cristalline et les positions atomiques des éléments présents dans les composés BaIrO_3 et BaPbO_3 .

Tableau V. 1. Constante de la maille, angles, groupe d'espace, nombre atomique, la distribution électronique des composés BaIrO_3 et BaPbO_3 .

Composé	Constante de la maille	Angles	Groupe d'espace	Nombre atomique	la distribution électronique
BaIrO_3	$A = 4.1 \text{ \AA}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	221 PM-3M	Ba :56 Ir :77 O : 8	[Ba] : $6S^2$ [Ir] : $4f^{14}5d^76S^2$ [O] : $2s^22p^4$
BaPbO_3	$a=4.26\text{\AA}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	221 PM-3M	Ba :56 Pb: 82 O : 8	[Ba] : $6S^2$ [Pb] : $4f^{14}5d^{10}6S^26p^2$ [O] : $2s^22p^4$

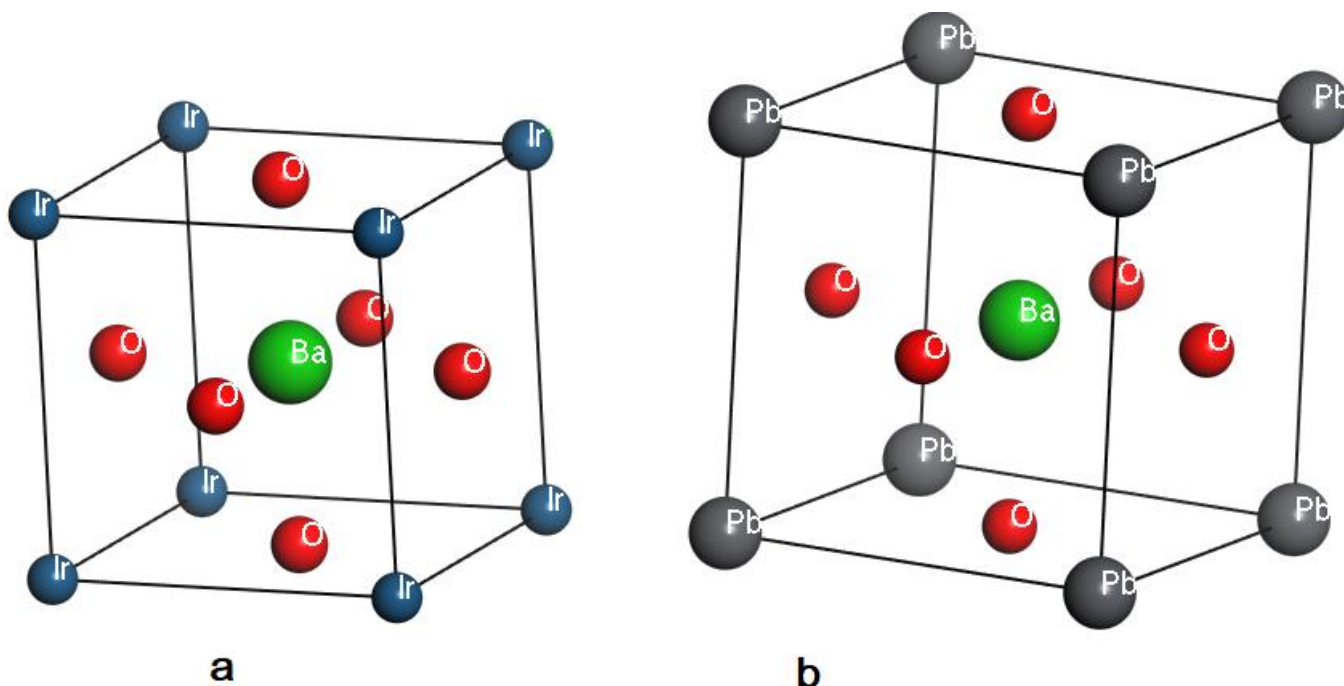


Fig. V1. Structure cristalline et positions atomiques des éléments présents dans les composés binaires (b) BaPbO_3 et (a) BaIrO_3 .

Le calcul des propriétés structurales, électroniques nécessite la réalisation de l'optimisation avec les paramètres de convergence tels que l'énergie de coupure E_{cut} et l'échantillonnage de la zone de Brillouin k point.

V. 3. 1. 1. Convergence

Les tests de convergence sont réalisés en variant les deux paramètres essentiels tels que l'énergie de coupure E_{cut} et le nombre de points k .

V. 3. 1. 2. Energie de coupure

L'énergie de coupure joue un rôle très important pour obtenir une bonne convergence. Ce paramètre fixe la taille de la base d'ondes planes utilisée dans les calculs. Le choix de ce paramètre est déterminant dans la computation.

V.3.1.3. Nombre de points k

Le nombre de points k , réside dans l'intégration à travers toute la zone de Brillouin. On note que l'énergie totale est calculée avec une précision de 10^{-6} eV. Ceci traduit que l'itération self-consistance est arrêtée quand les six derniers chiffres de l'énergie totale sont stabilisés.

V. 3. 1. 4. Convergence des alliages BaIrO₃ et BaPbO₃

La Fig. V 2 représente l'évolution de l'énergie totale en fonction du volume de la maille cristalline pour les composés binaires BaIrO₃ et BaPbO₃ respectivement à une valeur fixe de l'énergie critique $E_{cut} = 550$ eV. On observe cinq courbes qui correspondent à cinq valeurs distinctes du nombre de points k.

$$K = (2.2.2), (3.3.3), (4.4.4), (5.5.5) \text{ et } (6.6.6)$$

On constate que les graphes dont le nombre de points k est (3.3.3), (4.4.4), (5.5.5) et (6.6.6) sont pratiquement confondus, alors que la courbe obtenue avec un nombre de points $K = (2.2.2)$ s'écarte nettement des autres. Ceci traduit qu'à partir d'un nombre de points $K = (3.3.3)$ on aura les mêmes valeurs d'énergie pour un même volume de la maille. Par conséquent, le nombre de points $K = (3.3.3)$ est suffisant pour obtenir une bonne convergence de l'énergie totale dans ces deux composés.

