



N° d'ordre : .....

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et**  
**de la Recherche Scientifique**

**Université Mohamed Boudiaf - M'sila**

**Faculté des Sciences**

**Département de Physique**

**MEMOIRE**

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER**

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Sciences des Matériaux**

Par

**ROUBACHE Besma**

**THEME**

---

**Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et  
élastiques du composé 3R-CuGaO<sub>2</sub>.**

---

Soutenue le : .29/05/2016

Devant le jury composé de :

S. Saib	Prof Univ. Mohamed Boudiaf-M'sila	Président
B. Deghfel	MCA Univ. Mohamed Boudiaf-M'sila	Rapporteur
M. Ibrir	MCA Univ. Mohamed Boudiaf-M'sila	Examineur

Promotion Mai 2016

## *Dédicace*

*Merci Allah (mon dieu) de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve et le bonheur de lever mes mains vers le ciel et de dire Ya Kayoum". "*

*Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère...*

*A mon père, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger.*

*Que dieu les gardes et les protège.*

*A mon frère ABDE EL GANI Et sa femme CHAMS*

*A mes sœurs: Achwak - Nour elhouda -  
Nadia- Habiba*

*A mes amies et A tous ceux qui me sont chères.*

*A tous ceux qui m'aiment.*

*A tous ceux que j'aime.*

*Je dédie ce travail.*

**ROUBACHE BESMA**



## **Remerciements**

*Avant tout, El hamdou Li « Allah » qui m'a aidé à réaliser ce travail.*

*Je remercie mon encadreur Monsieur **DEGHFEL Bahri**, maître de conférences à l'Université de MOHAMED Boudiaf de M'sila, qui malgré ses nombreuses occupations, à dispenser sans compter son temps et ses conseils pour l'élaboration du mémoire.*

*J'aussi remercie les membres du jury, Madame **SAIB Salima**, Professeur à l'Université de MOHAMED Boudiaf de M'sila et Monsieur **IBRIR Miloud**, maître de conférences à l'Université de MOHAMED Boudiaf de M'sila, d'avoir accepté d'évaluer ce travail, Mes remerciements s'adressent aussi à mes enseignants du département de physique.*

*Bien entendu, je tiens à être reconnaissant à ma mère pour sa sacrifice et sa patience tout au long de mes études.*

*Je remercie également tous mes amies wafa et ilham et mes collègues pour les beaux moments.*

**ROUBACHE BESMA**

*TABLE DES FIGURES*

**Figure 2.1:** Convergence de l'énergie de coupure ( $E_{cut}$ )..... 21

**Figure 2.2:** Représentation schématique de la construction de la pseudo-fonction d'onde et le pseudo-potentiel..... 24

**Figure 3.1:** Maille élémentaire et la zone de Brillouin de la structure delafossite du composé 3R-CuGaO<sub>2</sub>. (**g1**, **g2** et **g3** sont les vecteurs du réseau réciproque)..... 32

**Figure 4.1:** Maille élémentaire de la structure delafossite du composé 3R- CuGaO<sub>2</sub>.....40

**Figure 4.2:** Structure de bandes et densité d'états électroniques totale (TDOS) de CuGaO<sub>2</sub>..... 42

**Figure 4.3:** Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de CuGaO<sub>2</sub>..... 44

**Figure 4.4:** Maille élémentaire présentant les liaisons chimiques du composé 3R-CuGaO<sub>2</sub>.....45

**Figure 4.5:** Densité de charge (en e/A<sup>3</sup>) sur le plan (11 $\bar{2}$ 0) de CuGaO<sub>2</sub>..... 46

**Figure 4.6:** La partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  (en bleu) et la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  (en rouge) de la fonction diélectrique de CuGaO<sub>2</sub>..... 48

**Figure 4.7:** Spectre d'absorption linéaire  $I(\omega)$  de CuGaO<sub>2</sub>..... 48

**Figure 4.8:** Spectre d'indice de réfraction  $n(\omega)$  (en bleu) et d'extinction optique  $K(\omega)$  (en rouge) de CuGaO<sub>2</sub>..... 49

**Figure 4.9:** Spectre de la réflectivité  $R(\omega)$  et de la perte électronique d'énergie  $L(\omega)$  de CuGaO<sub>2</sub>..... 50

*LISTE DES TABLEAUX*

**Tableau 4.1:** Paramètre de maille  $a=b$ ,  $c$  et distances interatomiques  $d$ ..... 41

**Tableau 4.2:** Gaps d'énergie électroniques (eV) de CuGaO<sub>2</sub>..... 42

**Tableau 4.3:** Comparaison de gaps d'énergie électroniques..... 43

**Tableau 4.4:** Charges partielles, totales et transférées de CuGaO<sub>2</sub>, issues de l'analyse de population de Mulliken..... 45

**Tableau 4.5:** Constantes élastiques  $C_{ij}$ , module de compressibilité  $B$ , modules de Young  $E_x, E_y, E_z$ , les rapports de Poisson  $E_{xy}, E_{yx}, E_{zx}, E_{xz}, E_{yz}$  et  $E_{zy}$  pour CuGaO<sub>2</sub> calculés à 0 GPa et 0 K.....52

**Tableau 4.6:** Modules d'élasticité isotropes, calculés à 0 GPa et 0 K.....53

---

## Sommaire

Introduction générale.....	1
<i>Chapitre 1 : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.</i>	
1.1 Introduction.....	4
1.2 Equation de Schrödinger d'un cristal.....	4
1.3 Approximation de Born-Oppenheimer.....	5
1.4 Approximation de Hartree-Fock.....	6
1.5 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	7
1.5.1 La densité électronique .....	7
1.5.2 Théorème de Thomas-Fermi.....	8
1.5.3.1 Premier théorème.....	8
1.5.3.2 Deuxième théorème.....	9
1.5.4 Approche de Kohn-Sham.....	10
1.5.5 Energie d'échange-corrélation.....	11
1.5.5.1 Approximation de la densité locale (LDA).....	11
1.5.5.2 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	12
Bibliographies.....	14
<i>CHAPITRE 2: Approches Ondes Planes et Pseudopotentiels.</i>	
2.1 Introduction .....	16
2.2 L'approche d'ondes planes.....	17
2.2.1 Description du cristal.....	17
2.2.2 Théorème de Bloch.....	18
2.2.3 Développement des $\varphi_j^{(k)}(r)$ sur la base d'ondes planes.....	19

2.2.4 Equations de Kohn-Sham dans la base d'ondes planes.....	20
2.2.4.1 L'énergie de coupure .....	21
2.2.5 Échantillonnage de la zone de Brillouin.....	22
2.3 Pseudo-potentiels.....	23
2.3.1 L'approche des pseudo-potentiels (PP).....	23
2.3.2 Concept des pseudo-potentiels.....	23
2.3.3 Théorie des pseudo-potentiels .....	25
2.3.4 Pseudo-potentiels à norme conservée .....	26
2.3.5 Pseudo-potentiels de Vanderbilt Ultra soft (US-PP) .....	27
Bibliographies.....	28

***Chapitre3: Code CASTEP.***

3.1 Aperçu sur le code CASTEP .....	30
3.2 Structure de lafossite et réseau réciproque.....	31
3.3 Point spéciaux de Monkhorst et Pack.....	32
3.4 Densité de charges électroniques.....	32
3.5 Densité d'états électroniques.....	33
3.6 Population de Mulliken.....	33
3.7 Constantes d'élasticité.....	34
3.7. 1 Monocristaux - l'élasticité anisotrope.....	34
3.7.2 Polycristaux - l'élasticité isotrope.....	35
3.8 Paramètres de calcul.....	38
Bibliographies.....	39

*Chapitre 4: Résultats et discussions*

4.1 Introduction.....	40
4.2 Propriétés structurales.....	40
4.3 Propriétés électroniques.....	41
4.3.1 Structure de bandes électroniques.....	41
4.3.2 Densité d'états électroniques.....	43
4.3.3 Analyse de population de Mulliken.....	44
4.3.4 Densité de charges électroniques de valence.....	45
4.4 Propriétés optiques.....	46
4.4.1 Fonction diélectrique.....	46
4.4.2 Absorption optique .....	47
4.4.3 Indices de réfraction.....	48
4.4.4 Réflectivité et perte optique.....	49
4.5 Propriétés élastiques.....	50
4.5.1 Constantes élastiques en état monocristallin.....	50
4.5.2 Stabilité mécanique.....	51
4.5.3 Propriétés élastiques en état polycristallin.....	52
Bibliographies.....	54
Conclusion générale.....	55

# *Introduction générale*

## Introduction générale

Le composé  $\text{CuGaO}_2$  appartient à la structure de delafossite dont la formule générale  $\text{AMO}_2$ . Il a été étudié en raison de sa conductivité de type p. Comme nous le savons, la majorité des oxydes conducteurs transparents sont des conducteurs de type n tels que  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  et  $\text{In}_2\text{O}_3$  [5-6]. Il est jusqu'en 1997 que la conductivité de type p de  $\text{CuAlO}_2$  a été tout d'abord trouvée [7]. Le composé  $\text{CuGaO}_2$  avec la même structure de delafossite et la même conductivité de type p que celle du  $\text{CuAlO}_2$ , a été rarement étudié. Ce matériau peut être utilisé dans le transistor transparent, la capacité de stockage d'oxygène, les dispositifs de conversion d'énergie thermo-électriques, jonctions p-n, diodes UV électroluminescentes, cellules solaires, écrans optiques, etc. [8-10].

Récemment, des efforts considérables ont été consacrés à étudier le composé  $\text{CuGaO}_2$  expérimentalement [8-10] et théoriquement [11-17]. Nie et al. [18] ont étudié les propriétés électroniques et optiques des 3R- $\text{CuGaO}_2$  en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) avec le code WIEN97. Ainsi, les propriétés structurales et électroniques de 3R- et 2H- $\text{CuGaO}_2$  ont été calculées en utilisant la méthode de l'orbitale muffin-tin linéaire en liaisons fortes auto-cohérent (TB-LMTO) [11], la méthode de Hartree-Fock [12], la méthode pseudopotentiel avec B3LYP [13], les calculs LMTO avec le code Stuttgart TB-LMTO-ASA [16].

De nombreux travaux ont pris en compte les propriétés structurales et électroniques, mais les propriétés élastiques et optiques, qui sont des propriétés physiques importantes pour des applications technologiques et l'industrielles, sont rarement étudiées théoriquement.

Delafossite  $\text{CuGaO}_2$  a émergé comme un matériau prometteur de type p pour ses applications anodiques et en raison de son large bande interdite ( $\sim 3.6$  eV). Il apparaît également comme un oxyde conducteur transparent très attractif [1]. Le composé  $\text{CuGaO}_2$  a démontré des propriétés photovoltaïques intéressantes comme photocathode dans des cellules solaires à colorant [2-3] et les propriétés photocatalytiques prometteuses pour réduire le  $\text{CO}_2$  en  $\text{CO}$  [4]. Cependant, il a été reconnu qu'une meilleure compréhension de ses propriétés est essentiel afin d'améliorer les performances actuelles atteintes [4]. Le but de la présente étude est de fournir une image détaillée sur les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques du composé 3R-  $\text{CuGaO}_2$  pour avoir une perspective claire de ses fonctionnalités et son potentiel.

Dans le premier chapitre, les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la méthode employée pour résoudre le problème électronique résultant de l'introduction de

l'approximation de Born-Oppenheimer sur l'équation de Schrödinger multi-corps, et l'approximation utilisée pour l'énergie d'échange-corrélation sont présentés.

Le deuxième chapitre sert à décrire les approches employées pour résoudre les équations monoélectroniques de Kohn-Sham; l'approche des ondes planes pour l'expansion des orbitales monoélectroniques de Kohn-Sham et l'approche des pseudopotentiels pour traiter l'interaction coulombienne électrons-noyau.

Le troisième chapitre rapporte un aperçu sur le code de calcul CASTEP utilisé dans le présent travail pour simuler les propriétés physiques du système considéré.

Le dernier chapitre est consacré à présenter des résultats obtenus des différentes propriétés du composé 3R-CuGaO<sub>2</sub>.

Enfin, une conclusion générale est donnée sur les principaux résultats obtenus dans la présente étude.

**Références:**

- [1] K. Ueda, T. Hase, H. Yanagi, H. Kawazoe, H. Hosono, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano. *J. Appl. Phys.* 89 (2001)1790–1793.
- [2] A. Renaud, B. Chavillon, L. Le Pleux, Y. Pellegrin, E. Blart, A. Boujtita, T. Pauport, L. Cario, S. Jobic, F. Odobel, CuGaO<sub>2</sub>. *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 14353–14356.
- [3] M. Yu, G. Natu, Z. Ji, Y. Wu, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 1074–1078.
- [4] J.W. Lekse, M.K. Underwood, J.P. Lewis, C. Matranga, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 1865–1872.
- [5] U. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 041301.
- [6] J. Bandara, C.M. Divarathne, S.D. Nanayakkara, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 81(2004) 429.
- [7] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *Nature (London)* 389 (1997) 939.
- [8] T. Mine, H. Yanagi, K. Nomura, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Thin Solid Films* 516 (2008) 5790.
- [9] S. Kato, R. Fujimaki, M. Ogasawara, T. Wakabayashi, Y. Nakahara, S. Nakata, *Appl. Catal. B: Environ.* 89 (2009) 183.
- [10] K. Gurunathan, J.-O. Baeg, S.M. Lee, E. Subramanian, S.-J. Moon, K.-Jeong Kong, *Catal. Commun.* 9 (2008) 395.
- [11] V. Jayalakshmi, R. Murugan, B. Palanivel, *J. Alloys Compd.* 388 (2005) 19.
- [12] A. Buljan, P. Alemany, E. Ruiz, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 8060.
- [13] J. Robertson, P.W. Peacock, M.D. Towler, R. Needs, *Thin Solid Films* 411 (2002) 96.
- [14] J. Pellicer-Porres, A. Segura, Ch. Ferrer-Roca, D. Martí'nez-García, J.A. Sans, E. Martí'nez, J.P. Itié, A. Polian, F. Baudelet, A. Muñoz, P. Rodríguez-Hernández, P. Munsch, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 024109.
- [15] J. Pellicer-Porres, A. Segura, E. Martí'nez, A.M. Saitta, A. Polian, J.C. Chervin, B. Canny, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 064301.
- [16] H.C. Kandpal, R. Seshadri, *Solid State Sci.* 4 (2002) 1045.
- [17] Z.-J. Fang, C. Fang, L.-J. Shi, Y.-H. Liu, M.-C. He, *Chin. Phys. Lett.* 25 (2008) 2997.
- [18] X. Nie, S.-H. Wei, S.B. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 066405.

# Chapitre :01

## *Cadre Théorique*

*Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)*

## Chapitre:1

### La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

#### 1.1. Introduction

Les calculs de l'énergie totale et de la structure électronique consistent les premiers pas dans la détermination des propriétés physico-chimiques d'un tel système. La résolution de l'équation de Schrödinger et donc l'obtention d'une fonction d'onde permet de connaître de l'ensemble de caractéristiques d'un système atomique, moléculaire ou solide. La résolution directe de l'équation de Schrödinger d'un système à plusieurs corps en fortes interactions (les électrons et les noyaux qui composent les matériaux) est presque irréalisable dans la majorité des cas. Ce chapitre est consacré à la description des fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, dépendant essentiellement de l'élaboration d'un ensemble de techniques d'approximation, pour résoudre l'équation de Schrödinger [1, 2].

#### 1.2. Equation de Schrödinger d'un cristal

Pour un système non relativiste, indépendant du temps, on écrit l'équation de Schrödinger comme suit :

$$\hat{H}(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}) = E\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}) \quad (1.1)$$

Où  $\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\})$  représente la fonction d'onde de toutes les coordonnées de tous les noyaux et les électrons contenus dans le système et  $E$  représente l'énergie totale du système. La fonction d'onde doit être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées électroniques  $\mathbf{r}$ . L'opérateur Hamiltonien non relativiste,  $\hat{H}$ , associé à un système à plusieurs corps constitue de  $n$  électrons (masse  $m$ ) décrits par les vecteurs de positions  $\mathbf{r}_i$  et de  $N$  noyaux (masse  $M_I$  et charge  $Z_I$ ) décrits par les vecteurs de positions  $\mathbf{R}_I$ , s'écrit comme suit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_k^N \frac{\nabla_k^2}{M_k} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_k^N \sum_l^N \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} + \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} \quad (1.2)$$

Où le premier terme ( $T_e$ ) est l'énergie cinétique des électrons, le deuxième terme ( $T_N$ ) est l'énergie cinétique des noyaux, le troisième terme ( $V_{ee}$ ) est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons, le quatrième terme ( $V_{NN}$ ) est l'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux et le dernier terme ( $V_{eN}$ ) est l'énergie potentielle d'attraction électrons-noyaux.

La résolution de (1.1) avec l'Hamiltonien ci-dessus donne les valeurs propres de l'énergie et les états propres correspondants, et ainsi toutes les propriétés du matériau à étudier. Cependant, la résolution analytique de l'équation de Schrödinger avec l'Hamiltonien trop compliqué ( $3P + 3n + n$  degrés de liberté) est presque irréalisable.

