

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIC ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : Physique des matériaux

Présenté par:

TAHARI Khadidja

THEME

Etude par la DFT des propriétés physiques d'un composé ternaire (CaGe₂O₅) avec une structure cristalline

Soutenu publiquement devant le jury composé de:

<i>Mr. ARAR Rabie</i>	<i>M.C.B</i>	<i>Président</i>
<i>Mr. ABDALLAH Abdelouhab</i>	<i>M.A.A</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mr. NOUIOUA Ismail</i>	<i>M.A.A</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mr. BENMAKHLOUF Abedennour</i>	<i>M.C.A</i>	<i>Encadreur</i>

Année Universitaire 2018-2019

Remerciement

Je remercie avant tout, le bon ﷻ le tout puissant de nous avoir donné la force d'atteindre notre but.

*Je remercie mes encadreurs Monsieur **BENMAKHOLOUF Abedennour** M.C.A à l'université de Laghouat et pour m'avoir proposé un sujet de mémoire, ainsi que pour son dirigé et suivi ce travail.*

*Je remercie très sincèrement Monsieur **ARAR Rabie** M.C.B à l'Université de Laghouat pour m'avoir fait l'honneur d'accepté de présider le jury de ce mémoire.*

*Je remercie Monsieur **NOUIOUA Ismail** M.A.A à l'Université de Laghouat d'avoir accepté d'être examinateurs de ce travail.*

*Je remercie Monsieur **ABDALLAH Abdelouhab** M.A.A à l'Université de Laghouat, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.*

J'aimerais exprimer ma reconnaissance à mes parents, mon frère et ma sœur et pour leurs aides, leurs disponibilités et leurs soutiens tout au long de mes études.

*Des remerciements particuliers sont adressés à mes chères amies **HANNACHI Zohra** et **BOUHAMIDA Mourad** pour leurs conseils et leurs encouragements. Elles ont également contribué par leurs nombreux commentaires.*

*Mes plus chaleureux remerciements s'adressent à mes chères amies **SOUDANI Soumia** et **Djelouli Nour elhouda** pour leurs conseils, leurs encouragements et pour l'aide qu'elles m'ont apportée au début de la préparation de cette thèse.*

*Mes remerciements vont aussi à mes profs particulier **MAABED Saïd** et **HALIT Mohamed** et **BOUCHENAFI mohamed** pour leurs suggestions et leurs aides.*

Je remercie tous les membres de la faculté des Science. Un très grand merci à tous mes enseignants de toutes les années de mes études.

Dédicaces

Je dédie ce travail

À mes chers parents

À mes chère sœurs

À mon cher frère

À mon cher fiancé

À mes oncles, mes tantes et leurs familles

À tous ceux qui me sont chers

À tous mes amis



Khadija

TABLE DES MATIERES

liste des figures III

liste des tableaux V

Introuction générale 1

Références bibliographiques 3

Chapitre I : Revue bibliographique 5

I.1	Introduction	5
I.2	La famille des matériaux germanate	5
I.3	Les trois phases du composé $CaGe_2O_5$	6
I.3.1	La phase Triclinique	6
I.3.2	La phase monoclinique	8
I.3.3	La phase orthorhombique $CaGe_2O_5$	9
I.4	Cristallographie des trois phases :	11
I.4.1	Système orthorhombique	11
I.4.2	Le système Monoclinique	12
I.4.3	Le système triclinique	13
I.5	Les opération symétries dans les trois phases :	14
I.5.1	Les systèmes triclinique et monoclinique :	14
I.5.2	Système orthorhombique	15

Références bibliographiques 16

Chapitre II : Cadre théorique 18

II.1	Introduction	18
II.2	L'équation de Schrödinger	18
II.3	Approximation de Born-Oppenheimer	20
II.4	Approximation de Hartree-Fock	21
II.5	Théorie de la fonctionnelle de la densité	22
II.5.1	Théorèmes de Hohenberg-Kohn	23
II.5.2	Les équations de Kohn-Sham	23
II.6	La fonctionnelle d'échange et corrélation	24
II.6.1	L'approximation de la densité locale (LDA)	24
II.6.2	L'approximation du gradient généralisé (GGA)	25
II.7	Résolution des équations de Kohn et Sham	25
II.8	Méthode utilisée	26

II.8.1	La méthode des pseudo-potentiels	26
II.8.2	Les ondes planes	27
II.9	Cycle auto-cohérent (SCF) pour la résolution des équations de Kohn-Sham	27
II.10	Aperçu sur le code CASTEP	29

Références bibliographiques30

ChapIII :Résultats et discussion32

III.1	Introduction	32
III.2	Choix des paramètres de calculs	32
III.3	La structure orthorhombique $CaGe_2O_5$	33
III.4	Propriétés physiques de la phase orthorhombique du $CaGe_2O_5$	34
III.5	Propriétés structurales	34
III.6	Propriétés électroniques	36
III.6.1	La structures de bande du composé $CaGe_2O_5$	36
III.6.2	Densité d'état électronique du $CaGe_2O_5$	38
III.6.3	Analyse de la population de Mulliken	39
III.6.4	Analyse de la carte de la densité de charge	40
III.7	Propriétés Élastiques	42
III.7.1	Eléments du tenseur d'élasticité C_{ij}	42
III.7.2	Stabilité mécanique de la structure orthorhombique	43
III.7.3	Modules d'élasticité	44
III.8	Propriétés optiques	45
III.8.1	La fonction diélectrique	47
III.8.2	Spectres de l'indice de réfraction	48
III.8.3	Spectres de la réflectivité	49
III.8.4	Le coefficient d'absorption	50

Références

bibliographiques

51

Conclusion générale53

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1: La structure cristalline triclinique du composé ternaire de germanate de calcium CaGe_2O_5 tracé avec le programme VESTA.	7
Figure I.2: Réseau de polyèdres de 4 et 6 atomes d'O qui entourent l'atome de Ge du polymorphe de la structure triclinique CaGe_2O_5 .	7
Figure I.3: La structure cristalline monoclinique du composé ternaire de germanate de calcium CaGe_2O_5 tracée avec le programme VESTA.	8
Figure I.4: Réseau de polyèdres de 4 et 6 atomes d'O qui entourent l'atome de Ge du polymorphe haute température (HT) de la structure monoclinique CaGe_2O_5 .	9
Figure I.5: La structure cristalline orthorhombique du composé ternaire de germanate de calcium CaGe_2O_5 tracé avec le programme VESTA	10
Figure I.6: Réseau de polyèdres de 5 et 6 atomes d'O qui entourent l'atome de Ge du polymorphe haute pression (HP) de la structure orthorhombique CaGe_2O_5 plus un réseau de polyèdres CaO_8 .	10
Figure I.7: La maille conventionnelle d'un système de réseau orthorhombique.	11
Figure I.8: Les quatre réseaux de bravais d'un système orthodromique.	11
Figure I.9: La maille conventionnelle d'un système de réseau monoclinique.	12
Figure I.10: Les deux réseaux de bravais d'un système monoclinique.	12
Figure I.11: La maille conventionnelle d'un système de réseau triclinique.	13
Figure I.12: Les réseaux de bravais d'un système triclinique.	13
Figure I.13: Maille monoclinique (en haut) et maille triclinique (en bas).	14
Figure I.14: Éléments de symétrie de la maille orthorhombique.	15

Chapitre II

Figure II.1: A gauche, toutes les répulsions électrons-électrons sont incluses. A droite, Système à 1 électron avec les autres électrons représentés par une densité de charge moyenne dans l'approximation de Hartree, où on ne tient pas compte des interactions entre électrons et l'états de spin.	21
Figure II.2: Illustration schématise le potentiel de tout -électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes [14].	26
Figure II.3: Schéma de cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn-Sham.	28