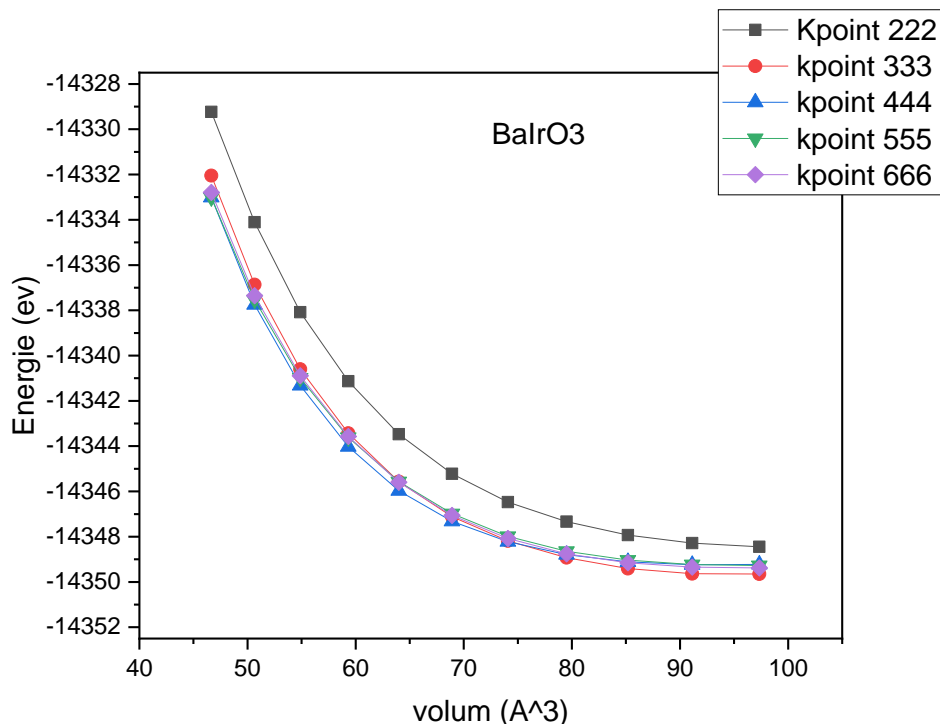


Fig. V2. Evolution de l'énergie totale en fonction du volume de la maille cristalline.

La **Fig. V 3** représente les courbes d'énergie totale en fonction du volume de la maille cristalline pour une valeur fixe du nombre de points $K=(4.4.4)$ et différentes valeurs de l'énergie critique $E_{cut} = 200, 300, 350, 400, 450, 500, 550,$ et 600 eV. On signale que les courbes d'énergie totale se confondent à partir de la valeur de l'énergie critique $E_{cut} = 550$ eV. Ceci traduit que l'énergie totale n'est plus affectée avec l'augmentation de l'énergie critique. Par conséquent, l'énergie critique $E_{cut} = 550$ eV est suffisante pour obtenir une bonne convergence de l'énergie totale des composés $BaPbO_3$ et $BaIrO_3$.

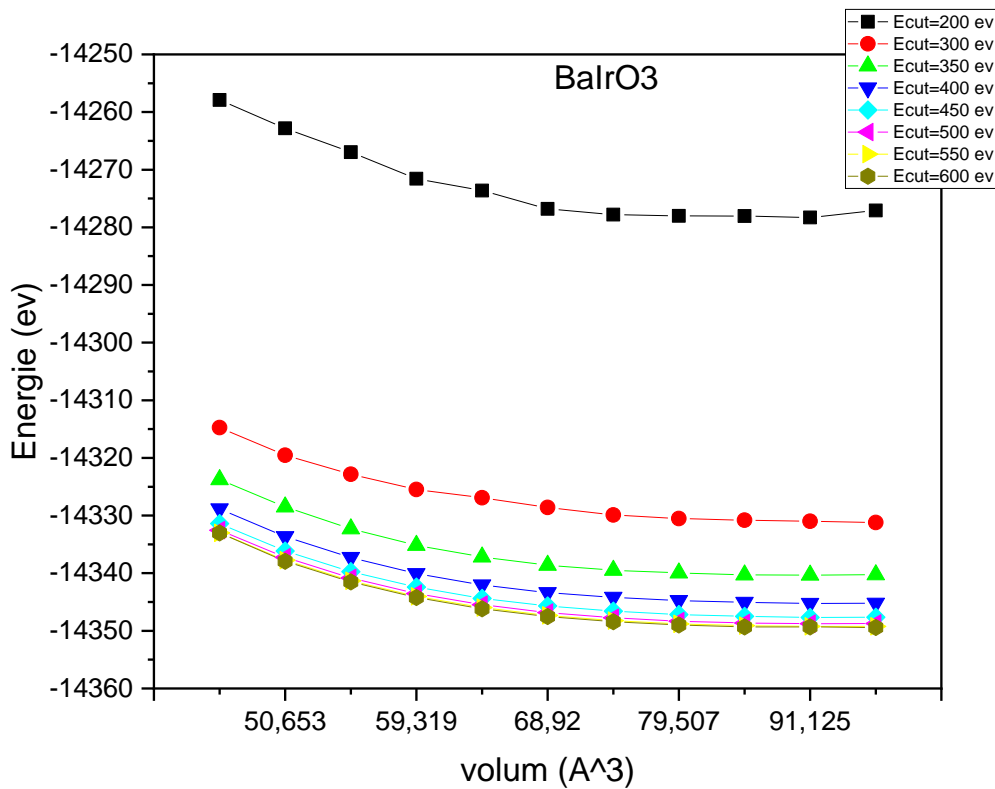


Fig. V 3. Evolution de l'énergie totale en fonction du volume de la maille cristalline.