### 1.3. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born et Oppenheimer [3] consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux atomiques s'appuyant sur la différence importante entre la masse de l'électron et celle du noyau (le proton,  $H_1$ : le plus léger de tous les noyaux, pèse environ 1800 fois plus que l'électron). Par conséquent, les noyaux se déplacent plus lentement. De ce fait, pour une bonne approximation, on peut considérer que les électrons dans une molécule se déplacent dans le champ de noyaux fixes; le terme énergie cinétique des noyaux peut être négligé ( $T_n = 0$ ), et celui décrivant l'interaction entre les noyaux devient une constante évaluée simplement pour une géométrie donnée et donc n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système. De plus, le terme décrivant l'interaction électrons-noyaux peut être assimilé à un potentiel externe indépendant des positions nucléaires. L'Hamiltonien résultant est constitué par des contributions de type électroniques. Nous pouvons définir un nouveau Hamiltonien :

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} \quad (1.3)$$

La solution de l'équation de Schrödinger avec ce Hamiltonien, n'est que la fonction d'onde électronique  $\Psi_e(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\})$  décrivant le mouvement des électrons dans le champ des noyaux. Cette fonction dépend explicitement des coordonnées électroniques ( $3n$  coordonnées spatiale plus  $n$  coordonnées de Spin;  $4n$  degrés de liberté).

L'énergie électronique ressemble les contributions des énergies cinétiques  $T_e$ , énergies potentielles dues à l'interaction interélectrons,  $E_{e-e}$ , et celles dues à l'interaction électron noyau  $E_{e-n}$  :

$$E_e = T_e + E_{e-e} + E_{e-n} \quad (1.4)$$

L'énergie totale du système doit inclure l'énergie de répulsion nucléaire (pour les noyaux fixe) constante.

$$E_{Tot} = E_e + \frac{1}{2} \sum_k^N \sum_l^N \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \quad (1.5)$$

La difficulté réside toujours dans  $V_{e-e}$ , le terme décrivant l'ensemble des électrons en interaction mutuelle, ce qui fait de la résolution analytique de l'équation de Schrödinger est toujours impossible. En général, deux approximations sont proposées afin de contourner cette difficulté; méthode de Hartree-Fock (approximation ont lieu sur les fonctions d'ondes) qui fonctionne bien pour les atomes et les molécules; la théorie de la fonctionnelle de la densité-DFT-(approximation ont lieu sur l'Hamiltonien) qu'est bien adaptée pour le cas des solides [4].

#### 1.4. Approximation de Hartree-Fock

En 1927, Hartree consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen crée par les autres électrons et noyaux [5].

L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens, chacune décrit le comportement d'un seul électron :

$$H = \sum_i H_i \quad (1.6)$$

Avec:

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(\mathbf{r}_i) + V_i(\mathbf{r}_i) \quad (1.7)$$

et

$$U_i(\mathbf{r}_i) = -\sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k^0|} \quad (1.8)$$

$U_i(\mathbf{r}_i)$ : C'est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux couramment notée par  $V_N(\mathbf{r}_i)$ .

$\mathbf{R}_k^0$ : est la position fixe des noyaux (k).

De plus,

$$V_i(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.9)$$

$V_i(\mathbf{r}_i)$ : C'est le champ effectif de Hartree ( $V_H(\mathbf{r})$ ).

Le potentiel effectif est la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_N(\mathbf{r}) \quad (1.10)$$

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger. On trouve :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\mathbf{r}) + V_{eff}(\mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{r}) = E_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.11)$$

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'ondes des électrons, et l'énergie de ce système égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_n(\vec{r}_n) \quad (1.12)$$

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_n \quad (1.13)$$

En 1930, Fock a démontré que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde [6]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique. Pour corriger ce défaut, Fock, a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [5]:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_n) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_n) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Psi_n(\vec{r}_1) & \dots & & \Psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (1.14)$$

## 1.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) toutes les propriétés d'un système à plusieurs corps peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ . La DFT trouve son départ dans le modèle de Thomas et Fermi [7, 8], mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de Hohenberg et Kohn [9] d'une part et Kohn et Sham [10] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT [4].

### 1.5.1. La densité électronique

La densité électronique,  $\rho(\mathbf{r})$ , est le nombre d'électrons par unité de volume, dans un état donné,

$$\rho(\mathbf{r}) = n \int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_n \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (1.15)$$

La densité  $\rho(\mathbf{r})$  détermine la probabilité de trouver n'importe quel des  $n$  électrons dans l'élément de volume  $d\mathbf{r}^3$ , La densité électronique est une observable mesurable, s'annule à l'infini, et s'intègre au nombre total d'électrons ( $n = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3$ ) et est une fonction non-négative des seules trois variables spatiales.

### 1.5.2. Théorème de Thomas-Fermi

L'approche développée par Thomas [7] et Fermi [8] est un modèle statistique quantique des électrons (la statistique de Fermi-Dirac et le gaz homogène d'électrons  $\rho(\mathbf{r}) = \text{Cste}$ ) qui ne prend en compte que l'énergie cinétique. L'énergie cinétique d'un nuage électronique est donnée comme suit:

$$T_{TF} = C_F \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} \quad (1.16)$$

Avec  $C_F = 3(3\pi^2)^{2/3}/10$ .

L'énergie totale de Thomas-Fermi pour un système à  $n$  électrons en interaction en traitant les contributions électron-noyau et électron-électron de manière classique:

$$E = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (1.17)$$

L'utilisation de la fonctionnelle d'énergie cinétique  $T_{TF}$ , fait que ce modèle n'aura pas de succès. Un peu plus tard, Dirac (1930) [11], a proposé d'ajouter un terme de correction représentant les effets d'échange à la fonctionnelle de Thomas-Fermi  $E_X(\rho)$  et Wigner (1938) [12] a proposé le terme de l'énergie de corrélation  $E_C(\rho)$ . Donc, l'énergie totale dans le formalisme de TFD (Thomas-Fermi-Dirac) s'écrit comme:

$$E_{TFD} = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - C_X \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} / (C'_C + \rho^{1/3}(\mathbf{r})) \quad (1.18)$$

avec  $C_X = 3(3/\pi)^{1/3}/4$ ,  $C'_C = -0.056$  et  $C_C = -0.079$

### 1.5.3. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn[9] ont formulé deux théorèmes qui sont les piliers de la DFT :

#### 1.5.3.1 Premier théorème

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn s'énonce comme suit: Le potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$  est une fonctionnelle unique, à une constante près, de la densité électronique fondamentale  $\rho(\mathbf{r})$ . Comme  $V_{ext}(\mathbf{r})$  définit à son tour l'Hamiltonien  $\hat{H}$ , l'état fondamental à plusieurs particules est déterminé par  $\rho(\mathbf{r})$ .

La fonctionnelle de l'énergie électronique de l'état fondamental a pour expression :

$$E_0 = T[\rho_0] + E_{ne}[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] \quad (1.19)$$

#### 1.5.3.2 Deuxième théorème

Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn établit le caractère variationnel de la fonctionnelle de l'énergie  $E[\rho]$  et il s'énonce comme suit: On peut définir une fonctionnelle universelle de l'énergie  $E[\rho]$  en terme de la densité  $\rho(\mathbf{r})$ , valide pour tout potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . Pour chaque  $V_{ext}(\mathbf{r})$  particulier, l'énergie exacte de l'état fondamental du système est le minimum global de cette fonctionnelle et la densité qui minimise la fonctionnelle de l'énergie est la densité exacte de l'état fondamental [4].

L'énergie de l'état fondamental correspond au minimum de  $E[\rho]$ :

$$E_0 = \min_{\rho} E[\rho] \quad (1.20)$$

Cette énergie est calculée en appliquant un principe variationnel pour une fonctionnelle de la densité de charge électronique  $\delta E/\delta \rho|_{\rho_0} = 0$ . La minimisation se fait alors par le formalisme de Lagrange avec la restriction de la conservation du nombre total d'électrons ( $\int \rho(r)dr = n$ ), appelé "N-représentabilité"(Levy [13] et Lieb[14]);

$$L[\rho] = E[\rho] - \mu \left( \int \rho(r)dr - n \right) \quad (1.21)$$

avec  $\mu$  est le multiplicateur de Lagrange.

Ceci conduit à l'équation d'Euler:

$$\frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho} - V_{ext}(r) = \mu \quad (1.22)$$

$F_{HK}[\rho]$  est la fonctionnelle universelle de Hohenberg Kohn qui regroupe les termes universels :

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_{ee}[\rho(r)] \quad (1.23)$$

On fait l'ajustement de  $\mu$  de l'équation (1.22) jusqu'à ce que la satisfaction de la restriction de la conservation du nombre total d'électrons. La formulation de cette fonctionnelle  $F_{HK}[\rho]$  ou plus précisément l'énergie cinétique  $T[\rho]$  n'est pas connue. En 1965 Kohn et Sham [10] ont proposé un formalisme qui permet de contourner la difficulté dans la détermination exacte de  $F_{HK}$ .

### 1.5.4 Approche de Kohn-Sham

L'Hamiltonien du système s'écrit alors dans cette approximation comme suit :

$$\hat{H}_{KS}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n V_{eff}(r_i) \quad (1.24)$$

La densité extraite de la résolution des équations associées à  $\hat{H}_{KS}$ , soit égale à la densité du système réel avec le potentiel effectif  $V_{eff}(r)$ . Par analogie avec la méthode de HF (voir ci-dessus), les orbitales moléculaires de déterminant de Slater s'obtiennent par la résolution de l'équation de Kohn-Sham mono-électronique:

$$\hat{H}_{KS}\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}) \quad (1.25)$$

Et:

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r) \quad (1.26)$$

$\hat{H}_{KS}$  est l'opérateur Hamiltonien mono-électronique de Kohn-Sham.

Où la densité  $\rho(\mathbf{r})$  est définie en fonction des orbitales de Kohn-Sham,  $\varphi_i(\mathbf{r})$ , par:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{occup} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.27)$$

La fonctionnelle universelle de Kohn-Sham,  $F_{KS}[\rho]$ , s'écrit comme suit:

$$F_{KS}[\rho] = T_S[\rho] + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{XC}[\rho] \quad (1.28)$$

Le deuxième terme est l'énergie électrostatique classique de Hartree,  $E_H$ , et le troisième terme est l'énergie d'échange-corrélation.

Nous réécrivons ainsi, la fonctionnelle de l'énergie  $E[\rho]$  électronique de Kohn-Sham comme suit:

$$E_{KS}[\rho] = T_S[\rho] + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{XC}[\rho] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.29)$$

Pour déterminer la forme du potentiel effectif  $V_{eff}$ , on doit minimiser  $E_{KS}$ , en appliquant le principe variationnel (Eq.1.21):

$$\mu = \frac{\delta T_S[\rho]}{\delta \rho(r)} + \iint \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} + V_{ext}(r) \quad (1.30)$$

Le terme  $\delta T_S[\rho]/\delta \rho(r)$  se détermine facilement en considérant l'Hamiltonien  $\hat{H}_{KS}$  (1.26). La fonctionnelle de l'énergie correspondente  $\hat{H}_{KS}$  est:

$$E_{V_{eff}}[\rho'] = T_S[\rho'] + \int V_{eff}(\mathbf{r})\rho'(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.31)$$

Appliquons le principe variationnel à  $E_{V_{eff}}[\rho']$ , on trouve:

$$\frac{\delta T_S[\rho]}{\delta \rho} + V_{eff}(r) = \mu_{eff} \quad (1.32)$$

$\mu_{eff}$  ; Le potentiel chimique du système fictif devrait coïncider avec celui du système réel  $\mu$ . On obtient;

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \underbrace{\iint \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'}_{V_H} + \underbrace{\frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho}}_{V_{XC}} \quad (1.33)$$

Le potentiel  $V_{eff}$  dépend des orbitales de Kohn -Sham, solutions de l'équation (1.25), à travers la densité  $\rho$ . Cette équation se résout de manière auto cohérente. Afin de rendre la DFT pratiquement utilisable, différentes approximations ont été proposées pour mieux traiter les effets d'échange-corrélation inclus dans  $E_{XC}$ ,

### 1.5.5. Energie d'échange-corrélation

Afin de permettre la résolution des équations de Kohn-Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été proposées,

### 1.5.5.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'idée principale de LDA est de considérer un système électronique inhomogène comme étant localement homogène, puis d'utiliser l'énergie d'échange et de corrélation correspondante à un gaz homogène d'électrons qu'est le seul système pour lequel la forme d'énergie d'échange-corrélation est connue avec précision. Cette approche consiste à considérer la densité  $\rho(\mathbf{r})$  comme étant localement constante et uniforme. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante:

$$[\rho(r)] = \int \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)]\rho(r)dr \quad (1.34)$$

$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$  est la densité d'énergie d'échange-corrélation (énergie/particule) d'un gaz d'électrons uniforme de densité  $\rho(\mathbf{r})$ .

La fonctionnelle  $E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$  peut être décomposée en contribution d'échange et celle de corrélation,

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = E_X^{LDA}[\rho(r)] + E_C^{LDA}[\rho(r)] \quad (1.35)$$

L'énergie d'échange est donnée par la formule de Dirac [11] :

$$E_X^{LDA}[\rho(r)] = -C_X \int \rho^{\frac{4}{3}}(r)dr \quad (1.36)$$

$$\text{Avec } -C_X = -3/4\sqrt{3/\pi}.$$

Plusieurs paramétrisations différentes ont été proposées; Barth et Hedin (1972) [15], Vosko et *al* (1980) [16], et Perdew et Zunger (1981) [17], Ceperley et Alder -les résultats les plus précis- [18]...etc.

L'utilisation de la LDA dans les calculs de structure de bandes des semi-conducteurs et des isolants a révélé une forte sous-estimation, de 40 ~ 50%, des largeurs de bande interdites [4]. Ce problème est remédié avec l'utilisation de la méthode GW de Hedin [19] qui reproduit approximativement les gaps expérimentaux. De plus, pour les systèmes fortement corrélés, comme les oxydes de métaux de transition (CoO, FeO...), qui présentent de fortes corrélations intrasites entre leurs bandes *d* (ou *f*) [4], la LDA a rencontré une difficulté dans leur description (l'ouverture du gap d'énergie au niveau de Fermi). Ce défaut est surmonté par l'introduction d'une correction en termes d'interaction intrasite *U* d'Hubbard donnant lieu à la LDA+*U* [20].

### 1.5.5.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Les approches GGA introduisant semi-localement les non-homogénéités de la densité, à travers un développement de l'énergie de l'échange-corrélation en série de puissance de la densité et de ses gradients. La fonctionnelle GGA d'échange-corrélation, s'exprime comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) f[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (1.37)$$

Comme dans la LDA, l'échange et la corrélation GGA sont traités séparément;

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] = E_x^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] + E_c^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] \quad (1.38)$$

De manière générale, on écrit l'énergie d'échange GGA sous la forme :

$$E_x^{GGA} = E_x^{LDA} - \sum_{\sigma} F(s_{\sigma}(r)) \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}(r) d\mathbf{r} \quad (1.39)$$

$$s_{\sigma}(r) = [\nabla\rho_{\sigma}(r)] / \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}(r) \quad (1.40)$$

$F(s_{\sigma})$  : est une fonction du gradient réduit  $s_{\sigma}$  de densité de spin  $\sigma$ .  $s_{\sigma}$  peut être vu comme une mesure locale de l'inhomogénéité. Il existe plusieurs formes pour la fonction  $F(s_{\sigma})$ ; FT97 proposée par Filatov et Thiel [21], l'échange de la PW91 de Perdew [22], et les fonctionnelles CAM(A), la CAM(B) développées par Handy et ses collaborateurs [23], fonctionnelle de Becke (B86) [24], fonctionnelle de Perdew (P86) [25], fonctionnelle LG proposée par Lacks et Gordon [26], la PBE96 de Perdew-Burke-Ernzerhof [27].

Le traitement des solides semi-conducteurs et des isolants par la GGA a révélé une sous-estimation des valeurs de leurs gaps d'énergie. Pratiquement, toutes les fonctionnelles GGA, cités ci-dessus, permettent une amélioration par rapport à la LDA, mais, ce n'est pas obligatoire, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système à étudier.