Chapitre III

- Figure III.1:** la structure cristalline du polymorphe (HP) d'une symétrie orthorhombique dans la phase appelée poste-titanite du composés CaGe_2O_5 . 33
- Figure III.2:** Réseau de polyèdres de 5 et 6 atomes d'O qui entourent l'atome de Ge du polymorphe haute pression (HP) de la structure orthorhombique CaGe_2O_5 plus un réseau de polyèdres CaO_8 . 34
- Figure III.3:** Structure des bandes d'énergie à 8 Gpa dans la direction des points de hautes symétries du réseau orthodromique du composé ternaire CaGe_2O_5 . 37
- Figure III.4:** Distribution de la densité des états électroniques dans le composé CaGe_2O_5 calculée avec l'approche GGA-PBE. 38
- Figure III.5:** Densité de charge électronique calculée avec GGA-PBE et tracée pour le plan définis par les indices de Miller ($hkl = -2.72 \ 8.99 \ -1$). Les atomes Ge et O font partie du polyèdre GeO_5 de la structure orthorhombique CaGe_2O_5 . 40
- Figure III.6:** Densité de charge électronique calculée avec GGA-PBE et tracée pour le plan définis par les indices de Miller ($hkl = -1.88 \ 1 \ 0$). Les atomes Ge et O font partie du polyèdre GeO_6 de la structure orthorhombique CaGe_2O_5 . 41
- Figure III.7:** Densité de charge électronique calculée avec GGA-PBE et tracée pour le plan définis par les indices de Miller ($hkl = 1 \ -1.93 \ 0$). Les atomes Ca et O font partie du polyèdre CaO_8 de la structure orthorhombique CaGe_2O_5 . 42
- Figure III.8:** Parties réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ calculé avec GGA-PBE pour la structure orthorhombique CaGe_2O_5 à 8 GPa. 47
- Figure III.9:** Coefficient d'extinction $k \ \omega$ et l'indice de réfraction $n \ \omega$ en fonction de l'énergie tracés pour différentes polarisations pour le composé orthorhombique CaGe_2O_5 . 48
- Figure III.10:** Spectres de la réflectivité dans les trois directions calculées pour la structure orthorhombique CaGe_2O_5 . 49
- Figure III.11:** Le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie calculée pour lumière polarisé dans les trois directions $[100]$, $[010]$ et $[001]$ pour le composé CaGe_2O_5 . 50

Liste des tableaux

Chapitre III

- Tableau III.1:** Paramètres de mailles (a , b et c , en Å), le volume V en Å³ et la densité calculés pour la structures orthorhombiques CaGe₂O₅ à 8 GPa comparés aux données expérimentales disponibles. 35
- Tableau III.2:** Coordonnées atomiques calculées et expérimentales (x , y , z) pour la structure orthorhombique (groupe d'espace Pbam) du cristal CaGe₂O₅ à 8 GPa. 35
- Tableau III.3:** Distances interatomiques entre proches voisins des atomes constituant les deux polyèdres GeO₅ et GeO₆ calculé pour le composé CaGe₂O₅ dans la phase orthorhombique à pression 8 GPa 36
- Tableau III.4:** Variation de l'énergie du gap E_g en fonction de la pression du semi-conducteur CaGe₂O₅ dans la phase orthorhombique. 37
- Tableau III.5:** La nature de liaison et la valeur de la population de Mulliken correspondantes. 39
- Tableau III.6:** Distances interatomiques entre proches voisins (Length) et la valeur de la population de Mulliken pour chaque liaison à 8 GPa. 39
- Tableau III.7:** Les constantes C_{ij} calculées en GPa dans l'approximation GGA-PBE pour le composé CaGe₂O₅ à pressions 8 GPa. 43
- Tableau III.8:** Modules d'élasticités calculées par GGA-PBE à pression 8 GPa pour la structure orthorhombique CaGe₂O₅ 45

Introduction générale

Introduction générale

La physique des matériaux est un domaine très vaste qui s'intéresse à l'étude des propriétés physiques des matériaux (structurales, électroniques, mécaniques, optiques, magnétiques etc ...). La compréhension est la maîtrise des phénomènes qui régissent l'ensemble de ces propriétés confèrent aux chercheurs scientifique et industriels la possibilité d'élaborer de nouveau matériaux avec des propriétés et des performances voulues. Depuis l'apparition de l'homme, les matériaux ont été d'abord ceux de notre environnement, c.-à-d. qui existe dans la nature. D'autres ont été élaboré par l'expérience. Parmi ces matériaux ont cite les germanates et les silicates qui peuvent exister dans la nature et spécialement dans les manteaux profonds de la terre.

Parmi ces matériaux, les germanites possèdent une grande importance technologique. En général, ces composés ont attiré l'attention des chercheurs en raison de leur photoluminescence et de leur aptitude à être préparés en tant que nanofils cristallins et amorphes. Ces matériaux sont utilisés comme des fibres d'amplification à large bande et de syntonisation laser.

Pour leurs propriétés très importantes dans le domaine de la technologie présentées précédemment, de nos jours, plusieurs travaux de recherches se poursuivent pour une meilleure compréhension des propriétés physiques de ces matériaux et de leurs développements.

Ce modeste travail qui vient dans le cadre de la préparation de la mémoire de fin d'étude de MASTER, présente une petite contribution pour une meilleur compréhension des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques du composé ternaire de germanate de calcium $CaGe_2O_5$. Le composé étudié se trouve sous la forme de trois polymorphes : La phase triclinique à température est pression ambiante, la phase monoclinique observé expérimentalement à des températures très élevées [1, 2] et une troisième phase qui cristallise dans la structure orthorhombique appelée post titanite observé à haute pression [3, 4].

Nous avons choisis de travailler sur le composé $CaGe_2O_5$ dans la phase orthorhombique. Ainsi, nous avons calculé les propriétés physiques de ce matériau à pression 8 GPa, qui correspondent à la pression de stabilité du composé dans la phase poste-titanate.

Pour réaliser ce travail, nous avons réparti le manuscrit en trois chapitres.

Le premier chapitre est essentiellement basé sur une recherche bibliographique sur le composé $CaGe_2O_5$.

Le deuxième chapitre présente les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les approximations employées pour résoudre les équations de Kohn-Sham. Ensuite, nous présentons un aperçu sur la méthode des ondes planes pour l'expansion des orbitales monos électroniques de Kohn-Sham avec l'approche des pseudo-potentiels. Et pour terminer, nous avons fait un petit résumé pour parler du code CASTEP utilisé durant cette étude.

Le troisième chapitre, contient les résultats des calculs sur les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques obtenus durant cette étude sur le composé orthorhombique $CaGe_2O_5$. L'ensemble de ces résultats a été analysé et discuté après avoir été comparé avec d'autres résultats se trouvant dans la littérature.