V. 3. .2. Propriétés structurales

La technique de minimisation de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [2] est la base de l'optimisation que nous avons utilisée, afin de calculer le paramètre ou constante de maille a . Les résultats de calcul obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

L'effet de la pression sur les paramètres structuraux a une importance dans les applications technologiques. L'optimisation structurale s'effectue en calculant la variation de la pression en fonction du volume normalisé. On visualise l'effet de la pression sur le volume normalisé dans les composés BaIrO_3 et BaPbO_3 sur la Fig. V 4. Le volume subit une diminution par rapport au volume à l'état d'équilibre. La pression en fonction du volume normalisé est interpolée (fitée) par l'équation de Birch- Murnaghan [3] donnée par:

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left\{ \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-7/3} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-5/3} \right\} \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B' - 4) \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right] \right\} \quad (\text{IV1})$$

Ont respectivement V le volume de la maille, V_0 le volume de la maille élémentaire à l'équilibre, B_0 le module de compressibilité à l'équilibre, et $B' = \frac{\partial B}{\partial P}$ sa dérivée par rapport à la pression.

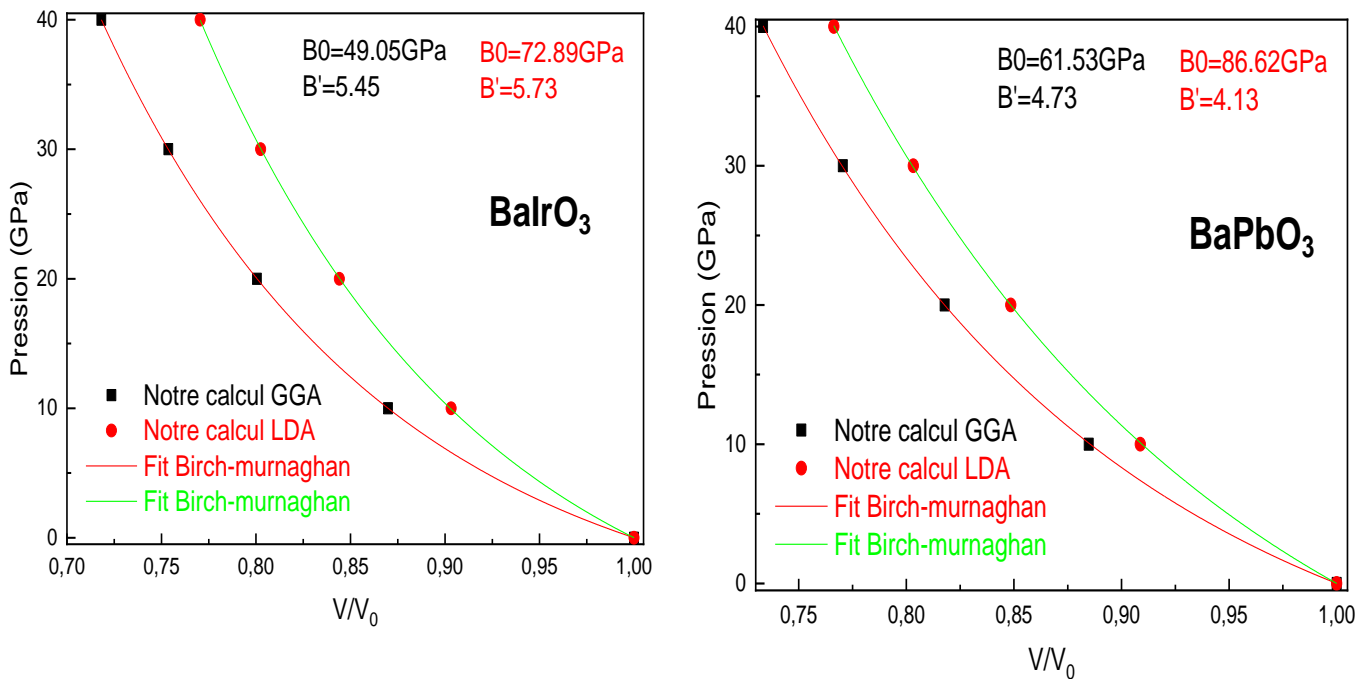


Fig. V4. Evolution de la pression sur le volume normalisé dans BaIrO_3 et BaPbO_3 .

Il est clair, d'après ces courbes, que si on augmente la pression, il y a une diminution du volume par rapport au volume initial, ce qui est un résultat normal et attendu. On reporte dans le **Tableau V 2** le module de compressibilité B à l'équilibre et sa dérivée B' par rapport à la pression pour les composés BaIrO_3 et BaPbO_3 dans l'approximation GGA,

Tableau V 2. Constante de la maille, module de compressibilité et son dérivé dans BaIrO₃ et BaPbO₃.

Composé	BaIrO ₃			BaPbO ₃		
	Nos calculs	Expérience	Autres [4]	Nos calculs	Expérience	Autres [4]
$a(\text{Å})_{\text{GGA}}$	4.091		4.1	4.226		4.265
$B_0 \text{ (GPa)}$	49.05		52.9	61.53		52.9
B'	5.45			4.73		

On reporte dans le Tableau V2 la constante de la maille a (Å), le module de compressibilité B_0 (Gpa) et sa dérivé B' dans l'approximation GGA. Les valeurs calculées du paramètre de maille et le module de compressibilité des deux composés sont en bon accord avec la valeur théorique cité dans la référence [4] avec une écart de (0.21%, 7.27%) pour BaIrO₃ et (0.91 %, 14%) pour BaPbO₃.