## Bibliographies

- [1] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules- Theory and Computational Methods* (Cambridge University Press UK, 2006).
- [2] M. C. Payne M. P. Teter and D. C. Allan T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, *Modern Physics*. 64 (1992) 4.
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, 84 (1927) 457.
- [4] Kh. HADDADI, Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XN<sub>3</sub>.2013, Univ. Ferhat Abbas de Sétif, Algérie.
- [5] D. R Hartree, *Proc- Combridge Philos. Sos.*24,89 (1928}
- [6] V. Fock, *Z. Physik* 61 (1930) 126-148.
- [7] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23 (1928) 542.
- [8] E. Fermi. *Z. Phys*, 48: i 3 (1928).
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136, (1964) 864.
- [10] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [11] P.A.M. DIRAC, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 26 (1930) 376.
- [12] E.P. Wigner, *Trans. Faraday Soc.* 34 (1938) 678.
- [13] M. Levy. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 76:, (1979) 6062
- [14] E. Lieb, in *Physics as Natural Philosophy*.edited by A. Shimony and H. Feshbach, 1982, MIT Press. Cambridge.
- [15] U. Van Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* 5, (1972)1629 .
- [16] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- [17] J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [18] D.M. Ceperley and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566.
- [19] L. Hedin, *Phys. Rev.* 139, A796 (1965).
- [20] V. I. Anisimov, J. Zaanen and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B*44 (1991) 943.
- [21] M. Filatov and W. Thiel, *Mol. Phys.* 91 (1997) 847

[22] J.P. Perdew, dans *Electronic Structure of Solids*, P. Ziesche et H. Eschrig (éd.), AkademieVerlag, Berlin, 1991.

[23] F.A. Hamprecht, A.J. Cohen, D.J. Tozer, N.C. Handy. *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 6264.

[24] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 84 (1986) 4524.

[25] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* 33 (1986) 8822.

[26] D. J. Lacks et R. G. Gordon, *Phys. Rev. A*, 47 (1993) 4681.

[27] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.

# *Chapitre :02*

## *Cadre Théorique*

*Approches Ondes Planes et Pseudo-potentiels*

## CHAPITRE:2

### Approches ondes planes et pseudo-potentiels

#### 2.1 Introduction

En effet, la résolution des équations de Kohn-Sham nécessite l'utilisation d'un deuxième type d'approximation qui est d'ordre "technique " lié à la mise en œuvre pratique d'un code de calcul (et non à la DFT), et concerne les choix effectués pour simplifier la résolution de ces équations ; il s'agit principalement du choix de la base des fonctions d'ondes pour projeter les états nanoélectroniques de Kohn-Sham et du choix de la forme du potentiel effectif généré par un nombre infini de noyaux où d'ions, c.-à-d., le potentiel externe.

L'idée fondamentale d'un pseudo-potentiel est le remplacement d'un potentiel avec un autre. L'application primaire en structure électronique est de remplacer le potentiel fort de coulomb du noyau et des effets des électrons étroitement liés au noyau (les électrons du cœur) par un potentiel ionique efficace agissant sur les électrons de valence[1]. L'approche pseudo-potentielle (PP) utilise une description quantique pour les interactions électroniques dans le cadre de la DFT. Elle consiste en un couplage d'ondes planes et de pseudo-potentiel au moyen d'une technique de transformée de Fourier [2].

Cette méthode apparaît comme extrêmement précise et raisonnablement rapide pour la simulation des matériaux et a déjà démontré son efficacité dans l'étude de divers types de matériaux [3].

Le problème qui se pose est que les calculs deviennent de plus en plus coûteux au fur et à mesure que la taille des atomes augmente, à cause d'une part, de l'augmentation du nombre d'électrons et d'autre part du caractère localisé de certaines orbitales, comme par exemple les orbitales d (notre cas de simulation). Le fait que les orbitales de Kohn-Sham doivent être orthogonales entre elles, ce qui induit une augmentation importante de l'énergie cinétique maximale, c'est-à-dire du nombre d'ondes planes, avec le nombre d'électrons [4].

Il est maintenant bien connu que la combinaison de la puissance de la technique d'ondes planes et du concept pseudo-potentiel est extrêmement utile pour la

description de la liaison chimique [5]. Dans ce deuxième chapitre on ne s'intéresse qu'à la description des deux approches implémentées dans le code de calcul "CASTEP" : les ondes planes et pseudo-potentiels.

## 2.2 L'approche d'ondes planes

Les bases d'ondes planes sont intensivement employées dans les calculs de la structure électroniques depuis qu'elles offrent la possibilité d'améliorer la convergence sur les calculs en augmentant leurs dimensions. Ainsi, la base d'ondes planes est complètement indépendante des positions atomiques, et elle est particulièrement bien adoptée pour les dimensions des systèmes étudiés.

Dans la plus part des problèmes physiques, les systèmes étudiés possèdent une ou plusieurs dimensions qui peuvent être considérées comme infinies (Fil, surface, solide). Le nombre d'électrons du système est lui aussi infini, problème intraitable numériquement. On doit alors revenir aux systèmes périodiques et donc au théorème de Bloch, qu'est fondamental pour la physique du solide, pour surmonter ce problème.

### 2.2.1 Description du cristal

Pour étudier le système {noyau + électrons}, on avait utilisé dans les parties précédentes les équations de Kohn et Sham, du type Schrödinger à une particule et qui se résolvent de façon auto-cohérente :

$$H_{eff}\varphi_i(\vec{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}) \quad (2.1)$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{pseudo}(\rho(r)) + V_H(\rho(r)) + V_{xc}(\rho(r)) \quad (2.2)$$

Dans le cristal parfait, les équations de Kohn-Sham décrivent les électrons de valence dans le potentiel créé par le réseau périodique des pseudo-noyaux et par tous les autres électrons. Il nous reste donc une tâche énorme : la représentation d'une infinité d'électrons se déplaçant dans le potentiel d'une infinité de noyaux. On doit alors réussir à calculer une fonction d'onde pour chacun de ces électrons. Pour atteindre ce but, nous nous servirons de la symétrie du cristal.

Un cristal est défini par un motif cristallin et trois vecteurs ( $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ ) qui définissent le réseau de Bravais du cristal. Les électrons de valence se meuvent dans un potentiel de réseau périodique :

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.3)$$

où,  $\mathbf{R}$  est le vecteur de translation du réseau :  $\mathbf{R} = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$  avec les  $l_i$  ( $i = 1, 2$  et  $3$ ) sont des entiers. La symétrie de translation du réseau nous permet d'écrire les expressions de la densité de charge et le potentiel effectif Kohn-Sham  $V_{eff}(\mathbf{r})$  comme suit :

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.4)$$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{eff}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.5)$$

### 2.2.2 Théorème de Bloch

En 1929, Felix Bloch [6] a discuté les conséquences de la symétrie cristalline des solides sur les calculs des fonctions d'ondes, et a fait énoncé le théorème suivant : la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel externe périodique,  $V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r})$  pour tout  $\mathbf{R}$  appartenant au réseau de Bravais, peut être écrit sous forme d'onde plane  $e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}$  qui multiplie une fonction  $u_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  ayant la périodicité du réseau de Bravais :

$$\varphi_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} u_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}), \quad (2.6)$$

avec

$$u_j^{(\mathbf{r})}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

$\mathbf{K}$ : est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (noté ZB) du réseau réciproque du cristal, appelé aussi vecteur de Bloch. Il caractérise la fonction d'onde nanoélectronique  $\varphi_j(\mathbf{r})$  et les valeurs propres correspondantes  $\varepsilon_j$ . Pour un  $\mathbf{k}$  donné il existe plusieurs états propres indépendants. Les équations (2.6) et (2.7) impliquent que :

$$\varphi_j^{(\mathbf{K})}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{R})} \varphi_j^{(\mathbf{K})}(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

Pour tout  $\mathbf{R}$  appartenant au réseau de Bravais ; l'application d'une translation de vecteur  $\mathbf{R}$  à une fonction d'onde conduit à la même fonction à un facteur de phase près.

$e^{i(\mathbf{K}\cdot\mathbf{R})}\varphi_j^{(K)}(\mathbf{r})$  est la partie périodique de la fonction d'onde. La densité de probabilité  $|\varphi_j^{(K)}(\mathbf{r})|^2$  est exactement la même parce que le facteur de phase purement imaginaire s'annule. La démonstration du théorème de Bloch peut être trouvée dans le livre d'Ashcroft et Mermin [7].

Le théorème de Bloch permet de simplifier le problème, c.-à-d., au lieu de devoir le résoudre sur l'espace entier (cristal de dimensions presque infinies), il peut être résolu dans une maille élémentaire du cristal infini (en fait il s'agit de la première zone de Brillouin), mais en un nombre infini de points  $\vec{K}$ .

### 2.2.3 Développement des $\varphi_j^{(k)}(\mathbf{r})$ sur la base d'ondes planes

En général, toute fonction d'onde dans l'espace réel peut être écrite comme une transformée de Fourier d'une fonction dans l'espace réciproque,

$$u_K(\mathbf{r}) = \int e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} \widetilde{u}_K(\mathbf{g}) d\mathbf{g} \quad (2.9)$$

Mais en raison de la périodicité de  $u_K(\mathbf{r})$ , les seules valeurs permises de  $\mathbf{g}$  sont celles qui vérifient  $e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{a}_j} = 1$ , i.e.  $\mathbf{g}\cdot\mathbf{a}_j = 2n\pi$  pour  $j=1, 2, 3$  ; les trois vecteurs de la cellule. Les vecteurs  $\mathbf{g}$  de la transformée de Fourier (2.9) sont limités pour les vecteurs  $\mathbf{G}$  du réseau réciproque, et l'expression générale de la fonction d'onde est :

$$\varphi^{(K)}(\mathbf{r}) = (\Omega^{-1/2}) e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} c_k(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.10)$$

D'où, en raison de la périodicité, la transformée de Fourier (2.9) devient une série de Fourier, où les coefficients de Fourier sont les  $C_k(\mathbf{G})$ . La restriction des valeurs possibles de  $\mathbf{g}$  à des vecteurs de réseau réciproques s'assure que les conditions aux limites périodiques (PBC) sont forcément vérifiées.

On définit maintenant les fonctions de base d'ondes planes.

$$\phi_G(\mathbf{r}) = \Omega^{-1/2} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.11)$$

Qui sont convenablement normalisée dans la supercellule :

$$\langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle = \Omega^{-1} \int e^{i(G-G').r} dr = \Omega^{-1} (\Omega \delta_{G,G'}) = \delta_{G,G'} \quad (2.12)$$

De sorte que les ondes planes correspondant à des vecteurs d'ondes différentes,  $\mathbf{G} \neq \mathbf{G}'$ , sont orthogonales. Les fonctions d'onde pour des différents états propres  $j$  peuvent s'écrire comme:

$$\varphi_j^{(k)}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} C_{j\mathbf{K}}(\mathbf{G}) \phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

Les fonctions d'onde correspondant à des vecteurs  $\mathbf{k}$  différents obéissent à des équations de Schrödinger séparées [8].

Le facteur de phase peut être incorporé dans la définition des fonctions de base, qui seront devenues dépendantes sur le point particulier dans la zone de Brillouin :

$$\phi_{\mathbf{G}}^k(\mathbf{r}) = \Omega^{-1/2} e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \quad (2.14)$$

De sorte que:

$$\varphi_j^{(K)}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} C_{j\mathbf{K}}(\mathbf{G}) \phi_{\mathbf{G}}^k(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

Les coefficients d'ondes planes  $C_{j\mathbf{K}}(\mathbf{G})$  prennent la forme suivante en termes de la fonction d'onde de l'espace réel :

$$C_{j\mathbf{K}}(\mathbf{G}) = \int_{\Omega} \phi_{\mathbf{G}}^k(\mathbf{r}) \varphi_j^{(k)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \Omega^{-1/2} \int_{\Omega} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \varphi_j^{(k)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.16)$$

### 2.2.4 Equations de Kohn-Sham dans la base d'ondes planes

L'utilisation de la base d'ondes planes pour l'expansion des fonctions d'ondes électroniques apporte une grande simplicité à l'écriture des équations de Kohn-Sham. Les éléments de matrices  $\mathbf{H}$  et  $\mathbf{S}$  se calculent facilement :

$$S_{G,G'}^k = \delta_{G,G'} \quad (2.17)$$

Puisque les ondes planes sont orthogonales comme montré (2.12). La contribution cinétique et potentielle aux éléments de la matrice  $\mathbf{H}$  ( $H_{G,G'}^k = T_{G,G'}^k + V_{G,G'}^k$ ) sont données par :

$$T_{G,G'}^k = -\frac{1}{2} \langle \phi_G^k | \nabla^2 | \phi_{G'}^k \rangle = -\frac{1}{2} |\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2 \delta_{G,G'} \quad (2.18)$$

$$V_{G,G'} = \langle \phi_G^k | \tilde{V} | \phi_{G'}^k \rangle = \Omega^{-1} \int V(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{G}-\mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \hat{V}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \quad (2.19)$$

Où  $\hat{V}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$  est la transformée de Fourier du potentiel de Kohn-Sham. Si  $\hat{V}$  est local, les éléments de la matrice sont indépendants de  $\mathbf{k}$ . Par conséquent, dans la base d'ondes planes, l'équation aux valeurs propres (2.1) devient

$$\sum_{G'} \left[ \frac{1}{2} |\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2 \delta_{G,G'} + \hat{V}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] C_{jk}(\mathbf{G}) = \varepsilon_{jk} C_{jk}(\mathbf{G}') \quad (2.20)$$

Cette dernière se résout par diagonalisation de la matrice hamiltonienne, et la taille de la matrice à diagonaliser dépend de la dimension de la base des fonctions d'onde utilisée.

### 2.2.4.1 L'énergie de coupure

Théoriquement, il faudrait utiliser une base infinie d'ondes planes, mais en pratique, le développement en série est tronqué à un certain terme qui est défini par l'énergie de coupure  $E_{cut}$ . Plus précisément, on se limite aux ondes planes ayant une énergie cinétique inférieure à  $E_{cut}$ .

$$\frac{1}{2} |\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2 < E_{cut} \quad (2.21)$$

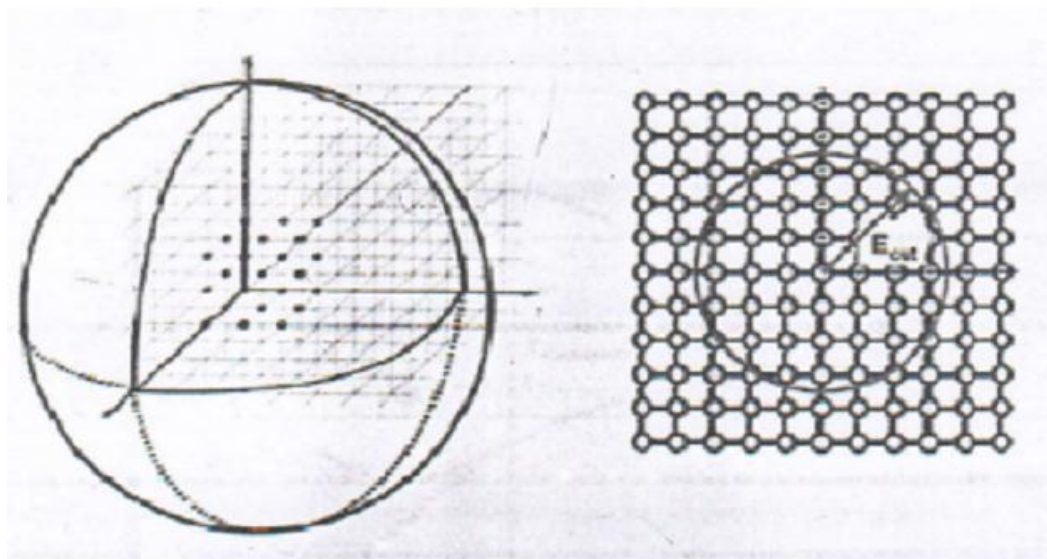


Figure (2-1): Convergence de l'énergie de coupure ( $E_{cut}$ )

Une augmentation de  $E_{cut}$  permet d'étendre la base et d'améliorer ainsi la précision du calcul, mais conduit évidemment à une augmentation du temps de calcul. L'énergie de potentiel utilisé et du système étudié, de sorte qu'il est nécessaire d'effectuer des études de convergence avant d'interpréter les résultats. [13]

Alors le nombre d'ondes planes est obtenu à partir de nombre  $\mathbf{k}$  et  $\mathbf{G}$  de vecteur est défini Comme :

$$N_{PW} \approx N_K \times \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{\frac{3}{2}} \quad (2.22)$$

Où  $N_K$  est le nombre de vecteurs  $\mathbf{k}$  à l'aide desquels la zone de Brillouin est échantillonnée, et  $\Omega$  est le volume de la cellule de simulation.

### 2.2.5 Échantillonnage de la zone de Brillouin

Grâce au théorème de Bloch, le problème consistant à résoudre un nombre infini d'équations à une particule est transformé à celui de la résolution d'un nombre fini d'équations pour un nombre infini de points-k dans un volume fini (la ZB). Pratiquement, il est nécessaire de choisir un ensemble discret de vecteurs  $\mathbf{k}$  pertinents pour présenter correctement les états fictifs dans l'espace réciproque. Dans le cas des isolants ou des semi-conducteurs, on obtient de bons résultats de l'énergie totale avec un petit nombre de points-k par contre, le cas d'un métal nécessite un nombre très important pour décrire avec précision la surface de Fermi. Il faudra donc trouver un arrangement entre le temps de calcul et le nombre de points-k qui donne des valeurs d'énergie convergées.