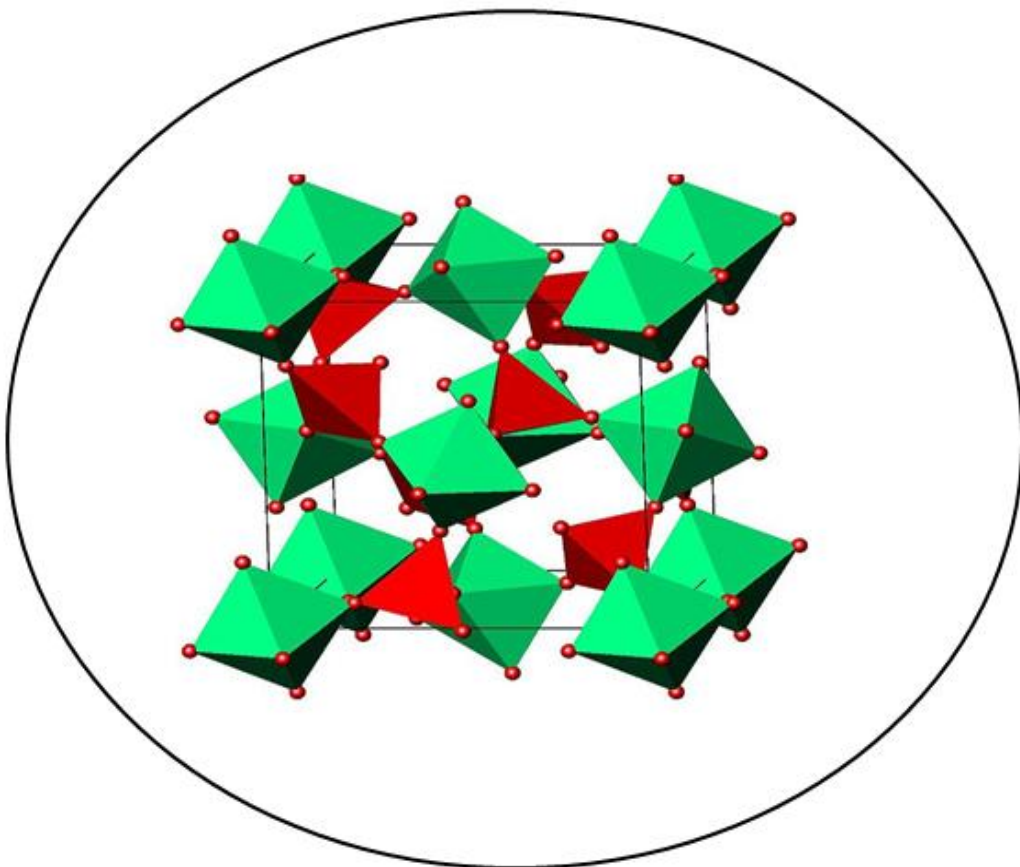
Finalement, on termine ce modeste travail par une conclusion générale qui regroupe l'essentiel des résultats obtenu.

Références bibliographiques de l'introduction

1. Aust, H., H. Völlenkne, and A. Wittmann, *Die Kristallstruktur der Hoch- und der Tieftemperaturform von CaGe₂O₅*. Zeitschrift für Kristallographie, 1976. **144**: p. 82-90.
2. Malcherek, T. and A. Bosenick, *Structure and phase transition of CaGe₂O₅ revisited*. Physics and chemistry of minerals, 2004. **31**(4): p. 224-231.
3. Németh, P., et al., *A new high-pressure CaGe₂O₅ polymorph with 5- and 6-coordinated germanium*. American Mineralogist, 2007. **92**(2-3): p. 441-443.
4. Nestola, F., et al., *Equation of state and crystal structure of a new germanate post-titanite phase*. American Mineralogist, 2008. **93**(8-9): p. 1424-1428.

Chapitre 01

Généralité sur le composé ternaire (CaGe₂O₅)



Chapitre I

Revue bibliographique

I.1 Introduction

Les germanites possèdent une grande importance technologique. En général, ces composés ont des propriétés optiques avantageuses, y compris leurs fenêtres de transmission infrarouge plus larges, comparées aux silicates. Les germanates de calcium, en particulier, ont attiré l'attention des chercheurs en raison de leur photoluminescence et de leur aptitude à être préparés en tant que nanofils cristallins et amorphes. Des verres dopés alcalino-terreux (*Ae*) ausermanites ont montré des perspectives prometteuses comme des fibres d'amplification à large bande et de syntonisation laser. Des verres dopés au gallogermanate de *Ca* sont utilisés en tant que sources laser à l'état solide, en plus, des verres au gallogermanate de *Ba* sont utilisés comme des fenêtres du laser à haute énergie. Des verres Srallogermanatessont des matériaux très demandé dans la technologie en tant que fibres non toxiques pour les applications au laser médical.

Pour leurs propriétés très importantes dans le domaine de la technologie présentées précédemment, de nos jours, plusieurs travaux de recherches se pour suivent pour une meilleure compréhension des propriétés physiques de ces matériaux et de leurs développements.

Le manteau terrestre qui constitue la couche intermédiaire entre le noyau de la terre et la croute terrestre se compose d'une grande variété de matériaux. Parmi ces matériaux se trouve la famille des silicates qui se compose à des pressions très élevés sur une profondeur de plus de 400 km. Un nombre important de matériaux de la famille des germanates présentent des transformations de phase similaires à celles des silicates mais à des pressions plus faibles (par exemple, Ross et Navrotsky, 1988 citation[1].Par conséquent, des germanates analogues à des composés silicates qui fournissent peuvent fournir des informations importantes sur le comportement des minéraux silicatés dans le manteau terrestre[2].

La découverte à haute pression de nouvelles phases, telles que la phase $CaGe_2O_5$ post-titanite[3, 4], indique clairement que, même si la chimie du manteau est bien connue, nous ne pouvons pas être sûrs d'avoir trouvé tous les polymorphes possibles pouvant se produire dans des conditions extrêmes de température et de pression typiques du manteau de la Terre.

I.2 La famille des matériaux germanate

Les germanates sont des matériaux formés à base d'atomes de germanium *Ge*. Il existe un nombre très important de matériaux appartenant à cette famille comme les germanates de bismuth *BGO*, germanate de sodium (Na_2GeO_3), les orthogermanates, M_4GeO_4 etc. Ces

matériaux possèdent des applications importantes. Ils sont principalement utilisés pour la détection par scintillation, en spectrométrie gamma et en tomographie. Le stockage optique d'information, la commutation optique spatiale et la caméra holographique exploitent ses propriétés.

Parmi les matériaux germanates se trouve les matériaux ternaires de germanate de calcium $CaGe_2O_5$. Les composés de germanate de calcium avec la composition de $CaGe_2O_5$ ont été synthétisés pour la première fois par H. Koelmans et CMC Verhagen en 1959 dans le cadre d'un travail expérimental sur les germanates binaires et ternaires d'éléments du groupe II [5]. En 1976, la structure cristalline de la forme triclinique du composé $CaGe_2O_5$ a été déterminée à basse température par diffraction sur poudre des rayons X. La structure consiste en un cadre tridimensionnel constitué de tétraèdres GeO_4 et d'octaèdres GeO_6 . A haute température, à environ 500 ° C, se produit une transformation en une modification qui est isostructural avec de la titanite (monoclinique) [6].

En 2004, Malcherek et al. [7] ont observé une transition de phase continue entre la structure triclinique $C\bar{1}$ et la structure d'une symétrie monoclinique $C2/c$ à une température $T_c = 714$ dans le composé $CaGe_2O_5$. Dans le même papier, l'optimisation de la structure électronique par la méthode de la fonctionnelle de la densité est utilisée pour vérifier le groupe d'espace centrique de la structure à basse température de $CaGe_2O_5$. Dans des expériences réalisées sur la dépendance des propriétés structurales du composé triclinique à la pression, des travaux sont apparus en 2007 par Németh et al. [3]. Ces chercheurs ont découvert l'apparition d'une nouvelle phase de $CaGe_2O_5$ à des pressions supérieures à 8 GPa. Le nouveau polymorphe (*HP*), appelé $CaGe_2O_5$ post-titanite, possède une structure cristalline orthorhombique (groupe d'espace $Pbam$). En 2008, La compressibilité et la structure cristalline d'une phase post-titanite de $CaGe_2O_5$ récemment découverte ont été étudiées par diffraction de rayons X monocristallins à 8,6 GPa à température ambiante dans une cellule en diamant et au laser [4].

I.3 Les trois phases du composé $CaGe_2O_5$

Il a été démontré expérimentalement l'existence de trois polymorphe du composé ternaire avec la stœchiométrie $CaGe_2O_5$ [3, 6, 7].

I.3.1 La phase Triclinique

Le premier polymorphe cristallise dans la structure triclinique du groupe d'espace $C\bar{1}$. Cette phase, appelée généralement titanite, est stable dans des conditions de pression nulle et de température ambiante. A température 293 K, Malcherek et al. [7] rapporte les valeurs des paramètres de maille de cette structure suivantes : $a = 6.5286 \text{ \AA}$, $b = 8.7863 \text{ \AA}$, $c =$

6.8616Å, $\alpha = 88.215$, $\beta = 113,026$ et $\gamma = 90.988$. Sur la Figure I.1 est illustrée la structure cristalline dans la phase triclinique du composé ternaire de germanate de calcium $CaGe_2O_5$.