V. 4. Propriétés électroniques

L'étude des propriétés électroniques d'un matériau prennent une place très importante du fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments qui entrent dans la composition de ce matériau. Par la suite les différents phénomènes qui entrent en jeu pour la définition de ces propriétés physiques comprennent les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charge électronique. Dans notre travail, nous nous sommes essentiellement consacrés à l'étude de deux propriétés électroniques importantes: les structures de bandes d'énergie et les densités d'états pour les deux matériaux

V.4. 1. Structure de bandes d'énergie

La structure de bandes électroniques des solides révèle les valeurs propres associées aux bandes de conduction et de valence suivant des directions spécifiques dans la zone de Brillouin d'une structure particulière de cristal. Une des raisons les plus importantes pour calculer la structure de bandes électroniques est de déterminer la bande interdite (le gap d'énergie) qui représente la différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence supérieure et le bande de conduction inférieure, car cela peut donner une idée sur les utilisations potentielles

pour des applications de différents dispositifs. On a étudié la structure de bandes de composés BaIrO_3 et BaPbO_3 dans l'approximation GGA. On représente la structure de bandes des composés BaIrO_3 et BaPbO_3 le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin sur la Fig. V 5. Les figures précédentes montrent que la bande de valence et la bande de conduction se chevauchent au niveau de Fermi (E_F) (c-à-dire que le gap est nul). Ce qui signifie que ces composés BaIrO_3 et BaPbO_3 présentent un comportement métallique.

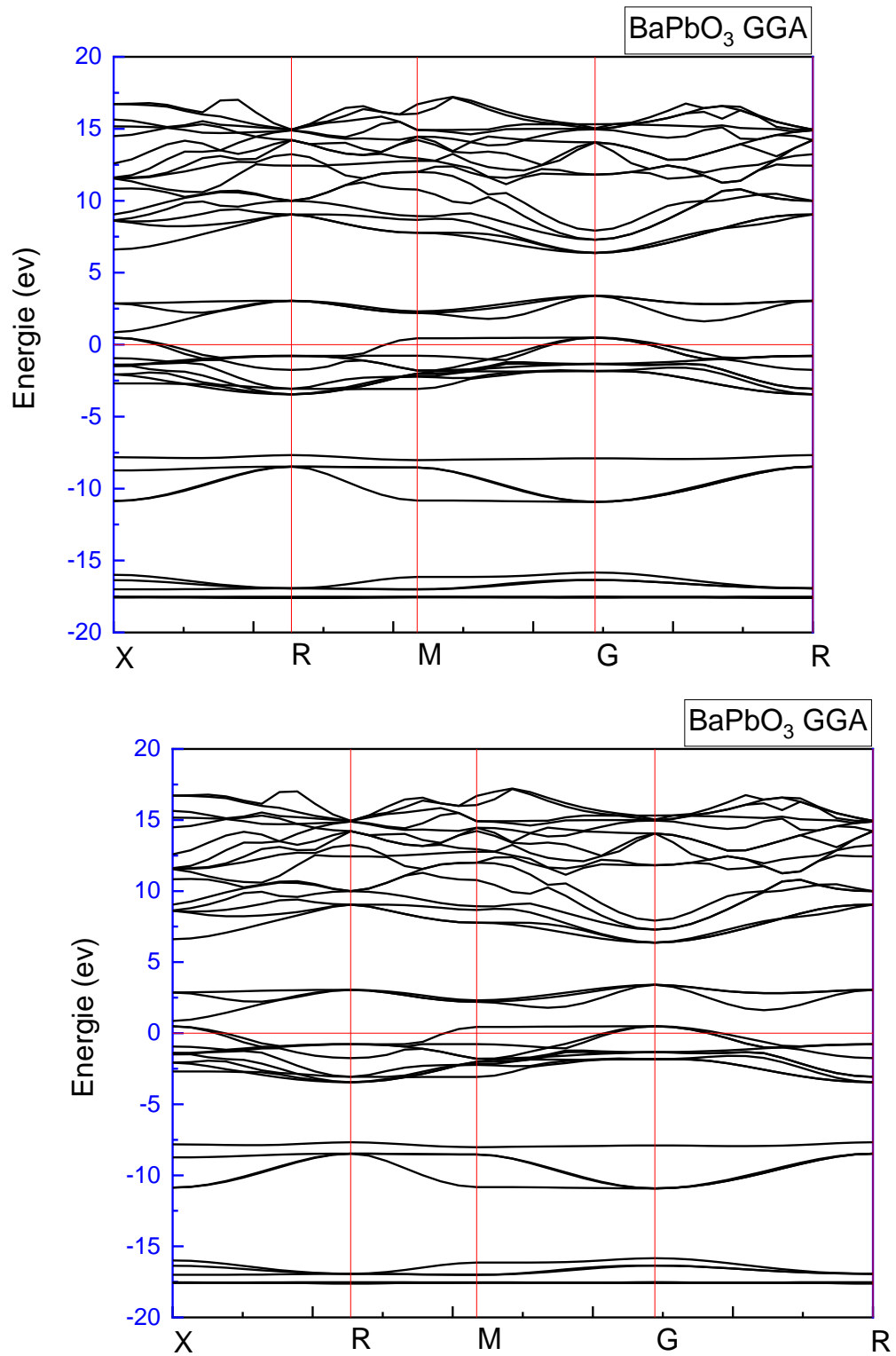


Fig.V 5. Structure de bandes de BaIrO_3 et BaPbO_3 pour les points de haute symétrie ,