Dans la DFT, le calcul de la densité électronique conditionne toutes les propriétés de l'état fondamental du système, que ce soient les états de Kohn-Sham (via le potentiel  $V_{KS}$ ), ou des propriétés intégrées comme l'énergie totale et par conséquent les différentes propriétés physico-chimiques. La densité électronique dans la base d'ondes planes (continue) se calcule en intégrant sur toute la zone de Brillouin en sommant sur toutes les bandes  $j$  occupées :

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_j \int_{ZB} \rho_j^{(k)}(\mathbf{r}) d\mathbf{K}, \quad \text{avec} \quad \rho_j^{(k)}(\mathbf{r}) = \left| \varphi_j^{(k)}(\mathbf{r}) \right|^2 \quad (2.23), (2.24)$$

Différentes méthodes d'échantillonnage ont été proposées pour calculer le potentiel électronique dans la première zone de Brillouin comme les méthodes de

Shadi et Cohn [14], Joannopoulos et Cohn [15], Evarestov et Smirnov [16] ou celle de Monkhorst et Pack [17]. C'est cette dernière méthode que nous avons utilisée dans nos calculs.

## 2.3 Pseudo-potentiels

### 2.3.1 L'approche des pseudo-potentiels (PP)

La famille des méthodes fonctionnelles de densité de Kohn-Sham se diffèrent par deux approches: dans la première on traite les électrons de cœur et de valence, appelée approche de tous-électron (AE ; all-électron), alors que la deuxième, appelée l'approximation de pseudo-potentielle élimine l'effet des électrons du cœur. Toutes les deux approches sont intimement liées. Les calculs d'AE (All-Electron) sont généralement cher en dépenses informatiques, excepté les systèmes avec un petit nombre atomique, puisqu'un grand nombre de fonctions de base sont exigées pour capturer le comportement oscillant de l'onde électronique fonctionnant près des noyaux. Lorsque le nombre d'électrons à traiter augmente, la résolution de l'équation de Schrödinger devient difficile à résoudre et les temps de calculs augmentent très vite. Par ailleurs, les propriétés physico-chimiques les plus étudiées dans les systèmes moléculaires ne font intervenir que les électrons de valence.

Il est donc raisonnable de ne pas traiter explicitement les électrons du cœur et de remplacer leurs effets sur les électrons de valence par un potentiel fictif, appelé couramment Pseudo-potentiel[4].

### 2.3.2 Concept des pseudo-potentiels

L'approximation du pseudo-potentiel présente un grand intérêt dans le calcul théorique de la structure électronique de la matière, car elle permet de ne traiter explicitement que les électrons de valence; permettant ainsi un gain important dans les ressources informatiques nécessaires aux calculs [5]. Cette approche est basée sur le fait qu'une grande majorité des propriétés physiques et chimiques des matériaux ne dépendent que du comportement des électrons de valence. En effet, dans un atome, seuls les électrons de périphériques (en petit nombre) contribuent à la formation des liaisons chimiques, alors que les électrons du cœur (en grand nombre) sont eux fortement liés au noyau atomique et donc peu sensible à l'environnement proche de l'atome [9]. Cette approximation, dite 'frozencoré

approximation', provient du fait que les électrons proches du noyau restent relativement inertes lorsque l'on change l'environnement chimique de l'atome: Ils ne changent pas d'état [10].

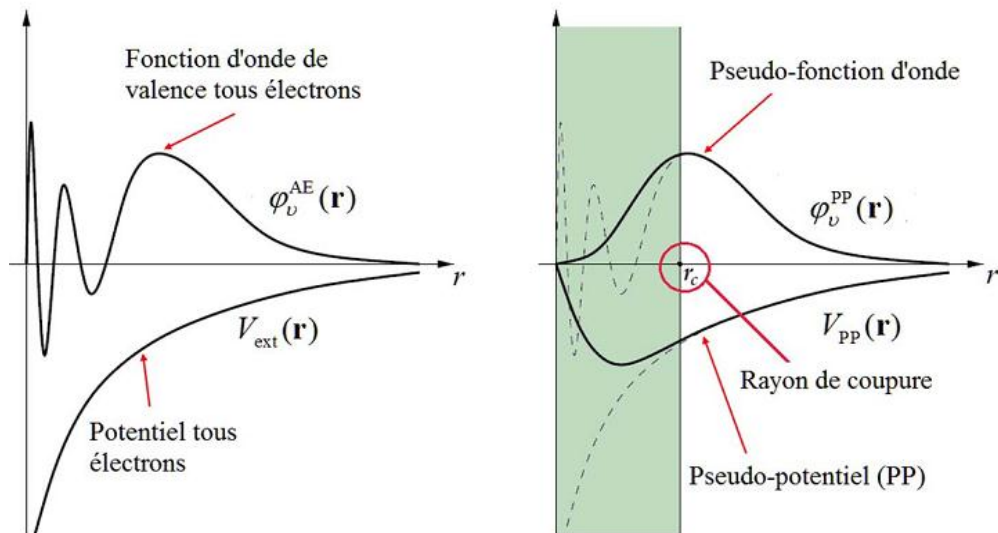
L'avantage de cette approximation est que le nombre d'électron apparaissant d'une manière explicite dans les calculs soit réduit, donc le nombre d'équation à résoudre s'en trouve fortement réduit c'est- à dire seuls les électrons de valence sont pris en compte. La méthode des pseudo-potentiels exploite ceci en retirant les électrons de cœur du calcul et remplaçant eux et le fort potentiel électrons-noyau par un potentiel doux, un pseudo-potentiel, agissant sur des pseudo-fonctions d'onde plutôt que les fonctions d'onde des électrons de valence.

**Pratiquement:**

$$\text{Pour: } |r| > r_c \Rightarrow \begin{cases} V_{PP}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) \\ \varphi_v^{PP}(\mathbf{r}) = \varphi_v^{AE}(\mathbf{r}) \end{cases}$$

Pour:  $|r| < r_c \Rightarrow$  \*le potentiel et les fonctions d'ondes de sont adoucies.

\*Le pseudo-potentiel est différent de  $Z/r$  à l'intérieur de  $r_c$  et les pseudo-fonctions d'ondes n'oscillent pas comme le montre la figure II.2.



**Figure 2.2:** Représentation schématique de la construction de la pseudo-fonction d'onde et le pseudo-potentiel

Le pseudo-potentiel tente de reproduire l'interaction générée par le vrai potentiel sur les électrons de valence sans inclure explicitement dans le calcul les électrons du cœur. Il est de ce fait construit de manière à ce que les caractéristiques de déphasage qu'il produit sur les pseudo-fonctions d'onde de valence soient identiques à celles résultant de l'action du cœur ionique sur les vraies fonctions d'onde de valence, tout en générant des pseudo-fonctions d'onde dépourvues d'oscillations (et ainsi de nœuds) dans la région du cœur ionique [11].

Par conséquent, il rend les solutions de l'équation de Schrödinger beaucoup plus simples, en permettant l'expansion des fonctions d'onde dans un ensemble relativement petit d'ondes planes [9]. alors modifie l'équation de Khonsham :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \left[ \int \frac{\rho_v(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}[\rho_v(r)] + V^{psp}(r) \right] \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (2.25)$$

### 2.3.3 Théorie des pseudo-potentiels :

Historiquement, l'approche des pseudo-potentiels a été initialement proposée par Fermi (1934) [20] puis Heilmann (1935) [21]. Cependant, malgré la simplification apportée aux calculs de la structure électronique par les pseudo-potentiels, ils sont restés oubliés jusqu'à la fin des années 50. Ce n'est qu'en 1959, avec Phillips et Kleinman [22-23], que les Pseudo-potentiels ont été relancés à nouveau [25].

Inspiré de la méthode d'ondes planes orthogonalisées (OPW) [24], dans laquelle les fonctions d'onde de valence sont développées en utilisant une base consistante d'ondes planes orthogonalisées avec les états du cœur  $\varphi_c$ ;

$$\varphi_{OPW}(\mathbf{K} + \mathbf{G}) = \varphi_{PW}(\mathbf{K} + \mathbf{G}) - \sum_{\alpha,c} \langle \varphi_c | \varphi_{PW}(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \rangle \varphi_{\alpha,c} \quad (2.26)$$

Où  $\varphi_{PW}$  est une onde plane et  $\varphi_{OPW}$  est l'OPW correspondante (la somme est sur tous les états du cœur et les atomes  $\alpha$ ).

### 2.3.4 Pseudo-potentiels à norme conservée :

L'efficacité et la sophistication des pseudo-potentiels ont considérablement évoluées depuis la construction de Phillips-Kleinman. On se place d'emblée 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 :

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (2.27)$$

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

Etant donné la symétrie sphérique de l'atome, on peut considérer une équation du type Schrödinger radiale où il n'intervient que la partie radiale de la fonction d'onde  $R_{n,l}$

La famille des pseudopotentiels à norme conservée respecte les conditions suivantes :

1) les valeurs propres des fonctions d'ondes pseudo (PP) et tous électrons (AE) doivent être gales pour une configuration électronique choisie de l'atome ;

$$\varepsilon_l^{PP} = \varepsilon_{nl}^{AE} \quad (2.28)$$

2) Les pseudo-fonctions d'ondes ne devraient pas avoir des surfaces nodales (les pseudo-fonctions d'onde ne doit pas avoir des nœuds).

3) Les fonctions d'ondes pseudo et tous électrons sont égales au-delà de rayon de coupure Choisi  $r_c$

$$R_l^{PP}(r) = R_{nl}^{AE}(r), \quad \text{si } r \geq r_c \quad (2.29)$$

4) A l'intérieur de  $r_c$  ( $r < r_c$ ), les normes des fonctions d'ondes pseudo et tous électrons sont égales ;

$$\int_0^{r_c} dr |r R_l^{PP}(r)|^2 = \int_0^{r_c} dr |r R_{nl}^{AE}(r)|^2, \quad \text{si } r < r_c \quad (2.30)$$

5) les dérivées logarithmiques des fonctions d'ondes pseudo et tous électrons s'accordent Pour  $r \geq r_c$

### 2.3.5 Pseudo-potentiels de Vanderbilt Ultra soft (US-PP) :

Vanderbilt(1990) a construit une nouvelle classe des pseudo-potentiels dans lesquels les pseudo-fonctions d'onde peuvent être arbitrairement lisses dans la région de cœur [18],c'est pourquoi ceux-ci sont appelés par des pseudo-potentiels ultrasoft. Le but de ce pseudo est de réduire frottement l'énergie de coupure nécessaire pour décrire des orbitales localisées en autorisant l'utilisation d'un rayon de coupure plus grand que pour le pseudo potentiel a norme conservée.

Les pseudo-potentiels d'Ultra-Soft (US-PP) ont un autre avantage, ils sont beaucoup plus doux que les potentiels à norme conservée, ce qui a comme conséquence une transférabilité et une exactitude bien meilleures que pour d'autres pseudo-potentiels. Mais le pseudo-potential ultrasoft demande moins d'énergie de coupure et plus de points par rapport à la norme conservée.

Les potentiels d'Ultra-Soft (US-PP) traitent habituellement les états peu profonds de cœur comme valences. Ceci s'ajoute également à l'exactitude et à la transférabilité élevée des Potentiels [19].

**Bibliographies:**

- [1]M. C. Warren, G. J. Ackland, B. B. Karki, S. J.Clark, "Phase Transitions in Silicate Perovskites from First Principles", *Mineral.Mag.*, 62, 585-598 (1998.).
- [2]:M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, , C. J. Pickard; P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C . Payne, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code", *J. Phys .Condens. Matter*, 14, (20022717-2743 ).
- [3]:M. Mattesini, proposition et modélisation ab initio de nouveaux matériaux ultras-durs, thèse de Doctorat, Université de BordeauxI (2001).
- [4]:M. D. Segall, R. Shah, C. J. Pickard, M. C. Payne, "Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials", *Phys. Rev. B*, 54, (1996) 16317-16320.
- [5]:M. C. Payne, M. C. Teter, M. P. Allan, D. C. Arias,T. A. Joannopoulos, J. D. "Iterative Minimization Techniques for Ab Initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients", *Rev. Mod. Phys.*, 64, (1992) 1045-1097.
- [6]: F. Bloch. *Z. Phys.*, 59 (1929) 208.
- [7]:N.W. Ashcroft et N.D. Mermin, *Physiques des Solides* (traduit par Franck Biet et Hamid Kachkachi) (EDP Sciences, France 2002)
- [8]:J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules- Theory and Computational Methods* (CambridgeUniversity Press UK, 2006).
- [9]:N. Troullier, J. L. Martins, "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations", *Phys. Rev. B*, 43, (1991) 1993-2006.
- [10]:M. C. Warren, G. J. Ackland, B. B. Karki, S. J.Clark, "Phase Transitions in Silicate Perovskites from First Principles", *Mineral.Mag.*, 62, (1998) 585-598.
- [11]:M.C. Payne, M.P. Teter, D.C.Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys*, Vol 64 (1992) 1045.
- [12]: V. Milman, B. Winkler, J. A. White, C. J. Pickard, M. C. Payne, E. V. Akhmatkaya, R. H. Nobes, "Electronic structure, properties and phase stability of

inorganic crystals: A pseudopotential plane-wave study", *Int. J. Quantum Chem.* 77, (2000) 895-910.

[13]: Marco Goffinet, Mémoire de Licencié "ÉTUDE AB-INITIO D'OXYDES MULTIFERROÏQUES : APPLICATION AU  $\text{BiFeO}_3$ ". UNIVERSITÉ DE LIÈGE 2006

[14]: D. J. Shade and M. L. Cohn. *Phys. Rev. B*, 8, (1973) 5747.

[15]: J. D. Giannopoulos and M. L. Cohn. *J. Phys. C*, 6: (1973) 1572.

[16]: R. A. Evarestov and V. P. Smirnov, *Phys. Status Solidi*, 119:9 (1983).

[17]: H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, 13: (1976) 5188.

[18]: Gerald Bastard, *Wave mechanics applied to semiconductor hetero-structures*, Les éditions de physique, paris, (1988).

[19]: Peter Y. YU, Manuel Cardona. *Fundamentals of semiconductors Physics and Materials properties* Springer (2001).

[20]: E. Fermi, *Il Nuovo Comment* 11, (1934) 157.

[21]: H. Hellmann, *J. Chem. Phys.* 3 (1935) 61.

[22]: J. C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev.* 116 (1959) 287.

[23]: E. Antončík, *J. Phys. Chem. Solids* 10 (1959) 314.

[24]: C. Herring, *Phys. Rev.* 57 (1940) 1169.

[25]: C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques, *A Primer in Density Functional Theory* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany 2003).

*Chapitre :03*  
*Code CASTEP*

## Chapitre:3

### Code CASTEP

#### 3.1. Aperçu sur le code CASTEP

Les calculs présentés dans ce mémoire ont été réalisés en utilisant le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [1-3]. Il utilise la DFT pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Les fonctions d'ondes électroniques sont développées dans une base d'ondes planes définie par l'utilisation des conditions aux limites périodiques (PBC) et le théorème de Bloch. Des procédures de minimisation direct de l'énergie sont utilisées pour obtenir les fonctions d'onde électroniques et la densité de charge correspondante. Le potentiel électron-ion est décrit au moyen de pseudopotentiels *ab initio* (à norme conservée et ultradoux). CASTEP utilise la méthode de Monkhorst-Pack pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin [4].

Deux algorithmes SCF (Self-consistent Field) sont implémentés dans le code CASTEP pour déterminer l'état fondamental électronique des systèmes étudiés:

- Density Mixing (DM) [5], il est généralement plus rapide et n'est pas variationnel. Ceci conduit à l'instabilité de convergence. Dans cet algorithme, la somme des valeurs propres électroniques est minimisée, en basant sur le gradient conjugué (conjugate gradient-based approach), au lieu de la minimisation autocohérente de l'énergie totale. La nouvelle densité électronique ( $\rho_{out}$ ) est mélangée avec la densité initiale ( $\rho_{in}$ ) et le processus se répète jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. CASTEP supporte, dans l'ordre croissant de robustesse, quatre méthodes de mixture : mixture linéaire (linear mixing), mixture de Kerker (Kerker mixing), mixture de Broyden (Broyden mixing), et mixture de Pulay (Pulay mixing). La technique *density-mixing* converge aussi bien pour les cas des isolants et des métaux.

- All bands/EDFT [6], il est variationnel mais est généralement plus lent. De plus, il implique la minimisation de l'énergie totale en utilisant la technique de gradient conjugué préconditionné [3]. Le choix de l'un ou de l'autre algorithme est gouverné par les difficultés de convergence de CASTEP pour un système donné.