La structure triclinique du germanate de calcium est caractérisée par une topologie commune à une large gamme de structures d'oxyde de stœchiométrie $AMOXO_4$ ($CaGeOGeO_4$). Il est constitué de chaînes parallèles d'octaèdres $MO_6(GeO_6)$ qui se partagent les sommets et par des tétraèdres $XO_4(GeO_4)$ isolés. Une telle topologie structurale est réalisée dans la titanite minérale [6].

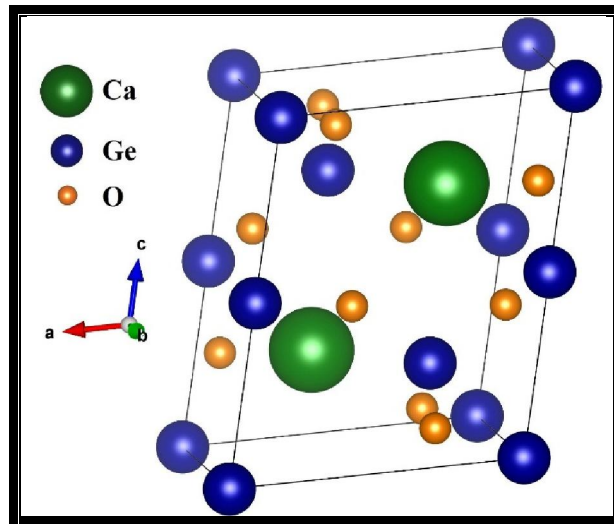


Figure I.1 : La structure cristalline triclinique du composé ternaire de germanate de calcium $CaGe_2O_5$ tracé avec le programme VESTA.

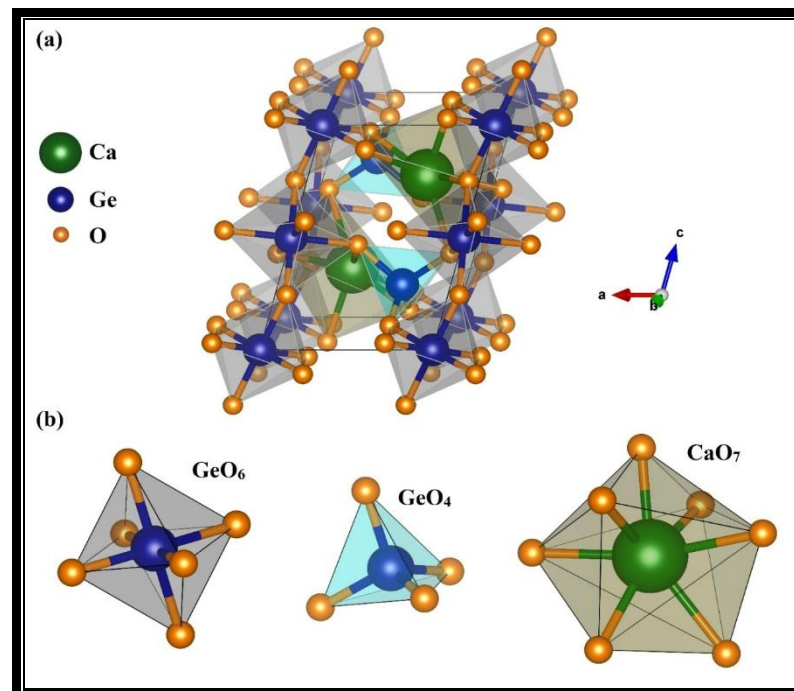
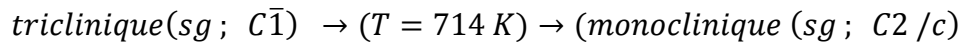


Figure I.1 : Réseau de polyèdres de 4 et 6 atomes d'O qui entourent l'atome de Ge du polymorphe de la structure triclinique $CaGe_2O_5$.

I.3.2 La phase monoclinique

Le polymorphe de la structure monoclinique du composé ternaire $CaGe_2O_5$ apparu à des températures élevées. Cette structure est le résultat d'un changement de phase :



A température $T=748$, Malcherek et all.[7] rapporte les valeurs des paramètres de maille de la structure monoclinique suivantes : $a = 6.5699 \text{ \AA}$, $b = 8.8212 \text{ \AA}$, $c = 6.8845 \text{ \AA}$, et $\beta = 112.955$. Sur la **Figure I.3** est illustrée la structure cristalline dans la phase monoclinique du composé ternaire de germanate de calcium $CaGe_2O_5$. La structure du nouveau polymorphe $CaGe_2O_5$ est basée sur un réseau de polyèdres composé de 4 et 6 atomes d'oxygènes qui entourent les atomes de Ge et un réseau de polyèdre composés chacun de 7 atomes d'oxygène qui entourent un atome Ca . Les trois polyèdres sont présentés dans les **Figures I.4**.

- Sur l'axe des X et Y, il existe deux polyèdre GeO_6 liés en parallèle.
- Sur l'axe des Z, il existe trois polyèdre GeO_6 liés antiparallèles.
- Chaque polyèdre GeO_5 est lié avec trois polyèdre GeO_6 dans les atomes Ge .

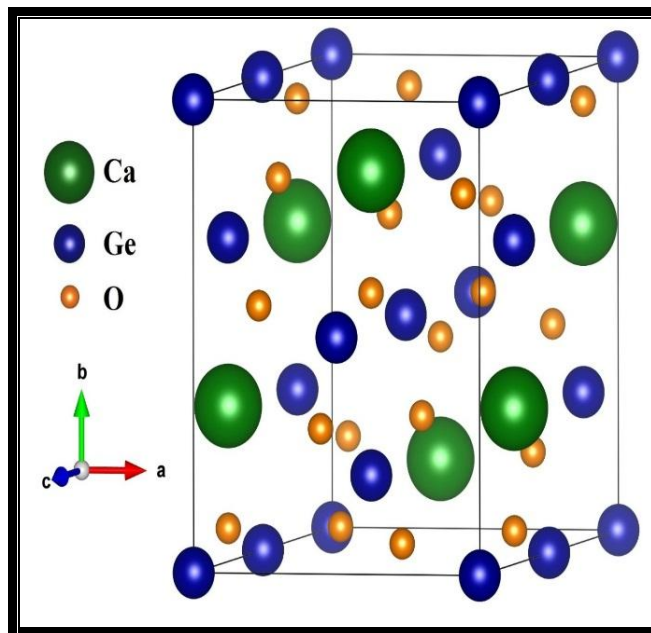


Figure I.2: La structure cristalline monoclinique du composé ternaire de germanate de calcium $CaGe_2O_5$ tracée avec le programme VESTA.

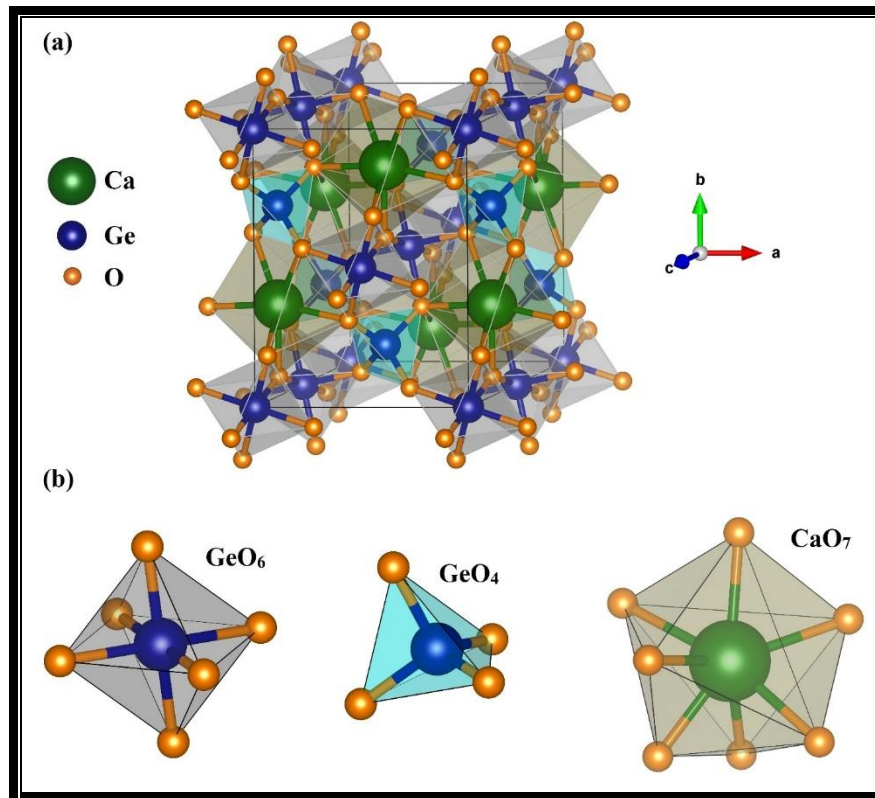
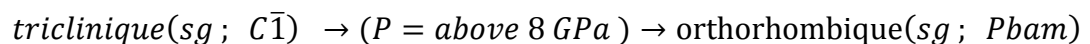