V 4. 2. Densités d'états totale (TDOS) et partielle(PDOS)

La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés les plus importantes qui nous renseigne sur le comportement et le caractère électronique du système. Elle nous permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. L'étude de la structure de bandes électroniques de ces composés s'ensuit par l'investigation des densités d'états totale TDOS et partielle PDOS. Ceci permet de donner une contribution approfondie de chaque atome et site (orbital) dans les différentes bandes. La densité électronique permet de comprendre l'origine de la structure de bande. On représente les spectres de la densité d'état électronique partielle (PDOS) et totale (TDOS) sur la Fig. V 6 dans l'approximation GGA pour les composés $BaIrO_3$ et $BaPbO_3$

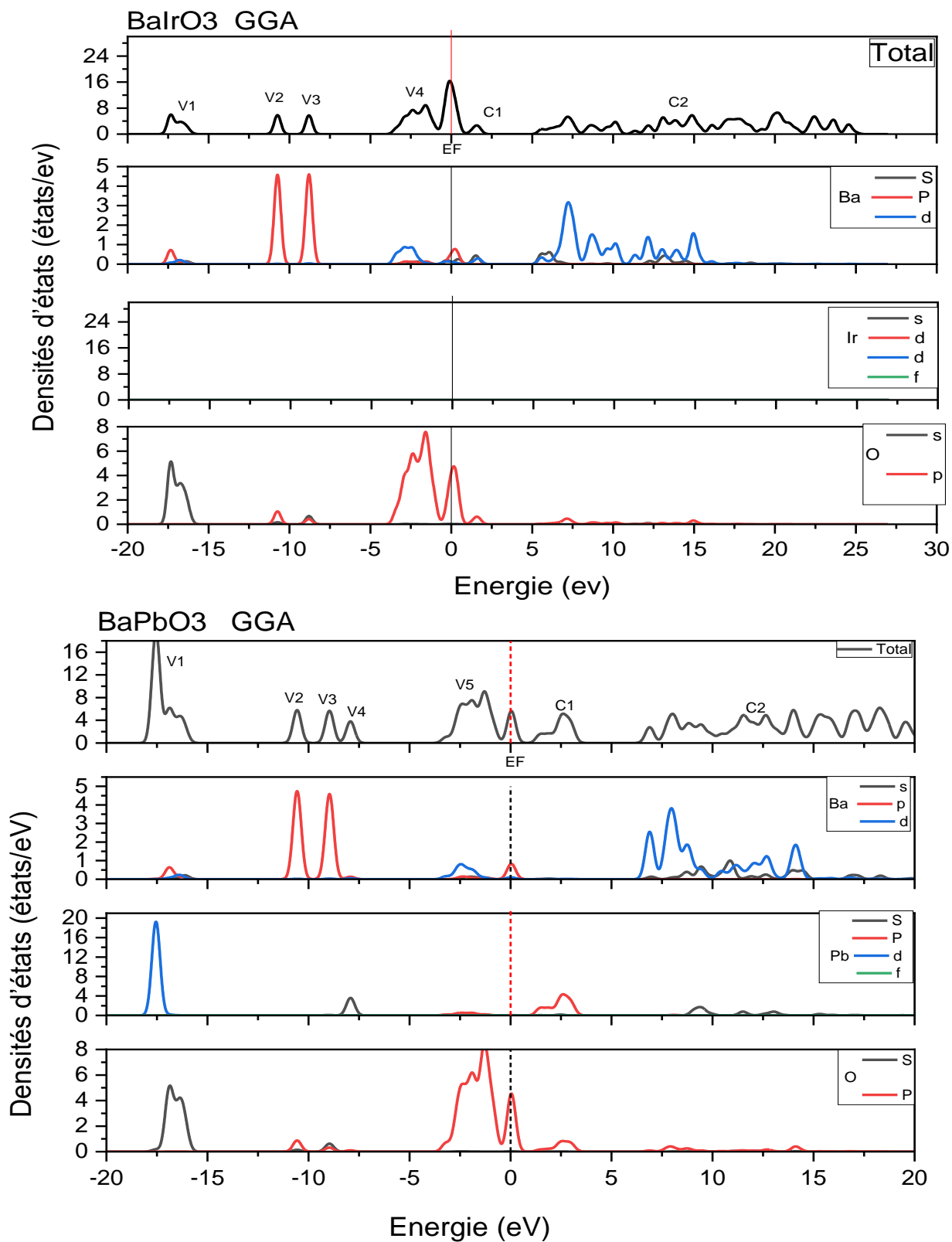


Fig. V6. Densité d'état totale et partielle de $BaIrO_3$ et $BaPbO_3$.

On conclue à partir de l'analyse de ces spectres les caractéristiques des bandes de valence et de conduction dans BaIrO_3 et BaPbO_3 .

La densité d'états total (TDOS) et partielle (PDOS) obtenues par la GGA des perovskites cubiques BaIrO_3 et BaPbO_3 sont montrées sur la figure Fig. V9. Nous avons trouvé que la densité d'états total (TDOS) de nos composés peuvent être divisé en trois régions.

Pour le BaIrO_3 , la densité d'état totale montre clairement l'existence de trois régions. Ces régions sont comme suit : dans la GGA; la première région localisée dans la bande de valence qui se compose de 4 grands groupes étiquetés V1, V2, V3, V4.

➤ Le groupe V1 dans la gamme $-17,7\text{eV}$ à -16eV est dominée par une forte contribution de l'orbitales s de O avec une contribution relativement faible des orbitales p et d de Ba.