La détermination de la structure optimisée d'un tel système passe par le calcul puis la minimisation des forces qui s'appliquent à chacun des atomes qui le constituent. Ces forces sont obtenues par le théorème de Hellmann-Feynman [7]. L'Hamiltonien total du système dépend paramétriquement des positions nucléaires. Soit un noyau  $I$  de position  $\mathbf{R}_I$ , la force exercée sur lui est:

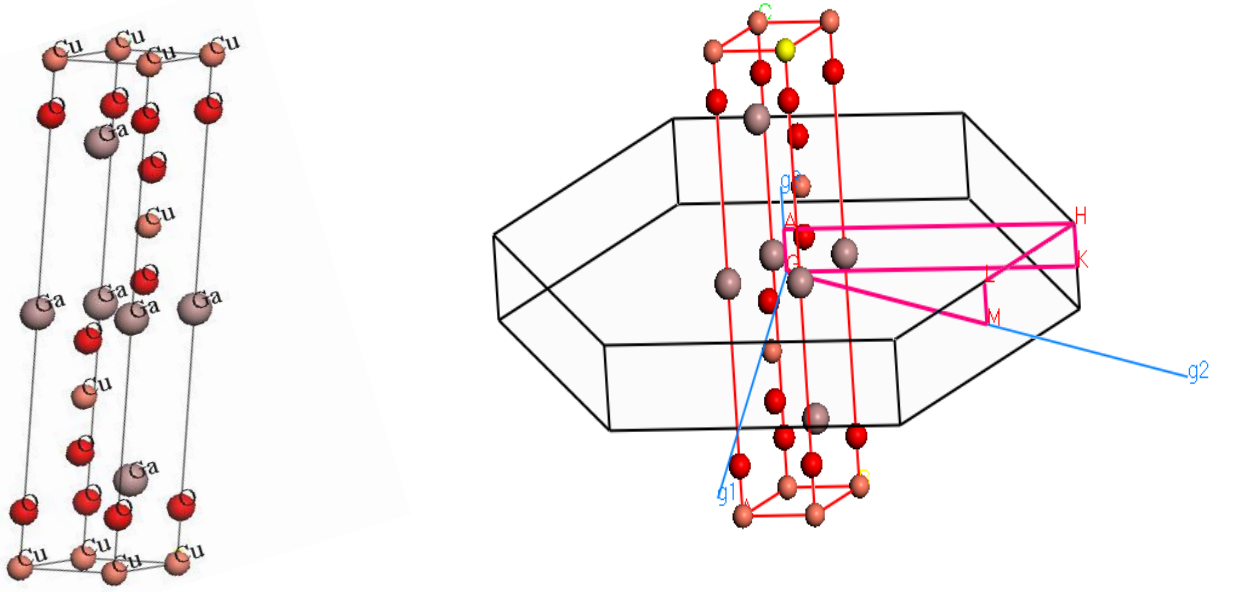
$$F_I = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} = \left\langle \psi \left| -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \psi \right\rangle = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \frac{Z_I(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} + \sum_{J \neq I} Z_I Z_J \frac{(\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J)}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|^3} \quad (3.1)$$

Cette équation peut être utilisée pour trouver la géométrie d'équilibre d'une molécule ou d'un solide en faisant varier toutes les  $\mathbf{R}_I$  jusqu'à l'énergie soit minimale et sa dérivée soit égal à 0 (la configuration des noyaux pour laquelle toutes les forces et les contraintes sont nulles). Ainsi, la méthode de Hellmann-Feynman ouvre la possibilité de rechercher la position d'équilibre des noyaux (ainsi que les paramètres de maille d'équilibre), Dans ce travail, l'optimisation des géométries est réalisée de manière autocohérente grâce à un algorithme de prédiction-correction nommé BFGS (Broyden, Fletcher, Goldfarb et Shannon), qui permet d'optimiser une cellule en présence de contrainte externe à partir d'une configuration choisie jusqu'à l'atteinte des critères de convergence voulue.

La détermination de la bande interdite (le gap d'énergie ; la différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence supérieure et la bande de conduction inférieure) peut donner une idée sur les utilisations potentielles pour des applications de dispositifs optiques. Cependant, le gap d'énergie calculé à partir des valeurs propres de Kohn-Sham (DFT) en utilisant les méthodes LDA et GGA est sousestimé par rapport au gap d'énergie obtenu expérimentalement (de 50 % à 100 %). Les valeurs propres obtenues par la résolution des équations de Kohn-Sham permettent de générer des diagrammes de structure de bandes d'énergie et de la densité d'états électroniques. Dans les systèmes périodiques, l'énergie d'une bande varie en fonction de  $\mathbf{k}$ . Les *minima* et *maxima* énergétiques de chaque bande se trouvent généralement sur les points et les axes de haute symétrie du réseau réciproque.

### 3.2. Structure delafossite et réseau réciproque

Les figures (3.1) montrent la maille élémentaire et la zone de Brillouin liée à la structure delafossite du composé 3R- CuGaO<sub>2</sub>, avec les points- $\mathbf{k}$  de haute symétrie, utilisée dans les calculs de structure bande exécutés dans la présente étude. La construction cristallographique de cette structure a été obtenue en utilisant le module complémentaire de la visualisation des structures implémenté au logiciel 'Materials Studio. v5.5' commercialisé par 'Accelry. Inc'.



**Figure 3.1:** Maille élémentaire et la zone de Brillouin de la structure delafossite du composé 3R-CuGaO<sub>2</sub>. ( $\mathbf{g}_1$ ,  $\mathbf{g}_2$  et  $\mathbf{g}_3$  sont les vecteurs du réseau réciproque).

### 3.3. Points spéciaux de Monkhorst et Pack

La grille de Monkhorst et Pack [8], produite le long des trois axes dans l'espace réciproque, est définie par trois nombres entiers qui indiquent le nombre de divisions le long de chaque axe. Ces nombres entiers génèrent une séquence des nombres comme qui suit:

$$U_r = \frac{(2r - q_i - 1)}{2q_i} \quad (3.2)$$

Avec  $r$  varie entre 1 et  $q_i$  et  $i = 1, 2$  et 3.

La grille de Monkhorst et Pack est obtenue à partir de ces séquences :

$$\mathbf{K}_{prs} = u_p \mathbf{g}_1 + u_r \mathbf{g}_2 + u_s \mathbf{g}_3 \quad (3.3)$$

$\mathbf{g}_i$ : représentent les vecteurs de base dans le réseau réciproque.

Pour les systèmes hexagonaux [9], les points sont modifiés le long des axes de  $a$  et de  $b$ :

$$U_p = \frac{(p-1)}{q_i} \quad (3.4)$$

Avec  $p$  prend les valeurs entre 1 et  $q_i$ .

### 3.4. Densité de charges électroniques

La densité de charges électroniques est exprimée par l'expression suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int_{BZ} d\vec{k} \sum_i f_{ik} [\rho_i(k)]^2 \quad (3.5)$$

La somme se fait sur les orbitales occupées et l'intégrale s'étend sur la première zone de Brillouin.

Un grand nombre de point  $\vec{k}$  est nécessaire pour décrire précisément le grand nombre des électrons libres dans un métal. Au contraire, on aboutit à prédire l'énergie total dans les isolants et les semi-conducteurs, avec un petit nombre de point  $\vec{k}$  ce qu'on l'appelle "échantillonnage pauvre" [10].

### 3.5. Densité d'états électroniques

La densité d'états (DOS) compte le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Pour une bande  $n$ , la densité d'états :

$$N_n(E) = \int \frac{\delta(E-E_n(k))}{4\pi^3} d\mathbf{k} \quad (3.6)$$

L'intégrale s'étend sur toute la zone de Brillouin.

La densité d'états totale,  $N(E)$ , est obtenue par sommation sur toutes les bandes  $n$ :

$$N(E) = \sum_n \int \frac{\delta(E-E_{k,n})}{4\pi^3} d\mathbf{k} \quad (3.7)$$

Un schéma d'interpolation linéaire, développé par Ackland [11], dans des parallélépipèdes formés par les points de jeu de Monkhorst-Pack, était utilisé par le code CASTEP.

### 3.6. Population de Mulliken

Un inconvénient de l'utilisation d'une base d'ondes planes ( $\Psi^\alpha$ ) est que, en raison de leur nature délocalisée, il ne fournit aucune information en ce qui concerne la localisation des électrons dans le système. En revanche, un ensemble de base d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO :  $\Phi^\alpha$ ) fournit un moyen naturel pour spécifier des quantités telles que la charge atomique, la population de liaison, le transfert de charge, etc. L'analyse de la population dans le code CASTEP est réalisée au moyen d'une projection des états d'ondes planes sur une base localisée en utilisant une technique décrite par Sanchez-Portal et al. [12]. L'analyse de la population des états projetés résultant est ensuite réalisée en utilisant le formalisme de Mulliken [13]. La charge associée à un atome donné, A, est déterminée par:

$$Q(A) = \sum_K w_K \sum_\mu \sum_\nu 2P_{\mu\nu}(k) S_{\nu\mu}(k) \quad (3.8)$$

Avec  $S_{\nu\mu}(k) = \langle \Phi^\mu(k) | \Phi^\nu(k) \rangle$  : est la matrice de chevauchement,

$P_{\mu\nu}(k) = \langle \Phi^\mu(k) | \rho(k) | \Phi^\nu(k) \rangle$  : est la matrice de densité

et

$w_{\alpha\mu}(k) = \langle \Psi^\alpha(k) | \Phi^\mu(k) \rangle \langle \Phi^\alpha(k) | \Psi^\alpha(k) \rangle$  : est le poids de la bande  $\alpha$  sur l'orbite  $\mu$ .

### 3.7. Constantes d'élasticité

#### 3.7.1. Monocristaux - l'élasticité anisotrope

En 1678, le scientifique Anglais Robert Hooke a montré que dans la région élastique, où la contrainte est inférieure à une certaine valeur limite et la déformation sera temporaire et le cristal reprendra sa forme initiale une fois la contrainte est supprimée, la déformation que subit un solide est linéairement proportionnelle à la grandeur de la contrainte appliquée. Cette loi a été généralisée par Cauchy (1789-1857), qui a proposé d'exprimer chaque composante du tenseur de contrainte  $\sigma$  comme une fonction linéaire des composantes du tenseur de déformation  $\varepsilon$  :

$$\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_j \quad (3.9)$$

Ou réciproquement;

$$\varepsilon_i = S_{ij}\sigma_j \quad (3.10)$$

avec  $i, j=1,..6$  (notation de Voigt) et C (d'éléments  $C_{ij}$ ) et S (d'éléments  $S_{ij}$ ) sont le tenseur d'élasticité (s'appelé aussi tenseur de rigidité) et le tenseur de déformabilité (de souplesse), respectivement. Ces deux tenseurs sont symétriques avec 21 constantes élastiques indépendantes pour un matériau totalement anisotrope et ne présente aucune opération de symétrie et un matériau isotrope n'a que deux constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$  et  $C_{12}$ .

Pour le système trigonal de groupe d'espace  $R\bar{3}m$ , la matrice des constantes d'élasticité se réduit à la forme suivante:

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{14} & \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12}) \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

Les  $C_{ij}$  et  $S_{ij}$  sont reliés entre eux par les relations suivantes:

$$\begin{aligned}
 C_{11} + C_{12} &= \frac{S_{33}}{S_{33}(S_{11} + S_{12}) - 2S_{13}^2} \\
 C_{11} - C_{12} &= \frac{S_{44}}{S_{44}(S_{11} - S_{12}) - 2S_{14}^2} \\
 C_{13} &= \frac{-S_{13}}{S_{33}(S_{11} + S_{12}) - 2S_{13}^2} \\
 C_{14} &= \frac{-S_{14}}{S_{44}(S_{11} - S_{12}) - 2S_{14}^2} \\
 C_{33} &= \frac{S_{11} + S_{12}}{S_{33}(S_{11} + S_{12}) - 2S_{13}^2} \\
 C_{44} &= \frac{S_{11} - S_{12}}{S_{44}(S_{11} - S_{12}) - 2S_{14}^2}
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

La détermination des constantes d'élasticité à partir des calculs de DFT fixent généralement la contrainte (la déformation) à une valeur finie, optimisent tous les paramètres libres de la structure, et calculent la déformation (la contrainte) à partir de la relation (3.9).

La méthode implémentée dans le code CASTEP (finite strain method) pour calculer les coefficients élastiques exige que la cellule unitaire est fixe et ne nécessite pas l'optimisation.

### 3.7.2 Polycristaux - l'élasticité isotrope

La plupart des matériaux sont élaborés sous forme polycristalline dont les dimensions sont grandes devant celles des microcristaux. L'isotropie macroscopique du matériau résulte généralement d'une moyenne des propriétés anisotropes de nombreux microcristaux, et les propriétés élastiques ne dépendent pas de l'orientation au sein de la matière contrairement aux monocristaux. Le comportement élastique d'un system polycristallin est décrit seulement par deux constantes élastiques: module de Young (ou rigidité) et rapport de Poisson ( $E$  et  $\eta$ ) ou module de compressibilité et de cisaillement ( $B$  et  $G$ ) ou les deux constantes de Lamé ( $\lambda$  et  $\mu$ ) [15].

Dans le cas général, la rigidité uniaxiale ou la résistance du solide à la déformation uniaxiale, d'un solide dans une telle direction est caractérisée par le module de Young défini par :

$$E_{ii} = \sigma_{ii} / \varepsilon_{ii} \tag{3.13}$$

Ainsi, le coefficient de Poisson, caractérise le rétrécissement suivant l'axe perpendiculaire à la direction de la contrainte, est donné par l'expression suivante:

$$\eta_{ij} = -\varepsilon_{ii}/\varepsilon_{jj} \quad (3.14)$$

De plus, la déformation se décomposant en un changement de volume à forme constante, appelé module de compressibilité  $B$ , et un changement de forme à volume constante, appelé module de cisaillement  $G$ , qui sont donnés comme suit:

$$B = V \frac{d^2 U}{dV^2} \quad (3.15)$$

et

$$\tau = G\gamma \quad (3.16)$$

avec  $U$  est l'énergie par maille unitaire au volume  $V$  et  $\tau = \sigma_d$ , et  $\gamma = 2\varepsilon_d$  sont la contrainte et la déformation de cisaillement, respectivement.

Les quatre modules d'élasticité  $B$ ,  $G$ ,  $E$  et  $\eta$  sont reliés entre eux par les relations suivantes :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \text{ et } \eta = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (3.17)$$

Ou réciproquement,

$$B = \frac{E}{3(1-\eta)} \quad \text{et} \quad G = \frac{E}{3(1+\eta)} \quad (3.18)$$

La différence d'orientation de grain à grain des matériaux polycristallins, implique que chaque grain répond de façon différente à la sollicitation appliquée où les différentes réponses sont moyennées. Différentes méthodes d'homogénéisation ont été proposées afin de calculer les propriétés élastiques des phases polycristallines.

Dans le cas de l'hypothèse de Voigt [16], la déformation est supposée constante dans tout le polycristal et égale à la déformation macroscopique appliquée à l'échantillon. Ceci revient à prendre une moyenne sur les modules élastiques  $C_{ij}$  sur tout l'espace des orientations. De plus, dans l'hypothèse de Reuss [17], la contrainte est supposée constante dans tout le polycristal et égale à la contrainte macroscopique. La moyenne est prise sur les coefficients de déformabilité  $S_{ij}$ . Dans ces deux approches, le module de compressibilité et le module de cisaillement sont donnés comme suit :

$$B_V = \frac{1}{9}[2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}]$$

$$G_V = \frac{1}{5}(G_{eff}^V + 2\mu_1 + 2\mu_2)$$

$$B_R = \frac{(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2}{6G_{eff}^r}$$

$$G_R = \left[ \frac{1}{5} \left( \frac{1}{G_{eff}^r} + \frac{2}{\mu_1} + \frac{2}{\mu_2} \right) \right]^{-1} \quad (3.19)$$

Avec

$$G_{eff}^V = \frac{1}{3}(C_{11} + C_{33} - 2C_{13} - C_{66})$$

$$G_{eff}^r = \frac{(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2}{6B_V}$$

$$\mu_1 = \frac{1}{2} \{ C_{44} + C_{66} + [(C_{44} - C_{66})^2 + 4C_{14}^2]^{1/2} \}$$

$$\mu_2 = \frac{1}{2} \{ C_{44} + C_{66} - [(C_{44} - C_{66})^2 + 4C_{14}^2]^{1/2} \} \quad (3.20)$$

Dans l'hypothèse de Hill [18] le module d'un solide polycristallin est forcément compris entre les deux modules (celui de Voigt et celui de Reuss). Les modules d'élasticité  $B$  et  $G$ , approximés par la moyenne de Hill sont donné par :

$$B^{Hill} = (B^{Voigt} + B^{Reuss})/2 \text{ et } G^{Hill} = (G^{Voigt} + G^{Reuss})/2 \quad (3.21)$$

Pour un système isotrope la matrice des constantes d'élasticité et de souplesse se réduit aux formes suivantes:

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} \end{bmatrix} \quad (3.22)$$

$$\begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & 2(S_{11} - S_{12}) & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 2(S_{11} - S_{12}) & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 2(S_{11} - S_{12}) \end{bmatrix} \quad (3.23)$$

De plus, le module de cisaillement, le module de Young, le coefficient de Poisson et constantes de Lamé s'écrivent, respectivement, comme suit:

$$G = \frac{1}{2(S_{11} - S_{12})} = \frac{1}{S_4} \quad (3.24)$$

$$E = \frac{1}{S_{11}} \quad (3.25)$$

$$\eta = -\frac{S_{12}}{S_{11}} \quad (3.26)$$

$$u = C_{44} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) = \frac{1}{S_{44}} = G \quad (3.27)$$

$$\lambda = C_{12}$$

La détermination de ces différents paramètres nous permet de déduire et d'estimer d'autres propriétés fondamentales liées au comportement élastique tel que, les vitesses d'ondes élastiques (vitesses acoustiques), la température de Debye, l'anisotropie élastique, la stabilité mécanique, etc.