Figure I.4 : Réseau de polyèdres de 4 et 6 atomes d'O qui entourent l'atome de Ge du polymorphe haute température (HT) de la structure monoclinique CaGe_2O_5 .

I.3.3 La phase orthorhombique CaGe_2O_5

Le polymorphe de la structure cristalline orthorhombique du composé CaGe_2O_5 est une conséquence d'un changement de phase de la symétrie triclinique à une symétrie orthorhombique appelé (post-titanite) sous l'effet de pression[3, 4]:



Németh et all. [3, 4] ont rapporté les valeurs des paramètres de maille de la structure orthorhombique suivantes : $a = 7.306 \text{ \AA}$, $b = 8.268 \text{ \AA}$, $c = 5.714 \text{ \AA}$,

La structure du nouveau polymorphe CaGe_2O_5 est basée sur un réseau de polyèdres composé de 5 et 6 atomes d'oxygènes qui entourent les atomes de Ge et un réseau de polyèdre composés chacun de 8 atomes d'oxygène qui entourent un atome Ca. Les trois polyèdres sont présentés dans les **Figures I.6**.

- Sur l'axe des X et Y, il existe deux polyèdres GeO_6 dans le sommet lié en parallèle.
- Sur l'axe Z, deux surfaces multiples GeO_6 partagent des arêtes et des parallèles.

Dans le plan (110) il existe des chaînes octaédriques GeO_6 dans le sommet et dans le center. Chaque polyèdre GeO_5 est liés avec deux polyèdres GeO_6 dans les atomes Ge . Le polyèdre CaO_8 existe enter à deux polyèdre GeO_5 et deux polyèdre GeO_6 .

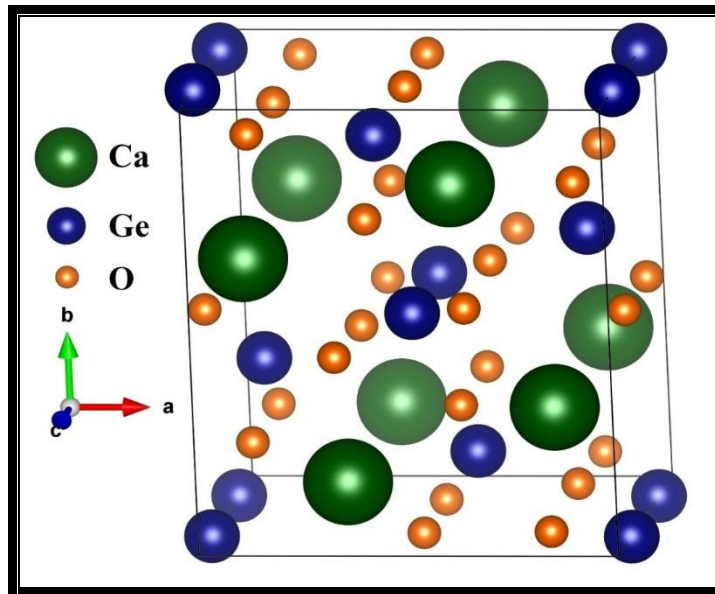


Figure I.5 : La structure cristalline orthorhombique du composé ternaire de germanate de calcium $CaGe_2O_5$ tracé avec le programme VESTA

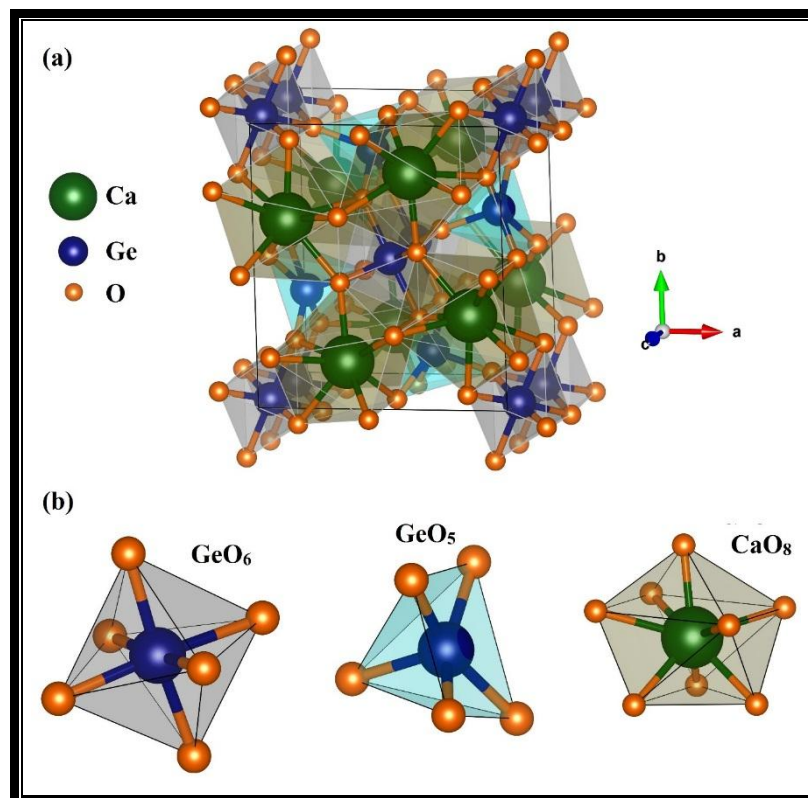


Figure I.6 : Réseau de polyèdres de 5 et 6 atomes d'O qui entourent l'atome de Ge du polymorphe haute pression (HP) de la structure orthorhombique $CaGe_2O_5$ plus un réseau de polyèdres CaO_8 .

I.4 Cristallographie des trois phases :

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les propriétés cristallographiques des trois systèmes des polymorphes de germanate du calcium $CaGe_2O_5$.

I.4.1 Système orthorhombique

Dans le système orthorhombique, la maille conventionnelle est composée de trois axes de longueurs différentes avec trois angles chacun égal à 90 degrés.

$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$
$$V = abc$$

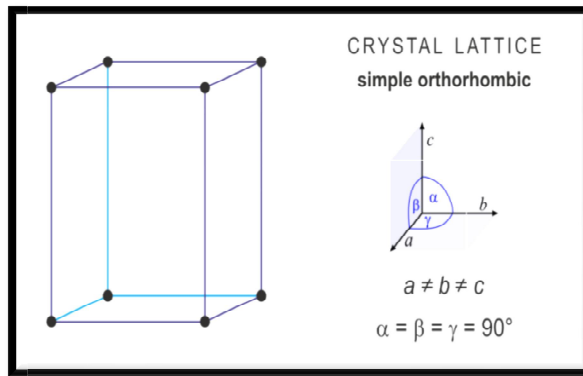


Figure I.7. La maille conventionnelle d'un système de réseau orthorhombique.

Les réseaux de bravais d'un système orthodromique sont du nombre de 4 voir **Figure 1.8**.