➤ Le groupe V2 dans la gamme $-11,5\text{ eV}$ à $-10,3\text{ eV}$ est dominée par une forte contribution de l'orbitales p de Ba avec une contribution relativement faible des orbitales p de O.

➤ Le groupe V3 dans la gamme $-9,6\text{ eV}$ à $-8,4\text{ eV}$ est dominée par une forte contribution de l'orbitales p de Ba avec une contribution relativement faible des orbitales s et p de O.

➤ Le groupe V4 dans la gamme $-3,9\text{ eV}$ à $-0,94\text{ eV}$ est dominée par une forte contribution de l'orbitales p de O avec une contribution relativement faible des orbitales p et d de Ba.

la seconde région, qui est autour du niveau de fermi et comprise entre $[-0,94\text{ eV}, 0,76\text{eV}]$ est dominée par une forte contribution de l'orbitales p de O avec une contribution relativement faible des orbitales p et d de Ba.

la dernière région située dans la bande de conduction qui se compose de deux grands groupes étiquetés C1, C2

➤ Le groupe C1 dans la gamme $0,76\text{eV}$ à $2,1\text{eV}$ est dominée par une contribution de l'orbitales s de O avec une contribution des orbitales s et d de Ba

➤ Le groupe C2 dans la gamme $5,1\text{ eV}$ à 25 eV est dominée par une forte contribution de l'orbitales d de Ba avec une contribution relativement faible des orbitales s de Ba et p de O.

On note que les états partiels du Zr ne sont pas présentés sur nos figures car leurs contributions sont très faibles

Pour le BaPbO₃, la densité d'état totale montre clairement l'existence de trois régions. Ces régions sont comme suit : dans la GGA; la première région localisée dans la bande de valence qui se compose de 5 grands groupes étiquetés V1, V2, V3, V4, V5.

- Le groupe V1 dans la gamme -18.2eV à - 15.7eV est dominée par une forte contribution de l'orbitales s de O et d de Pb avec une contribution relativement faible des orbitales p et d de Ba.
- Le groupe V2 dans la gamme -11.2eV à - 10 eV est dominée par une forte contribution de l'orbitales p de Ba avec une contribution relativement faible des orbitales s et p de O.
- Le groupe V3 dans la gamme -9.4 eV à -8.4 eV est dominée par une forte contribution de l'orbitales p de Ba avec une contribution relativement faible desdes orbitales s et p de O.
- Le groupe V4 dans la gamme-8.4 eV à-7.4 eV est dominée par une forte contribution de l'orbitales S de Pb avec une contribution relativement faible desdes orbitales p de Ba
- Le groupe V5 dans la gamme-3.6 eV à-0.5 eV est dominée par une forte contribution de l'orbitales p de O avec une contribution relativement faible desdes orbitales p et d de Ba et p de Pb.

la seconde région, qui est autour du niveau de fermi et comprise entre [-0.5 eV,0.61eV] est dominée par une forte contribution de l'orbitales p de O avec une contribution relativement faible des des orbitales p et d de Ba.

la dernière région située dans la bande de conduction qui se compose de deux grands groupes étiquetés C1, C2

- Le groupe C1 dans la gamme 0.95eV à 3.4 eVest dominée par une contribution de l'orbitales p de Pb avec une contribution des orbitales p et de O
- Le groupe C2 dans la gamme 6.4eV à 25.8 eV est dominée par une forte contribution de l'orbitales d et s de Ba avec une contribution relativement faible des orbitales s de Pb et p de O.

V 5. PROPRIETES ELASTIQUES

Afin de confirmer la stabilité des matériaux utilisés dans cette étude, nous avons étudié leurs propriétés élastiques qui ont une signification considérable en science et en technologie. L'étude de ces propriétés présente plusieurs intérêts car elles se rapportent aux diverses propriétés fondamentales de l'état solide telles que : Elles nous fournissent des informations sur la rigidité, l'anisotropie des matériaux, la dilatation thermique, la température de Debye, le point de fusion.

Le comportement élastique d'un monocristal cubique se caractérise complètement par trois constants élastiques indépendants. Ces constantes nommées C_{11} , C_{12} et C_{44} :

- La constante élastique C_{11} représente la résistance du cristal à la compression unidirectionnelle suivant les directions principales, c'est-à-dire la résistance à la contrainte (compression ou traction) appliquée sur les plans (100) suivant les directions [100]
- La constante C_{12} relie la contrainte longitudinale dans une seule direction à la déformation dans une autre direction
- La constante C_{44} reflète la résistance à la contrainte de cisaillement appliqué sur le plan (100) suivant la direction [010].

L'ensemble des résultats déterminés en utilisant la GGA à 0 GPa sont récapitulés dans le tableau **V3**.

On voit clairement que les matériaux étudiés sont caractérisés par une grande valeur de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44} , signifiant qu'ils sont plus résistifs au changement de volume (compression) qu'au changement de forme (cisaillement).

Le module de compression calculé à partir des constantes élastiques est sensiblement égal à celui déduit par le fit Birch-Murnaghan qui traduit la bonne qualité du calcul.

Tableau V3: Constantes élastiques calculées C_{11} , C_{12} , C_{44} , module d'élasticité (B), pour les composés BaIrO₃ et BaPbO₃.

	BaIrO ₃			BaPbO ₃		
	Nos calculs	Expérience	Autres	Nos calculs	Expérience	Autres
C₁₁GGA	11.77			24.91		
C₁₂GGA	71.52			68.41		
C₄₄GGA	-14.33			-1.06		
B_{GGA}(GPa)	43.75			53.91		
C₁₁LDA	12.63			44.21		
C₁₂LDA	97.87			88.84		
C₄₄LDA	-17.86			-3.35		
B_{LDA}(GPa)	69.46			73.97		

Les variations des modules élastiques C_{ij} et B en fonction de la pression hydrostatique de composés BaIrO₃ et BaPbO₃ sont montrées sur les figures V7 et V8.