### 3.8. Paramètres de calcul

Nous avons utilisé pour l'évaluation de la fonctionnelle d'échange-corrélation; l'approximation du gradient généralisé de Perdew et al. (GGA-PW91) [14]. De plus, nous avons choisi, pour décrire l'interaction électron-ion, les pseudopotentiels ultradoux de Vanderbilt extraits de la bibliothèque de Materials Studio (Accelrys ©). Les états de valence considérés pour les différents atomes constituant le matériau étudié sont donnés comme suit : O  $2s^2 2p^4$ , Cu  $3d^{10} 4s^1$ , Ga  $3d^{10} 4s^2 4p^1$ .

Les critères de convergence utilisés ici sont:

- Tolérance par rapport aux forces maximales : 0.01 eV/Å.
- Tolérance par rapport à l'énergie :  $5.0 \cdot 10^{-6}$  eV/atome.
- Tolérance par rapport au déplacement maximal :  $5.0 \cdot 10^{-4}$  Å.
- Tolérance par rapport au stress maximal : 0.02 GPa.

La taille de la base d'ondes planes est fixée par le choix de l'énergie de coupure (*cutoff*): une série de test de convergence nous ont conduits à choisir une énergie de coupure de 380eV; valeur assistée par l'utilisation des pseudopotentiels ultrasoft qui permet de réduire l'énergie de coupure qu'il fallut utilisée pour aboutir à des bons résultats contrairement au pseudopotentiel à norme conservée [15].

La qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin est fixée par le choix de nombre de points-**k** dans l'espace du réseau réciproque: l'échantillonnage de la première zone de Brillouin a été réalisé en utilisant 44 points-**k**, qui correspondait à l'ensemble points de Monkhorst-Pack  $10 \times 10 \times 4$ .

En fin, il faut noter que les valeurs des points-**k** dans l'espace du réseau réciproque et de l'énergie de coupure sont choisies après une série de test de convergence sur la précision voulue.

**Bibliographies**

- [1]: Stewart J. Clark, Matthew D. Segall, Chris J. Pickard, Phil J. Hasnip, Matt I. J. Probert, Keith Refson and Mike C. Payne, *Z. Kristallogr.* 220 (2005) 567.
- [2]: M.D. Segall, P.J.D Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark and M. C. Payne, *J. Phys. Cond. Matter.* 14 (2002) 2717.
- [3]: M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias and J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) 1045.
- [4]: H. J. Monkhorst and J. D. Pack. *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [5]: G.Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 11169.
- [6]: N. Marzari, D. Vanderbilt, M. C. Payne, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 1337. (1939) 340.
- [7]: R. Feynman, *Phys. Rev.* 56 (1939) 340.
- [8]: H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, 13 (1976) 5188.
- [9]: H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 1748-1749
- [10]:DJ. Cherrad. Thèse Doctorat ès Science. Étude *Ab initio* des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des perovskites  $\text{CaXO}_3$  (X=Sn et Hf) dans la phase cubique et orthorhombique. Univ. Ferhat Abbas de Sétif, 2002.
- [11]: G. J. Ackland, *Phys. Rev. Lett.*, 80 (1998) 2233.
- [12]: Sanchez-Portal, D.; Artacho, E.; Soler, J. M. *Solid State Commun.*, 95, 685-690 (1995).
- [13]: Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.*, 23, (1955) 1833-1846.
- [14]: Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B*, 46, (1992) 6671-6687.
- [15]: Kh. Haddadi. Thèse Doctorat ès Science. Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type  $\text{XNCa}_3$ . Univ. Ferhat Abbas de Sétif, 2013.
- [16]: W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*. Leipzig: Teubner; 1928.
- [17]: A. Reuss, *Angew Z. Math. Mech.* 9 (1929) 49.
- [18]: R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London* 65 (1952) 396.

## *Chapitre :04*

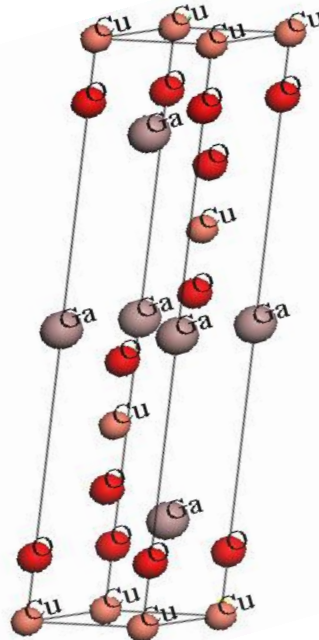
# *Résultats Et Discussions*

## Chapitre:4

### Résultats et discussions

#### 4.1. Introduction

La structure rhomboédrique (trigonale) de  $\text{CuGaO}_2$  (groupe d'espace  $R\bar{3}m$  ;  $D_{3d}^5$ , numéro 166) décrite par  $a = b$ ,  $c$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$  (figure 4.1). Dans cette structure, les atomes de cuivre (Cu) et de galium (Ga) occupent les positions de Wyckoff 3(a) (0,0,0) et 3(b) (0,0,0.5), respectivement. L'atome de l'oxygène (O) est positionnée au (6c) (0,0,  $u$ ) où  $u$  est un paramètre interne.



**Figure 4.1:** Maille élémentaire de la structure delafossite du composé 3R-  $\text{CuGaO}_2$ .

#### 4.2. Propriétés structurales

Nous avons calculé les paramètres structuraux de  $\text{CuGaO}_2$  à 0 GPa et 0 K. Les résultats de l'optimisation des géométries de ce matériau, obtenus dans le cadre du code CASTEP en utilisant la méthode GGA (PW91) [1], sont rapportés dans le tableau 4.1. Les valeurs expérimentales et celles obtenues par d'autres calculs sont données aussi dans Ce tableau. Comme le montre le tableau, nos valeurs de paramètres de maille surestiment un peu celles de l'expérience; il est bien connu qu'en général la GGA surestime les paramètres structuraux, par contre la LDA les sous-estime. Les écarts des valeurs obtenues pour le paramètre du réseau  $a=b$

(c) par rapport aux résultats expérimentaux sont de l'ordre de 1.52 % à 1.62 % (0.97 % à 1.39 %) alors que ces écarts sont de l'ordre de 0.00 % à 4.75 % (0.28 % à 1.90 %) par rapport aux autres résultats théoriques.

**Tableau 4.1:** paramètre de maille  $a=b$ ,  $c$  et distances interatomiques  $d$ .

Paramètre	Présente étude	Théorique	Expérimentale
$a=b$ (Å)	3.0252	2.963 <sup>a</sup> , 2.9770 <sup>b</sup> , 2.970 <sup>d</sup> , 2.888 <sup>e</sup> , 3.0252 <sup>f</sup>	2.977 <sup>c</sup> , 2.980 <sup>a</sup>
$c$ (Å)	17.3384	17.172 <sup>a</sup> , 17.1710 <sup>b</sup> , 17.388 <sup>d</sup> , 17.018 <sup>e</sup> , 17.015 <sup>g</sup> , 17.3429 <sup>f</sup>	17.1710 <sup>c</sup> , 17.100 <sup>a</sup>
$u$	0.1079		0.1076 <sup>h</sup>
$d_{\text{Cu-O}}$ (Å)	1.8712		
$d_{\text{Ga-O}}$ (Å)	2.0219		
$d_{\text{O-O}}$ (Å)	2.6833		

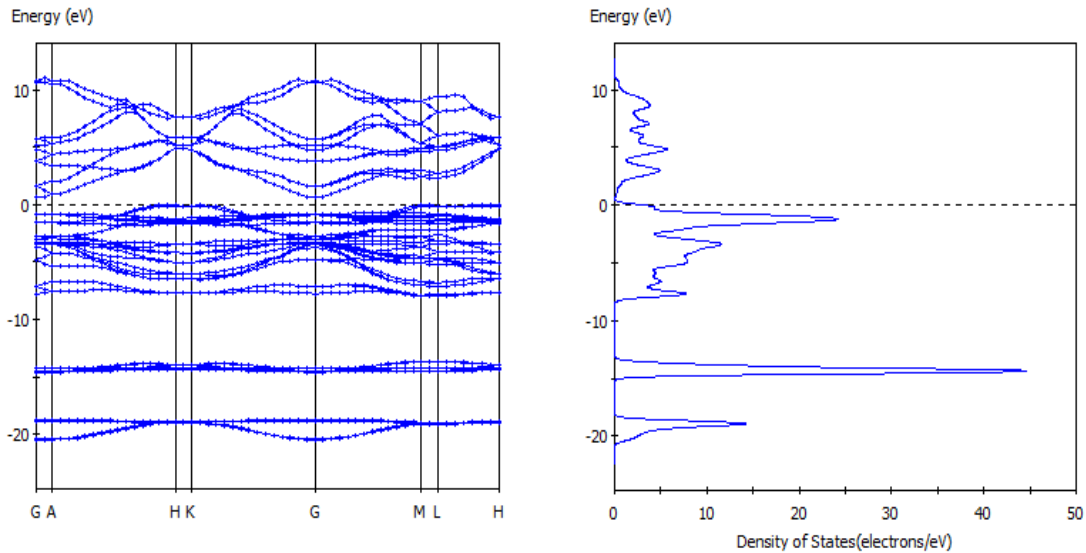
a [2], b [3], d [4], g [5], c [6], f [7], h[10].

### 4.3. Propriétés électroniques

#### 4.3.1. Structure de bandes électroniques

La figure 4.2 représente la structure de bandes électroniques et le diagramme de densité d'états électroniques totale correspondante de  $\text{CuGaO}_2$  suivant les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin, calculée à  $P=0$  GPa et à  $T=0\text{K}$  avec les paramètres de maille obtenus par l'optimisation des géométries. Le niveau de Fermi  $E_F$ , représenté par une ligne horizontale pointillée à  $E = 0$  eV, est situé au maximum de la bande de valence.

Le gap d'énergie fondamentale d'un matériau isolant (semi-conducteur ou diélectrique) est la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction [8]. Les valeurs des gaps directs et indirects de  $\text{CuGaO}_2$  sont regroupées dans le tableau 4.2.



**Figure 4.2:** Structure de bandes et densité d'états électroniques totale (TDOS) de  $\text{CuGaO}_2$ .

Nous remarquons que le maximum de la bande de valence (MBV) se localise au point de symétrie M, et le minimum de la bande de conduction (MBC) se trouve au point de symétrie G, par conséquent, ce composé possède une transition indirecte (gap indirect G-M) d'environ 0.699 eV.

**Tableau 4.2:** gaps d'énergie électroniques (eV) de  $\text{CuGaO}_2$

Direct		Indirect									
G-G	1,491	G-A	1,501	A-H	1,012	H-K	4,9	K-M	4,851	M-L	2,526
A-A	1,777	G-H	0,736	A-K	1,015	H-M	4,86	K-L	4,898	L-G	3,144
H-H	4,897	G-K	0,739	A-M	0,975	H-L	4,907	M-G	3,271	L-A	3,154
K-K	4,891	G-M	0,699	A-L	1,022	K-G	5,643	M-A	3,281	L-H	2,389
M-M	2,479	G-L	0,746	H-G	5,652	K-A	5,653	M-H	2,516	L-K	2,392
L-L	2,399	A-G	1,767	H-A	5,662	K-H	4,888	M-K	2,519	L-M	2,352

Les valeurs que nous avons relevées (Tableau 4.3) sont sous-estimées par celles de l'expérience. Cela peut s'interpréter par le fait qu'à la température ambiante les vibrations du réseau ne sont pas prises en considération. En outre, la résolution de l'équation de Schrödinger ne prend pas en compte l'interaction spin-orbite. Par ailleurs, l'approximation GGA généralement sous-estime les gaps d'énergie, parce qu'elle n'est pas suffisamment flexible pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange et de corrélation.

**Tableau 4.3:** Comparaison de gaps d'énergie électroniques.

Gap d'énergie	Présente étude	Théorique	Expérimentale
Indirect	0,699	0.708 <sup>f</sup>	
Direct (G-G)	1,491	1.60 <sup>e</sup> 1.483 <sup>f</sup>	3.4 <sup>c</sup> , 3.6 <sup>i</sup>

f [7], e [9], i [11], j [12].

De plus, nos valeurs de gaps d'énergie électroniques sont plus proches de valeurs théoriques qui sont aussi calculées dans le cadre de la DFT. Les écarts des valeurs obtenues pour le gap d'énergie indirect (direct) par rapport aux résultats théoriques [3, 7] ([7, 9]) sont de l'ordre de 1.27 % (0.54 % à 6.80 %)

### 4.3.2. Densité d'états électroniques

La densité d'états total (TDOS) et partielle (PDOS) du composé delafossite  $\text{CuGaO}_2$  sont montrées sur la figure 4-3. Nous avons remarqué que la densité d'état total (TDOS) peut être divisée en deux parties séparées entre eux par le gap fondamental.

Au-dessous du niveau de Fermi, la gamme d'énergie située entre 0 et - 8.1 eV est due principalement à l'hybridation des états O p avec l'état de Cu d. De plus, la première partie étendue de -13.2 à -15.5 eV est dominée essentiellement par les électrons de Ga d avec de faible contribution de l'état O s. On ce qui concerne la deuxième partie étendue de -18.20 eV à -20.80 eV, on trouve qu'elle est dominée par la contribution d'état de O s hybridé avec peu d'état Ga d. Le minimum de la bande de conduction situé à 0.699 eV prend son origine à partir de l'hybridation des états de O p et Ga s. La gamme située dans le rang d'énergie compris entre 3.9 to 11.1 eV est dominée essentiellement par les électrons de Ga p et de O p.

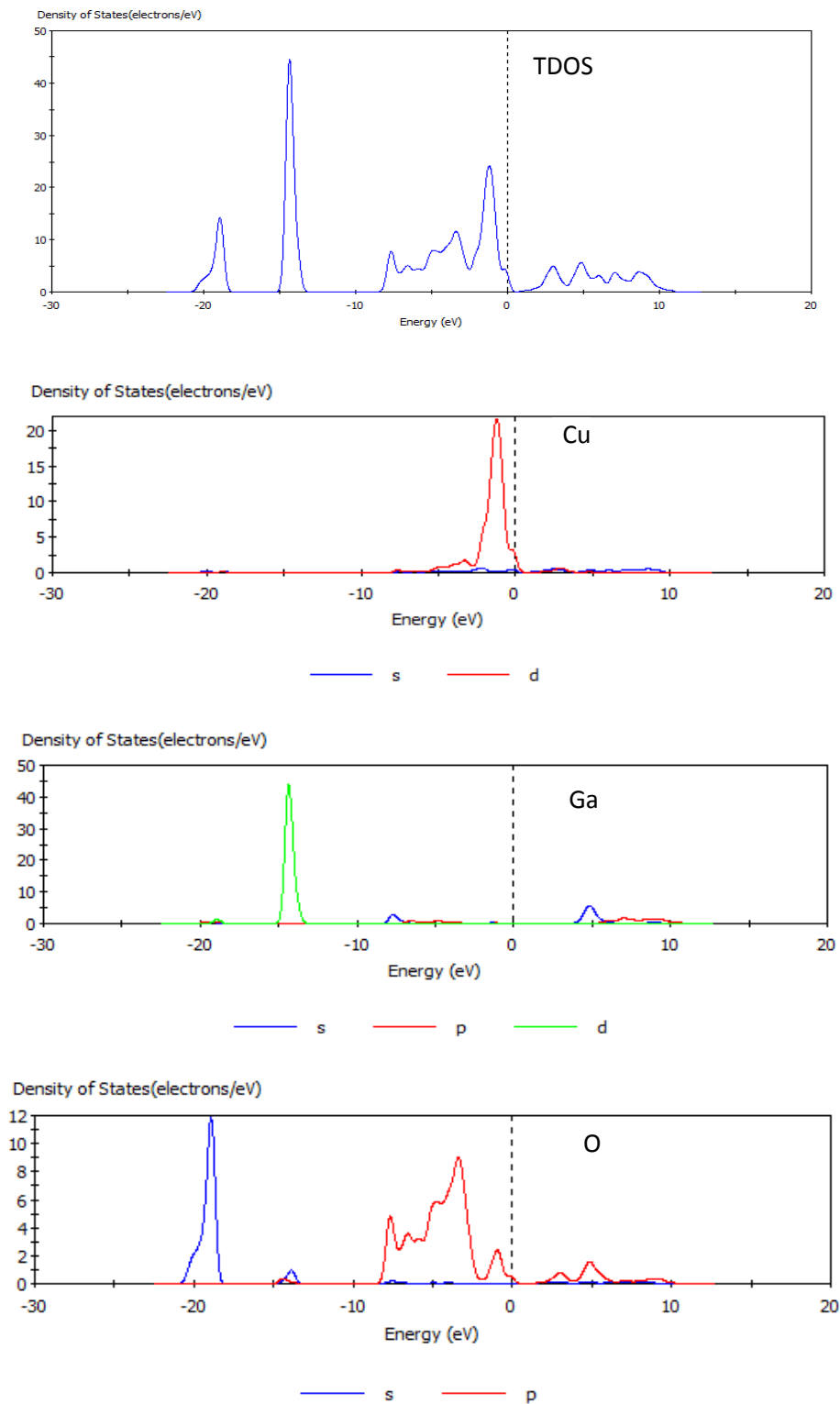


Figure 4.3: Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de  $\text{CuGaO}_2$

### 4.3.3. Analyse de population de Mulliken

La distribution de densité de charge associée aux états de valence détermine la nature des liaisons chimiques entre les atomes constituant ce composé. Afin d'explorer ces liaisons, nous avons calculé la charge transférée entre les cations et les anions en se basant sur l'analyse de

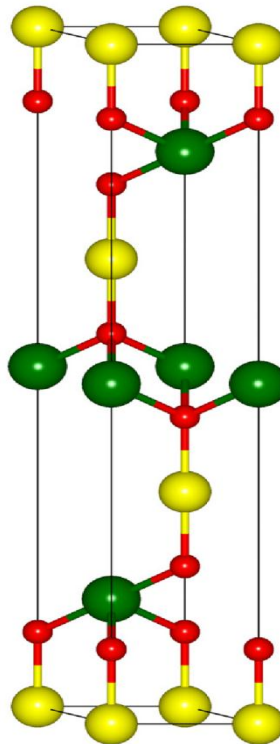
population de Mulliken. Les résultats de charges partielles des orbitales, charge totale pour chaque atome et la charge transférée entre les atomes constituant notre composé  $\text{CuGaO}_2$ , sont rassemblés dans le tableau 4.5.