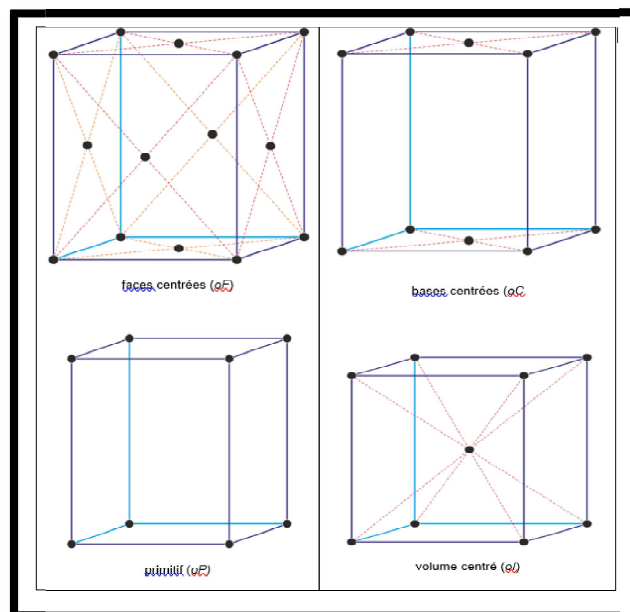


Figure I.8 : Les quatre réseaux de bravais d'un système orthodromique.

I.4.2 Le système Monoclinique

Dans le système monoclinique, la maille conventionnelle a trois arêtes de longueurs différentes et deux angles égaux à 90° et l'angle β différents de 90° .

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$$

$$V = abc \sin\beta$$

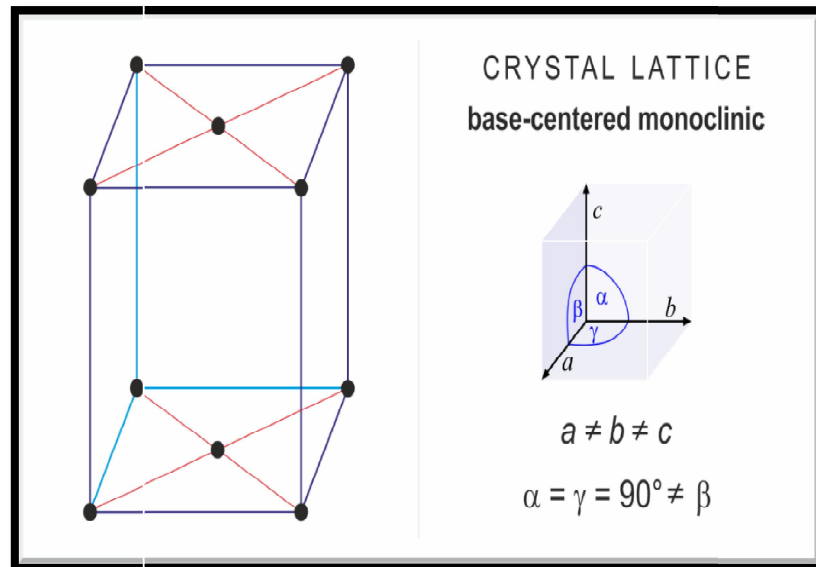


Figure I.9 : La maille conventionnelle d'un système de réseau monoclinique.

Les réseaux de bravais d'un système monoclinique sont du nombre de 2 voir **Figure I.12**

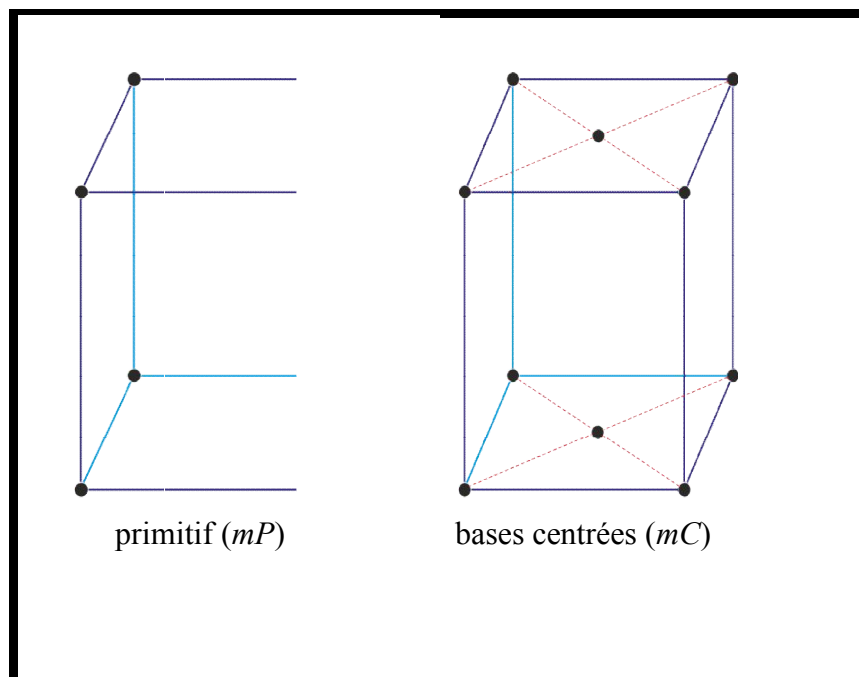


Figure I.10 : Les deux réseaux de bravais d'un système monoclinique.

I.4.3 Le système triclinique

Le système triclinique est un système cristallin dont la maille élémentaire est un prisme dont les axes cristallographiques sont de longueur différente ($a \neq b \neq c$) et dont les angles, tous différents, sont différents de 90 degrés.

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha \cdot \cos\beta \cdot \cos\gamma}$$

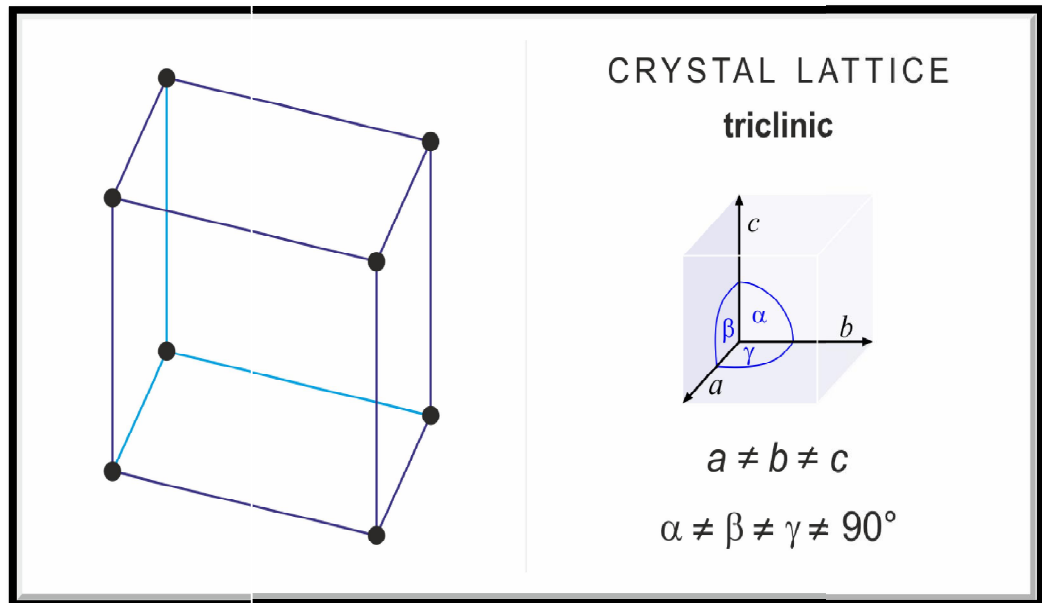


Figure I.11 : La maille conventionnelle d'un système de réseau triclinique.

Les réseaux de bravais d'un système triclinique sont du nombre de 1 voir **Figure I.12**.