A travers ces figures, nous constatons que les valeurs des constants élastiques C_{ij} et le B croissent linéairement avec l'augmentation de la pression également dans les deux composés étudiées.

D'après la figure III-22 et le tableau III-13 les matériaux étudiés sont caractérisés par une grande valeur de C_{12} par rapport à C_{11} et C_{44} ,

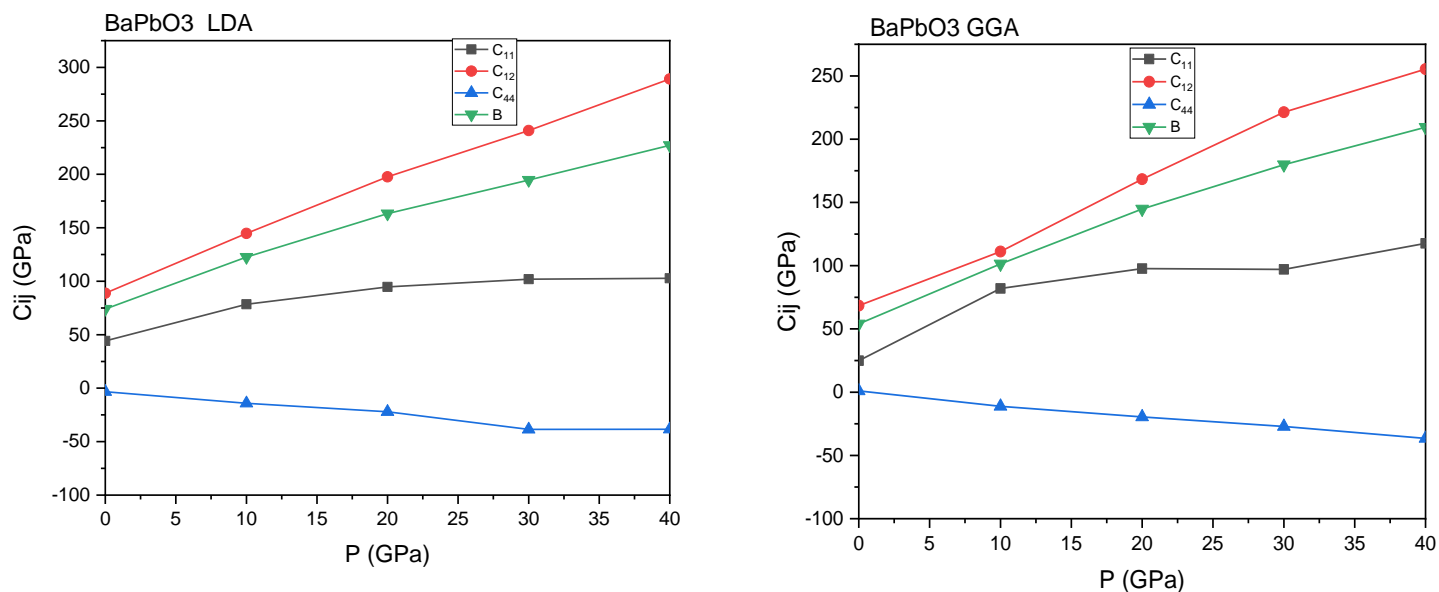


Figure (V7): Evolution des constantes élastiques C_{ij} et le module de rigidité (compressibilité) B