**Tableau 4.4:** Charges partielles, totales et transférées de  $\text{CuGaO}_2$ , issues de l'analyse de population de Mulliken.

Elément	s(e)	p(e)	d(e)	Totale(e)	Transférée(e)
O	1.85	4.95	00	6.80	-0.80
Cu	0.70	0.55	9.65	10.90	0.10
Ga	0.50	1.01	10.00	11.51	1.49

Le tableau montre que chaque atome O reçoit 0.80 e de la charge totale transférée par les trois atomes Cu (0.10 e) et Ga (1.49 e). Le transfert de charge est provoqué par la différence de l'électronégativité des atomes constituant  $\text{CuGaO}_2$  (3.5 pour O, 1.8 pour Cu et 1.8 pour Ga).

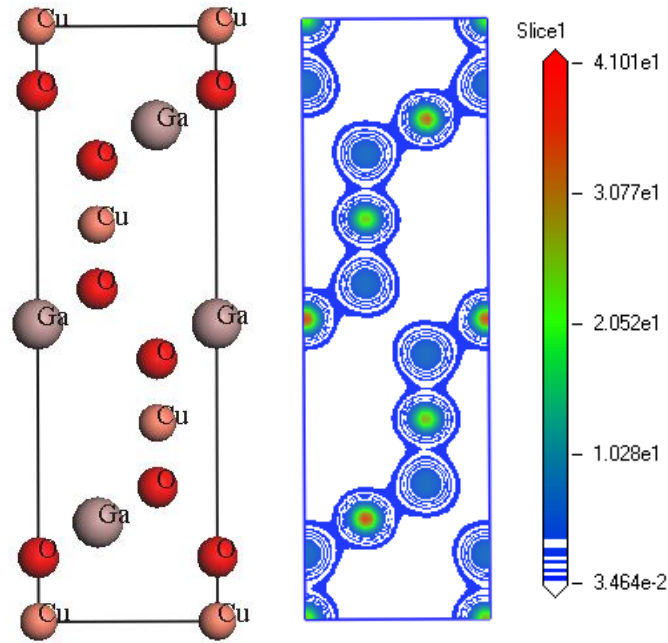
Ainsi, le matériau considéré possède l'état de valence  $\text{Cu}^{+1}\text{Ga}^{+3}\text{O}^{-2}_2$ . Les résultats de calcul suggèrent les états de valence effectif  $\text{Cu}^{+0.1}\text{Ga}^{+1.49}\text{O}^{-0.8}_2$ . Par conséquent, les liaisons de composé  $\text{CuGaO}_2$  (figure 4.4) ne sont pas purement ioniques; le caractère ionique peut être estimé à partir de la valence ionique effective, qui est définie par la différence entre la charge ionique formelle et la charge de Mulliken [13]. Une valeur de zéro indique une liaison purement ionique, tandis que les valeurs supérieures à zéro indiquent des niveaux croissants de covalence (la valence ionique effective du Cu est 0.9 e et du Ga est 1.51 e).



**Figure 4.4:** Maille élémentaire présentant les liaisons chimiques du composé 3R-  $\text{CuGaO}_2$ .

#### 4.3.4. Densité de charges électroniques de valence

La figure 4.5 présente la distribution de charges sur le plan  $(11\bar{2}0)$  de  $\text{CuGaO}_2$ . Cette distribution nous permet d'envisager la nature de la liaison entre les atomes constituant notre composé. De cette figure on observe qu'il y a une interaction entre les charges des atomes Ga et O d'une part, et entre celles des atomes Cu et O, d'autre part. La densité de charges électroniques est légèrement asymétrique pour les deux liaisons, ainsi le transfert important de charges du cation vers l'anion indique que l'anion possède une électronégativité plus forte que celle du cation. La grande valence ionique effective (par rapport au formelle) du Cu (0.9 e) comparativement à celle du Ga (1.51 e), nous indique que la liaison Cu-O est beaucoup plus covalente que la liaison Ga-O, qui présente la coexistence entre les liaisons ionique et covalente. De plus, on observe que les valeurs de la densité de charges électroniques de valence sont proportionnelles aux valeurs de valence ionique effective du Cu et du Ga.



**Figure 4.5:** Densité de charge (en  $e/\text{Å}^3$ ) sur le plan  $(11\bar{2}0)$  de  $\text{CuGaO}_2$

## 4.4. Propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un matériau changent ou affectent les caractéristiques de la lumière passant par lui en modifiant son vecteur ou son intensité de propagation. Dans cette section, les propriétés optiques fondamentales du  $\text{CuGaO}_2$  seront présentées et discuté.

### 4.4.1. Fonction diélectrique

La fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  est indispensable pour décrire le comportement des semi-conducteurs soumis à l'effet d'une excitation lumineuse extérieure. Cette fonction est complexe et elle s'écrit comme suit:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (4.1)$$

Tel que  $\varepsilon_2(\omega)$  est donné par [14]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{8}{3\pi\omega^2} \sum_{nn'} \int_{BZ} |P_{nn'}(K)|^2 \frac{dS_K}{\nabla\omega_{nn'}(K)} \quad (4.2)$$

$P_{nm}(k)$ : sont les éléments de la matrice dipolaire entre un état initiale  $|nk\rangle$  d'énergie  $E_n(k)$  et un état finale  $|nk'\rangle$  d'énergie  $E_{n'}(k)$ ,

$S_k$ : une surface équi-énergétique et  $\omega_{nn'}(k) = E_n(k) - E_{n'}(k)$ .

De plus, la partie réelle de la fonction  $\varepsilon(\omega)$  notée  $\varepsilon_1(\omega)$  peut être dérivée de la partie imaginaire

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (4.3)$$

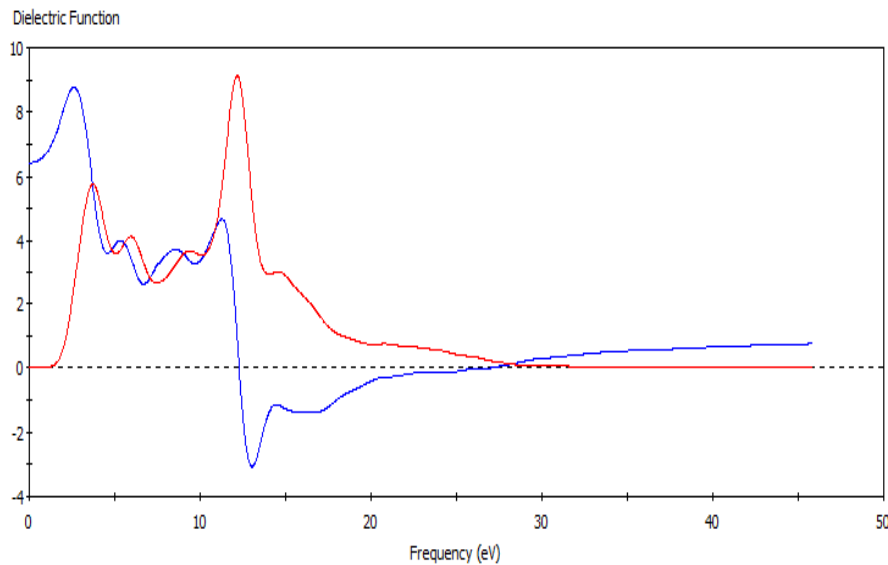
$P$  : représente la valeur principale de l'intégral :

$$P = \lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega-a} \frac{\varepsilon(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \lim_{a \rightarrow 0} \int_{\omega+a}^{+\infty} \frac{\varepsilon(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (4.4)$$

Le modèle de Penn [16] exprime le lien existant entre la constante diélectrique statique  $\varepsilon_1(0)$  d'un composé semi-conducteur et leur gap d'énergie fondamental  $E_g$  et l'énergie plasma  $\hbar\omega$  par  $\varepsilon_1(0) = 1 + (\hbar\omega / E_g)$ .

La figure 4.6 montre la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  du semi-conducteur  $\text{CuGaO}_2$ , calculées sous éclaircissement lumineux inférieur ou égale à 45 eV et à pression et à température nulles. La constante diélectrique statique  $\varepsilon_1(0)$  obtenue à pression nulle a été d'environ 6.4. Ainsi, les pics observés sont produits essentiellement de la transition des électrons de la bande de valence vers les états formant les orbitaux de la bande de conduction.

De plus, le commencement énergétique du spectre  $\varepsilon_2(\omega)$  est associé aux transitions proches du gap fondamental direct (G-G) 1,491 eV. On note que nous n'avons pas s'intéressé aux transitions indirects introduisant la vibration des phonons et contribuant faiblement à  $\varepsilon(\omega)$ .



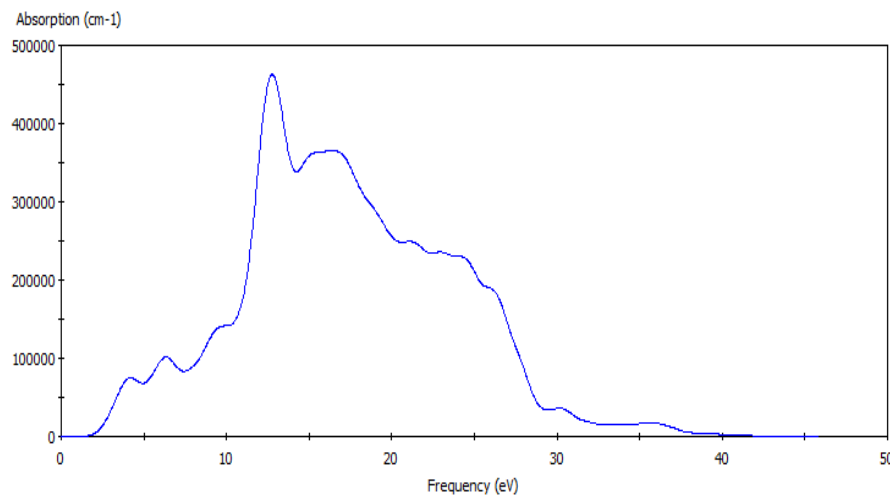
**Figure 4.6:** La partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  (en bleu) et la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  (en rouge) de la fonction diélectrique de  $\text{CuGaO}_2$ .

### 4.4.2. Absorption optique

Le coefficient d'absorption optique est donné, en fonction des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, par l'expression:

$$I(\omega) = \sqrt{2}(\omega) \left( \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right)^{1/2} \quad (4.5)$$

Dans la figure 4.7 est représenté le spectre d'absorption linéaire  $I(\omega)$ .



**Figure 4.7:** Spectre d'absorption linéaire  $I(\omega)$  de  $\text{CuGaO}_2$

L'absorption commence pour notre composé à environ 0.7 eV. Ce point correspond au gap  $G_c - M_v$  (0,699 eV) qui représente la transition optique entre les bandes de valence et les bandes de conduction. Cela est connu sous le nom du seuil d'absorption fondamental, qui a pour origine les transitions d'électrons d'orbital O 2p et Cu 3d de la bande de valence vers les orbitaux vides Ga 3s dominant la bande de conduction profonde.

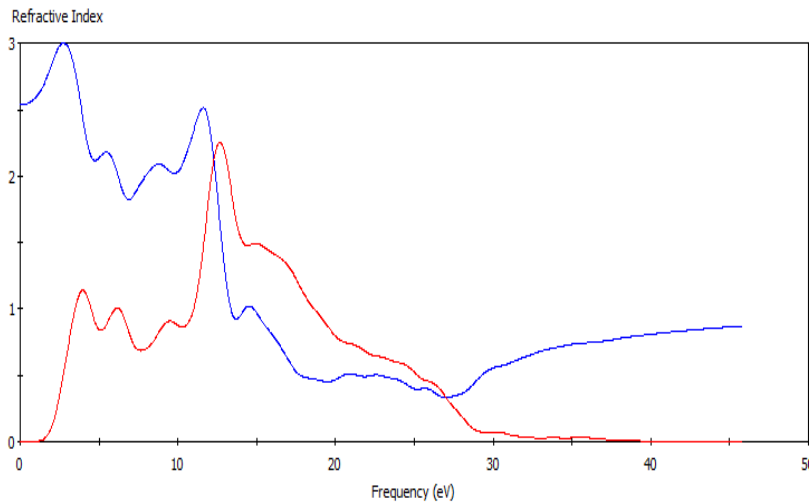
### 4.4.3. Indices de réfraction

L'indice de réfraction est une des constantes optiques les plus importantes. Il en général dépend de la longueur d'onde de l'onde électromagnétique. Le cas où une onde électromagnétique peut perdre son énergie pendant sa propagation, l'indice de réfraction devient complexe ; une partie réelle est habituellement l'indice de réfraction  $n$  et la partie imaginaire est dite le coefficient d'extinction  $k$ . Ils peuvent être obtenus comme :

$$n(\omega) = \left[ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}{2} \right]^{1/2} \quad (4.6)$$

$$k(\omega) = \left[ \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2} \quad (4.7)$$

La figure 4.8 illustre les spectres des indices de réfraction  $n(\omega)$  et d'extinction  $K(\omega)$  de notre composé. À pression nulle, l'indice de réfraction statique  $n(0)$  que nous avons trouvé est 2.55. De plus, le spectre d'indice de réfraction augmente avec l'évolution d'énergie des photons dans la gamme visible du spectre solaire ensuite un pic dans la région ultraviolette à environ 11.65 eV.



**Figure 4.8:** Spectre d'indice de réfraction  $n(\omega)$  (en bleu) et d'extinction optique  $K(\omega)$  (en rouge) de  $\text{CuGaO}_2$

#### 4.4.4. Réflectivité et perte optique

La réflectivité  $R(\omega)$  et perte optique  $L(\omega)$  sont données par les deux expressions suivantes [17. 18]:

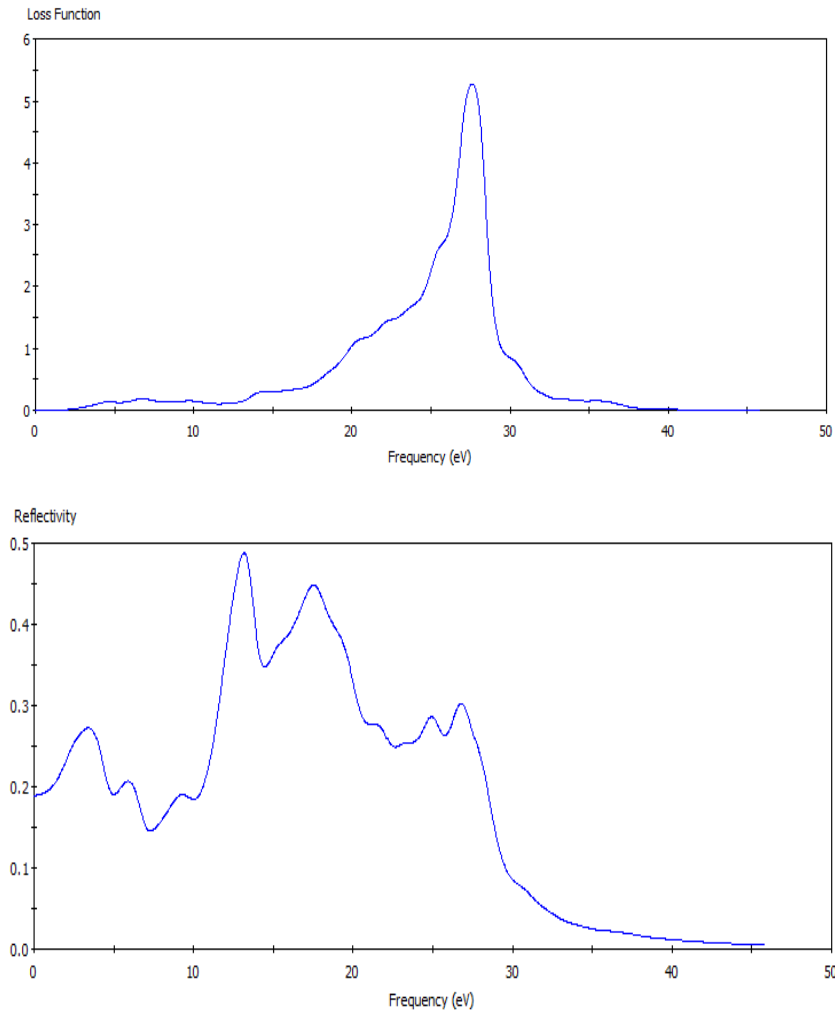
$$R(\omega) = \left| \frac{\varepsilon^{1/2}(\omega) - 1}{\varepsilon^{1/2}(\omega) + 1} \right|^2 \quad (4.8)$$

$$L(\omega) = -\text{Im} \left( \frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (4.9)$$

La figure 4.9 représente les spectres de réflectivité  $R(\omega)$  et perte électronique d'énergie  $L(\omega)$ , respectivement. De cette figure Il est claire que le pic le plus prononcé de  $L(\omega)$  est situé à 27.5 eV. Nous remarquons par la suite qu'il correspond au début de la réduction brutal de l'intensité optimal du spectre  $R(\omega)$ .