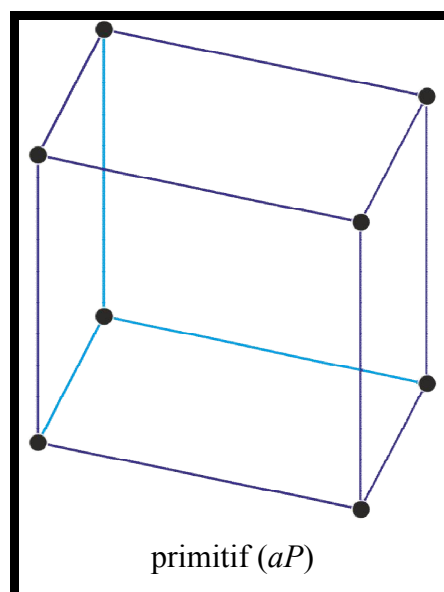


Figure I.12: Le réseaux de bravais d'un système triclinique.

I.5 Les opérations de symétries dans les trois phases :

I.5.1 Les systèmes triclinique et monoclinique :

Dans les systèmes monoclinique et triclinique, les trois paramètres de maille (longueurs d'arête) ont des valeurs différentes mais, dans le système monoclinique, deux des angles sont égaux à $\pi/2$ (90°) : $\alpha = \beta = \pi/2$, le troisième γ prenant une valeur quelconque, alors que dans le système triclinique, les trois angles α , β , γ sont quelconques. Ce sont donc des systèmes cristallins dits de « basse symétrie ». La maille monoclinique est un prisme droit à base parallélogramme, la maille triclinique est un parallélépipède quelconque.

Le prisme droit à base parallélogramme du système monoclinique possède un axe de rotation A_2 passant par le centre de la maille, un miroir M perpendiculaire à cet axe, et un centre de symétrie C (Figure I.13). La symétrie maximum est symbolisée par :

$$A_2/M C.$$

Les cristaux monocliniques ne possèdent pas obligatoirement l'ensemble de ces éléments de symétrie. On peut montrer en effet que la seule présence d'un miroir M induit que le cristal appartient au système monoclinique.

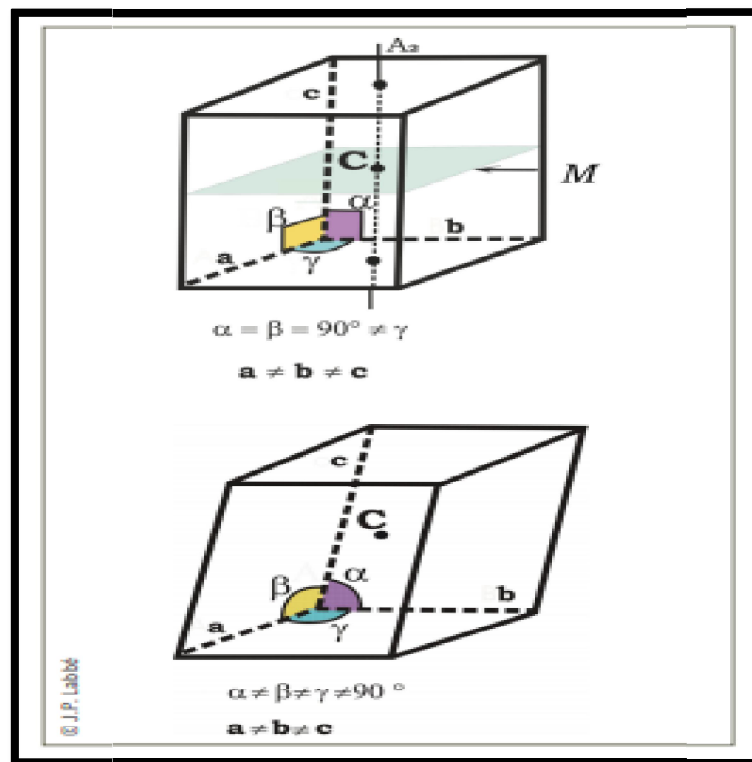


Figure I.13 : Maille monoclinique (en haut) et maille triclinique (en bas).

Dans le système triclinique, le moins symétrique des sept systèmes cristallins, la forme la plus symétrique est un parallélépipède quelconque, caractérisé par la présence d'un seul élément de symétrie : un centre de symétrie C (**Figure I.13**). La symétrie maximum est donc symbolisée par : C. Les cristaux de symétrie triclinique ne possèdent pas obligatoirement cet élément de symétrie. L'absence totale de symétrie induit que le cristal appartient à ce système.

I.5.2 Système orthorhombique

Le système orthorhombique possède trois angles α, β, γ , égaux à $\pi/2$ (90°). Dans ce système la maille est un parallélépipède trirectangle (forme de la boîte d'allumettes). Dans le système orthorhombique, la forme la plus symétrique, le parallélépipède trirectangle, possède trois familles d'axes de rotation binaires (A_2, A_2', A_2'') passant par le centre de la maille (**Figure I.14**) et le centre de chacune des paires de faces opposées. Le parallélépipède trirectangle possède en outre trois miroirs (M, M', M'') passant également par le centre de la maille, et perpendiculaires à 2 faces opposées. S'ajoute enfin la symétrie d'inversion autour du centre C de la maille.

La symétrie maximal du système orthorhombique est symbolisée de la manière suivante : $A_2/M A_2'/M' A_2''/M'' C$. Les cristaux orthorhombiques ne possèdent pas obligatoirement l'ensemble des éléments de symétrie du parallélépipède trirectangle. On peut montrer en effet que la seule présence de deux axes binaires induit l'appartenance au système orthorhombique.

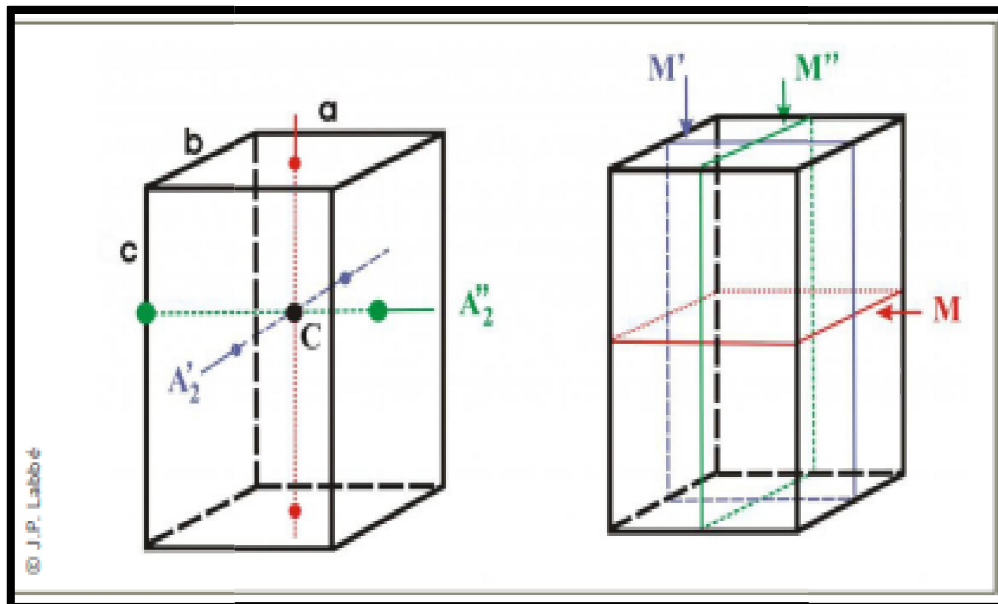
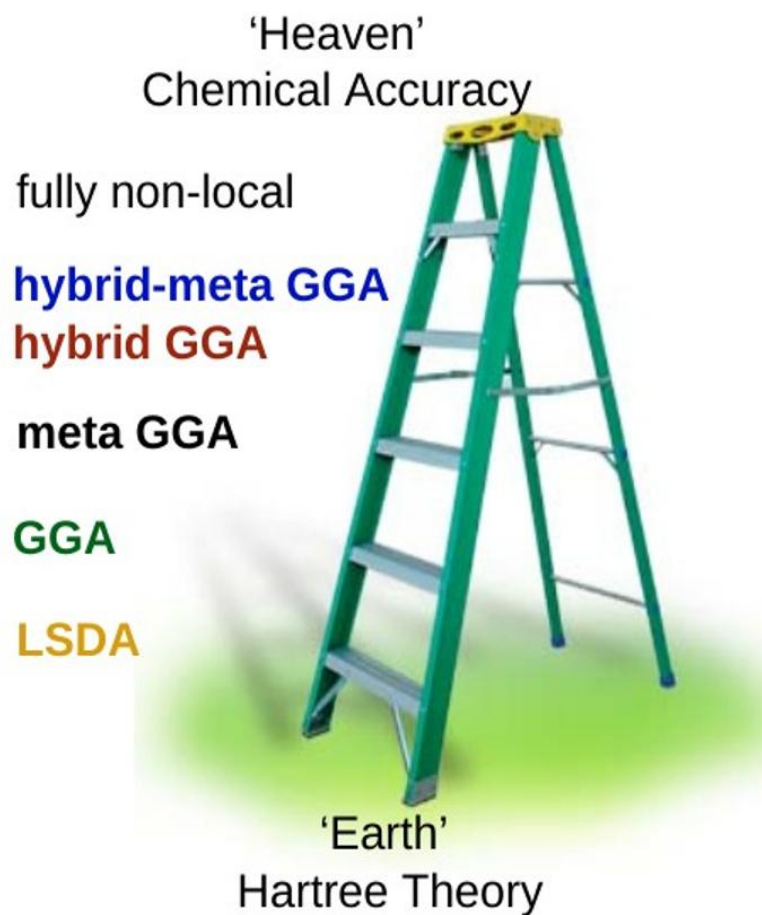