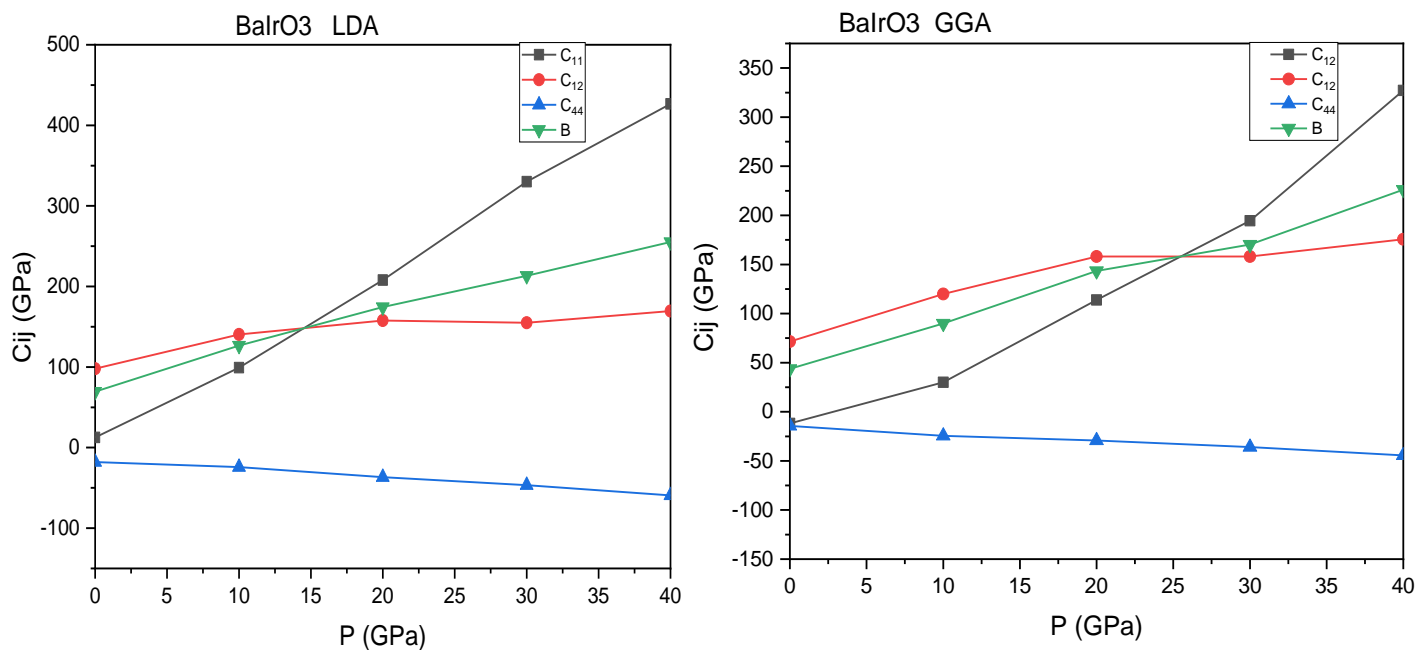


Figure (V8): Evolution des constantes élastiques C_{ij} et le module de rigidité (compressibilité) B en fonction de la pression de perovskite cubique $BaIrO_3$, calculée par GGA et LDA

V.5.1. Stabilité élastique

Les critères de stabilité élastique à l'équilibre hydrostatique de la structure cubique sont donnés par les conditions qui relient les constantes élastiques entre elles d'une part et avec le module de compressibilité d'autre part, selon ce qui suit [5,6] :

$$C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{11} - C_{12} > 0 \text{ et } C_{12} < B < C_{11}$$

La constante élastique C_{44} à l'équilibre hydrostatique et sous pression ne vérifient pas la condition de stabilité. Par conséquent, ces deux pérovskites BaIrO₃ et BaPbO₃ sont élastiquement instables dans l'intervalle de 0-40GPa.

Référence

- [1] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [2] B. G. Pfrommer, M. Côte', S. G. Louie, M. L. Cohen, "Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method", *J. Comp. Phys.* 131, 233 (1997).
- [3] F. Birch. *Phys. Rev.*71. 809.(1947).
- [4] A.S. Verma , A. Kumar , *Journal of Alloys and Compounds* 541 (2012) 210–214
- [5] B.B. Karki, G.J. Ackland, and J. Crain, "Elastic instabilities in crystals from ab initio stress-strain relations", *J. Phys.: Condense Matter* 9, 8579 (1997).
- [6] O. Beckstein, J.E. Klepeis, G.L.W. Hart, and O. Pankratov, "First-principles elastic constants and electronic structure of $\alpha - Pt_2Si$ and $PtSi$ ", *Phys. Rev. B* 63, 134112 (2001).

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques (structure de bandes, densité d'états) et élastiques, des composés BaIrO_3 et BaPbO_3 en utilisant la méthode de pseudopotentiel et ondes planes (PW) dans le cadre de la DFT, tout en considérant l'approximation de gradient généralisée (GGA) et l'approximation de la densité locale (LDA) implémentée dans le code CASTEP.

Dans cette conclusion, nous tenons, à marquer les points importants suivants:

- nous avons traité les propriétés structurales qui caractérisent l'état fondamental du système ou nous avons trouvé un bon accord avec les valeurs théoriques expérimentales obtenues précédemment.
- Par ailleurs l'analyse de la structure de bande et la densité d'états total (TDOS) et partiels (PDOS) prédit que les composés BaIrO_3 et BaPbO_3 présentent un comportement métallique.

Finalement, d'après nos calculs par le code CASTEP il est clair que ce dernier est un code très puissant en traitement et peut servir à étudier toutes les propriétés des matériaux que nous espérons entamer dans le futur.

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية (بنية عصابة الطاقة الإلكترونية ، كثافة الحالات الإلكترونية) والمرونة عند التوازن وتحت تأثير الضغط للمركبين $BaPbO_3$ و $BaIrO_3$ باستخدام طريقة الكمون الكاذب المدمجة في برنامج CASTEP في إطار نظرية الكثافة الدالية (DFT) بتقريباتها تقريبات GGA وتقريب كثافة الموضع LDA ، النتائج المتحصل عليها تطابق بشكل كبير النتائج التجريبية وكذا النتائج النظرية.

ولقد أشارت حسابات بنية عصابة الطاقة الإلكترونية أن المركبين المدروسين لهما سلوك الموصلات حيث وجدنا قيمة فجوة الطاقة بين عصابة التكافؤ وعصابة النقل معدومة

وأخيرا، من خلال حساباتنا بواسطة برنامج CASTEP يبدو من الواضح أن هذا الأخير برنامج قوي جدا في المعالجة ويمكن استخدامه لدراسة جميع خصائص المواد التي نأمل أن تبدأ في المستقبل.

الكلمات المفتاحية ، الكمون الكاذب ، كثافة الحالات ، عصابة الطاقة ، LDA ، GGA ، DFT ، CASTEP

Abstract

In this work, we studied the structural, electronic (band structure, state density) and elastic properties of $BaIrO_3$ compounds and $BaPbO_3$ using the pseudopotential and plane wave (PW) method as part of the DFT, while considering the generalized gradient approximation (GGA) and the local density approximation (LDA) implemented in the CASTEP code

In this conclusion, we would like to make the following important points :

we have dealt with the structural properties that characterize the ground state of the system or we have found a good agreement with the experimental theoretical values obtained previously

In addition, the analysis of the band structure and the density of total (TDOS) and partial (PDOS) states predicts that the compounds $BaIrO_3$ and $BaPbO_3$ exhibit metallic behavior

Finally, from our calculations by the CASTEP code it is clear that the latter is a very powerful code in processing and can be used to study all the properties of the materials that we hope to start in the future

Key words: CASTEP, DFT, GGA, LDA ,TDOS ,PDOS ,PW ,pseudopotential