De plus, la fonction de la réflectivité  $R(\omega)$  subie un maximum dans l'intervalle énergétique [11.50, 26.70 eV] suivie d'une diminution. Ce résultat peut servir comme base

théorique pour les expérimentateurs et pour des applications potentielles de  $\text{CuGaO}_2$  dans le domaine de la conception des dispositifs optiques comme des boucliers de protection contre les radiations UV ou dans les cellules solaires.



**Figure 4.9:** Spectre de la réflectivité  $R(\omega)$  et de la perte électronique d'énergie  $L(\omega)$  de  $\text{CuGaO}_2$

#### 4.5. Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques des solides ont un grand intérêt pour connaître des informations importantes sur la mécanique et les propriétés dynamiques des matériaux. et fournissent des informations à propos de la nature des forces opérées dans les solides et la stabilité structurale. Ils sont déterminés à partir d'ajustement linéaire effort-contrainte selon la loi de Hook après optimisation de la géométrie.

### 4.5.1 Constantes élastiques en état monocristallin

Le système trigonal est caractérisé complètement par six modules d'élasticité indépendants  $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{33}$  et  $C_{44}$ . Dans le système trigonal (rhomboédrique),  $C_{66}$  peut être estimé en Combinant entre  $C_{12}$  et de  $C_{11}$  via la relation  $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$ .

Nous avons calculé Les valeurs des constantes élastiques anisotropes  $C_{ij}$  (en GPa), le module de la compressibilité B, module de Young E et les rapports de Poisson à 0 GPa et 0 K pour notre composé CuGaO<sub>2</sub>. Ces paramètres sont énumérés dans le tableau 4.5. Le matériau étudié est caractérisé par une grande valeur de  $C_{11}$  et  $C_{33}$  par rapport aux autres, signifiant qu'ils sont plus résistant à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement. De plus, La valeur élevée de la constante élastique  $C_{33}$  reflète la dureté de la liaison covalente Cu–O qui se trouve suivant la direction principale [0001].

D'autre part, nos valeurs des constantes élastiques sont relativement supérieures à celles rapportées dans la référence [7]. Ceci est dû aux différents paramètres initiaux utilisés dans chaque calcul.

**Tableau 4.5:** Constantes élastiques  $C_{ij}$ , module de compressibilité B, modules de Young  $E_x, E_y, E_z$ , les rapports de Poisson  $E_{xy}, E_{yx}, E_{zx}, E_{xz}, E_{yz}$  et  $E_{zy}$  calculés à 0 GPa et 0 K.

Paramètre	Présente étude		Autre calcul [7]	
$C_{11}$ $C_{12}$	221.31352	80.28869	214.7	73.5
$C_{13}$ $C_{14}$	94.99364	3.72876	93.6	--
$C_{33}$ $C_{44}$	449.09514	34.18629	446.0	37.5
B (GPa)	143.20314		146.5	
$E_x$	182.52486			
$E_y$	182.52486			
$E_z$	389.25611			
$E_{xy}$ $E_{yx}$ (GPa)	0.3018	0.3018		
$E_{zx}$ $E_{xz}$ (GPa)	0.3150	0.1477		
$E_{yz}$ $E_{zy}$ (GPa)	0.1477	0.3150		

### 4.5.2 Stabilité mécanique

Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques soit positivement définie (critère de Born [19]). Une matrice est positivement définie si les déterminants des matrices d'ordres successifs qui la composent sont tous positifs. La condition de stabilité dynamique ou mécanique d'un réseau implique que la variation d'énergie sous toute petite déformation est positive. Cette condition peut être formulée en termes des constantes élastiques  $C_{ij}$  [20].

La stabilité mécanique d'un système trigonale nécessite que les six constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{33}$  et  $C_{44}$  obéissent aux conditions de Born suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{11} > |C_{12}|; C_{44} > 0 \\ C_{13}^2 < \frac{1}{2} C_{33}(C_{11} + C_{12}) \\ C_{14}^2 < \frac{1}{2} C_{44}(C_{11} - C_{12}) = C_{44} C_{66} \end{array} \right. \quad (4.10)$$

Et Le module de compression  $B$  doit satisfaire le critère :

$$\begin{aligned} B_1 &= (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \\ &= 2((C_{11} - C_{66})C_{33} - C_{13}^2) > 0 \end{aligned} \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} B_2 &= (C_{11} - C_{12})C_{44} - 2C_{14}^2 \\ &= 2(C_{66}C_{44} - C_{14}^2) > 0 \end{aligned} \quad (4.12)$$

Les valeurs trouvées de  $C_{ij}$  obéissent à ces conditions, indiquant ainsi la stabilité mécanique de la structure trigonale de  $\text{CuGO}_2$ .

### 4.5.3 Propriétés élastiques en état polycristallin

Le seul moyen pour établir les modules d'élasticité des polycristaux à partir des calculs ab-initio, est de calculer d'abord les constants élastiques monocristallins  $C_{ij}$  puis transformer ces données à des quantités macroscopiques utilisant des méthodes permettant de calculer la moyenne basant sur la mécanique statique. Les valeurs de ces modules isotropes sont basées sur les méthodes les plus souvent utilisées que nous avons discutées dans le chapitre précédent (Voigt, Reuss et Hill).

Les modules élastiques isotropes, le module de la compressibilité  $B$  et les coefficients de lamé  $\lambda$  et  $\mu$  (module de cisaillement) à 0 GPa et 0 K, sont regroupés dans le tableau 4.6.

**Tableau 4.6:** Modules d'élasticité isotropes, calculés à 0 GPa et 0 K.

Paramètre	Voigt	Reuss	Hill
$B$	159.14	143.20	151.17
$\lambda$	113.00	108.30	110.65
$\mu$	69.20	52.35	60.78

Pour déterminer si un matériau est fragile ou malléable, Pugh [21], a proposé la relation empirique reliant le module de compressibilité  $B$  au module de cisaillement. Pour  $B/G > 1.75$ , le matériau est malléable, autrement, pour  $B/G < 1.75$ , le matériau est fragile. Les valeurs du rapport  $B/G$  sont supérieures à 1.75 pour notre composé. Par conséquent il doit être classé comme matériaux malléable.

**Bibliographies:**

- [1]: Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C, Phys. Rev. B, 46, (1992) 6671-6687.
- [2]: X. Nie, S.-H. Wei, S.B. Zhang, Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 066405.
- [3]: V. Jayalakshmi, R. Murugan, B. Palanivel, J. Alloys Compd. 388 (2005) 19.
- [4]: A. Buljan, P. Alemany, E. Ruiz, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 8060.
- [5]: Z.-J. Fang, C. Fang, L.-J. Shi, Y.-H. Liu, M.-C. He, Chin. Phys. Lett. 25 (2008) 2997.
- [6]: B.U. Koehler, M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. 543 (1986) 73.
- [7]: Qi-Jun Liu, Zheng-Tang Liu, Ji-Chao Chen, Li-Ping Feng, Hao Tian, Physica B 406 (2011) 3377.
- [8]: CH.DJELLAL. Thèse Doctorat ès Science, Étude Ab initio des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des perovskites  $\text{CaXO}_3$  ( $X=\text{Sn}$  et  $\text{Hf}$ ) dans la phase cubique et orthorhombique. Université Ferhat Abbas de Sétif, 2012.
- [9]: J. Robertson, P.W. Peacock, M.D. Towler, R. Needs, Thin Solid Films 411 (2002) 96.
- [10]: B. Koehler and M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **543**, (1986) 73.
- [11]: K. Ueda, T. Hase, H. Yanagi, H. Kawazoe, H. Hosono, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, J. Appl. Phys. 89 (2001) 1790.
- [12]: X. Nie, S.-H. Wei, S.B. Zhang, Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 066405.
- [13]: Kh. HADDADI, Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type  $\text{XNCa}_3$ . 2013, Univ. Ferhat Abbas de Sétif, Algérie.
- [14]: M.A. Khan, A. Kasphyop, A. K. Solanki, T. Nautiyal, and S. auluck, Phys. Rev. B 23 (1993) 16974.
- [15]: F. Wooten, Optical Properties of Solids. Academic Press, New York and London. (1972).
- [16]: D.R. Penn, Phys. Rev 128 (1962) 2093.

- [17] Y. Zhang, W.M. Shen, Basic of Solid Electronics, Zhe Jiang University Press, Hangzhou, 2005.
- [18] C.M.I. Okoye, J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) 5945.
- [19] M. Born, Proc. Cambridge Philos. Soc., 36 (1940) 160.
- [20] M. Born et K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [21] S.F. Pugh, Phil. Mag. 45 (1954) 823.

# *Conclusion générale*

## *Conclusion générale*

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques (structure de bandes, densité d'états et densité de charges), optique (fonction diélectrique, coefficient d'absorption, la réflectivité, l'indice de réfraction) et élastiques (les constantes élastiques, les modules d'élasticité, Stabilité mécanique) du composé CuGaO<sub>2</sub> par la technique pseudo-potentielle et la méthode des ondes planes (PW) dans le cadre de la DFT comme implémentée dans le code CASTEP. en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour décrire l'énergie d'échange-corrélation.

Dans cette conclusion, nous tenons, à souligner les points essentiels suivants:

Tout d'abord, nous avons étudié les propriétés structurales qui caractérisent l'état fondamental du système considéré comme les paramètres structuraux. Nos valeurs des paramètres de maille surestiment un peu celles de l'expérience; il est bien connu qu'en général la GGA surestime les paramètres structuraux, par contre la LDA les sous-estime.

Par ailleurs, nous avons déterminé les propriétés électroniques telle que la structure de bandes. Cette dernière montre une transition indirecte (gap indirect G-M); le maximum de la bande de valence (MBV) se localise au point de symétrie M, et le minimum de la bande de conduction (MBC) se trouve au point de symétrie G.

De plus, nos valeurs de gaps d'énergie électroniques sont plus proches de valeurs théoriques qui sont aussi calculées dans le cadre de la DFT; les écarts des valeurs obtenues pour le gap d'énergie indirect et direct sont acceptables par rapport aux résultats théoriques.

Pour avoir une idée générale sur les liaisons dans le solide cristallin CuGaO<sub>2</sub> et mieux comprendre le mécanisme de la liaison qui lie les cations et les anions, nous avons calculé la densité de charge dans le plan (11 $\bar{2}$ 0). Le transfert important de charges du cation vers l'anion indique que l'anion possède une électronégativité plus forte que celle du cation. De plus, la grande valence ionique effective (par rapport au formelle) du Cu comparativement à celle du Ga, nous indique que la liaison Cu-O est beaucoup plus covalente que la liaison Ga-O. Cette dernière liaison présente la coexistence entre les liaisons ionique et covalente.

Ensuite, pour étudier le comportement du semi-conducteur CuGaO<sub>2</sub> vis-à-vis la lumière, nous avons calculé leurs propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, la réflectivité et l'indice de réfraction. Nous avons enregistré les remarques suivantes:

\*Le spectre d'indice de réfraction augmente avec l'évolution d'énergie des photons dans la gamme visible du spectre solaire et un pic plus prononcé a été observé dans la région ultraviolette.

\* La fonction de la réflectivité  $R(\omega)$  subie un maximum dans l'intervalle énergétique [11.50, 26.70 eV] suivie d'une diminution (réduction brutal) où un pic plus prononcé de la perte optique  $L(\omega)$  a été observé. Ce résultat peut servir comme base théorique pour les expérimentateurs et pour des applications potentielles de CuGaO<sub>2</sub> dans le domaine de la conception des dispositifs optiques comme des boucliers de protection contre les radiations UV ou dans les cellules solaires.

Pour étudier les propriétés élastiques de CuGaO<sub>2</sub>, nous avons calculé les modules d'élasticité anisotropes, module de la compressibilité, module de Young, et les rapports de Poisson.

Nos résultats des constantes élastiques sont relativement supérieurs à ceux rapportés par d'autres auteurs. Ceci est dû aux différents paramètres initiaux utilisés dans chaque calcul. Les valeurs trouvées de  $C_{ij}$  démontrent la stabilité mécanique de la structure trigonale de CuGaO<sub>2</sub>.

Finalement, d'après nos expériences courtes sur l'utilisation du code CASTEP, il s'avère que ce dernier est un code très puissant qui permet un calcul facile et direct des structures électroniques et des propriétés élastiques et optiques des cristaux.

## ملخص

هذا البحث قدم دراسة نظرية في إطار نظرية دالية الكثافة الإلكترونية (DFT) إضافة إلى نظرية الكمونات الكاذبة (PP) و الأمواج المستوية (PW). الخصائص البنيوية، الإلكترونية (مستويات الطاقة الإلكترونية). خصائص الروابط الكيميائية، كثافة الحالات الإلكترونية الجزئية و الكلية (TDOS- PDOS) و مخططات التوزيع الإلكترونية التكافئية)، المرونية(ثابت مرونة، معامل المرونة والاستقرار الميكانيكي) و الضوئية (معامل العزل ، معامل الامتصاص، و انعكاسية، معامل الانكسار) تم حسابها باستعمال تقريب التدرج المعمم (GGA) لطاقة التبادل-الارتباط ببرنامج "CASTEP". وقد تم تحسين هندسة المركب المدروس (CuGaO<sub>2</sub>) في حالة التوازن لدرجة الحرارة T = 0 K و ضغط P=0 GP. تم مقارنة النتائج مع النتائج التجريبية والنظرية المتاحة.

الكلمات المفتاحية: CASTEP، DFT، الامواج المستوية (PW)، الكمون الكاذب (PW).

## Résumé

Ce travail présente une étude théorique dans le cadre du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudopotentiels (PPs) avec les ondes planes (PWs). Les propriétés structurales, électroniques (structure de bandes électroniques, propriétés des liaisons chimiques, les diagrammes de densité d'états électroniques totale et partielle (TDOS et PDOS) et les cartes de distribution de charges électroniques de valence), élastiques (constantes élastiques, module de compressibilité, module de cisaillement, module de Young, rapport de Poisson et stabilité mécanique) et optiques (fonction diélectrique, coefficient d'absorption, réflectivité, indice de réfraction) ont été calculées avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour l'énergie d'échange-corrélation en utilisant le code CASTEP. La géométrie d'équilibre du composé étudié (CuGaO<sub>2</sub>) a été optimisée à température T = 0 K et à pression P= 0 GPa. Les résultats obtenus sont comparés avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

**Mots clés :** CASTEP, DFT, Ondes planes (PW), Pseudo-potentiel (PP).

## Abstract

This work presents a theoretical study within the formalism of density functional theory (DFT) with pseudopotentials (PPs) and plane waves (PWs) approach. The structural, electronic (electronic band structure, properties of chemical bonds, density diagrams of total and partial electronic states (TDOS and PDOS) and the valence electronic charge distribution maps), elastic (elastic constants, bulk modulus, shear modulus, Young's modulus, Poisson rates and mechanical stability) and optical (dielectric function, absorption coefficient, reflectivity, refractive index) were calculated with the generalized gradient approximation (GGA) for energy exchange-correlation using CASTEP code. The equilibrium geometry of the studied compound (CuGaO<sub>2</sub>) has been optimized for temperature T = 0 K and pressure P = 0 GPa. The obtained results were compared with available experimental and theoretical ones.

**Key words:** CASTEP, DFT, Plane wave (PW), Pseudopotential (PP).