Figure I.14 : *Éléments de symétrie de la maille orthorhombique.*

Références bibliographiques du chapitre I

1. Price, G.D. and N.L. Ross, *The stability of minerals*. Vol. 3. 1992: Springer Science & Business Media.
2. Yu, Y.G., et al., *Pressure impact on the structure, elasticity, and electron density distribution of CaSi₂O₅*. 2013.
3. Németh, P., et al., *A new high-pressure CaGe₂O₅ polymorph with 5- and 6-coordinated germanium*. American Mineralogist, 2007. **92**(2-3): p. 441-443.
4. Nestola, F., et al., *Equation of state and crystal structure of a new germanate post-titanite phase*. American Mineralogist, 2008. **93**(8-9): p. 1424-1428.
5. Koelmans, H. and C. Verhagen, *The fluorescence of binary and ternary germanates of group II elements*. Journal of The Electrochemical Society, 1959. **106**(8): p. 677-682.
6. Aust, H., H. Völlenknecht, and A. Wittmann, *Die Kristallstruktur der Hoch- und der Tieftemperaturform von CaGe₂O₅*. Zeitschrift für Kristallographie, 1976. **144**: p. 82-90.
7. Malcherek, T. and A. Bosenick, *Structure and phase transition of CaGe₂O₅ revisited*. Physics and chemistry of minerals, 2004. **31**(4): p. 224-231.

CHAPITRE II : Théorie de calcul DFT



Chapitre II

Le Cadre théorique

II.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons un bref aperçu sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La DFT est une méthode du premier principe (ab-initio) qui constitue un outil puissant pour prédire les propriétés physiques et chimiques des matériaux dans l'état fondamental à température 0K. Actuellement, La DFT est devenue la technique des premiers principes la plus largement utilisée en physique de la matière condensée. Cette théorie est basée principalement sur la résolution des équations de la mécanique quantique et en particulier l'équation de Schrödinger et repose sur les deux théorèmes de Hohenberg et Khon. La résolution exacte de l'équation de Schrödinger reste très difficile pour un système de N corps, ce qui conduit à faire de multiples approximations de manière à rendre la résolution de cette équation maitresse plus facile et pratique.

II.2 L'équation de Schrödinger

La description quantique d'un système moléculaire ou cristallin passe par la résolution de l'équation de Schrödinger. Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions (noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer les propriétés physiques de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger suivante [1] :

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

Où H est l'hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et potentielle), aussi bien ceux apportés par les noyaux que ceux apportés par les électrons. E est l'énergie totale du cristal, et Ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toute l'information du système.

$$\Psi = (r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (\text{II.2})$$

$r_i (i = 1, \dots, N_e)$ représente les coordonnées des électrons, N_e est le nombre d'électrons et $R_I (I = 1, \dots, N_\alpha)$ sont les coordonnées des noyaux, N_α est le nombre d'atomes dans le système.

E : représente l'énergie totale du système.

Les termes de l'Hamiltonien du système sont :

$$H = T_e + T_N + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.3})$$

T_e est l'énergie cinétique des électrons données par :

$$T_e = - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \quad (\text{II.4})$$

Le terme T_N représente l'énergie cinétique des noyaux, définis par :

$$T_N = - \sum_I^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \quad (\text{II.5})$$

Le terme V_{n-n} est l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux :

$$V_{n-n} = \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (\text{II.6})$$

L'énergie potentielle d'interaction noyaux – électrons est définie par le terme :

$$V_{n-e} = \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \quad (\text{II.7})$$

L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons :

$$V_{e-e} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II.8})$$

Le terme ∇_I^2 est l'opérateur Laplacien, définit par :

$$\nabla_I^2 = \frac{\partial}{\partial x_{ij}^2} + \frac{\partial}{\partial y_{ij}^2} + \frac{\partial}{\partial z_{ij}^2} \quad (\text{II.9})$$

L'équation de Schrödinger **(II.1)** contient $N+M$ particules. Les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger une tâche extrêmement difficile. Alors on a à faire à des approximations.

Dans les futurs paragraphes, nous allons présenter les différentes approximations faites sur l'équation **(II.1)**.

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, M. Born et R. Oppenheimer introduisait une version approchée de la jeune théorie quantique décrivant les molécules sous le nom d'approximation de Born-Oppenheimer (BO) [2], elle a eu un succès expérimental énorme et constitue aujourd'hui un point central dans la chimie quantique. Cette approximation consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, en s'appuyant sur l'importante différence de masse entre les deux types de particules. En effet, à cause de leur masse plus élevée d'un facteur environ 1836, le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons. De ce fait, la relaxation électronique est instantanée par rapport au mouvement des noyaux. Ainsi, Born et Oppenheimer proposèrent de négliger l'énergie cinétique des noyaux ($T_N=0$). Cela permet d'écrire la fonction d'onde du système sous la forme d'un produit de deux fonctions d'ondes ; une pour les noyaux et l'autre pour les électrons qui a la forme suivante :

$$\Psi[\{R_I\},\{r_i\}] = \psi_e[\{R_I\},\{r_i\}] \times \varphi_N[\{R_I\}] \quad (\text{II.10})$$

Le terme d'interaction entre les noyaux n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système, mais pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques $V_{n-n} = Cst$. Donc, on s'intéresse à la fonction d'onde électronique $\psi_e[\{R_I\},\{r_i\}]$ qui doit satisfaire l'équation :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.11})$$

Où H_e est l'hamiltonien électronique donné par :

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.12})$$

La fonction $\psi_e[\{R_I\},\{r_i\}]$ est une fonction antisymétrique de $3N$ variables qui n'a pas de sens physique. Seulement son carrée est une observable.

La nouvelle équation (II.12) représente un problème à N corps dont la résolution rigoureuse ne peut pas être obtenue analytiquement sauf dans les cas très simples comme dans le cas de l'atome d'hydrogène, pour le faire dans le cas le plus général, il faut introduire une autre approximation dite de Hartree-Fock.

II.4 Approximation de Hartree-Fock

Une seconde approximation vient compléter celle de Born-Oppenheimer proposée par Hartree [3]. Elle repose sur l'hypothèse d'électron libre, où on ne tient pas compte des interactions entre électrons et l'état de spin (Figure II.1).

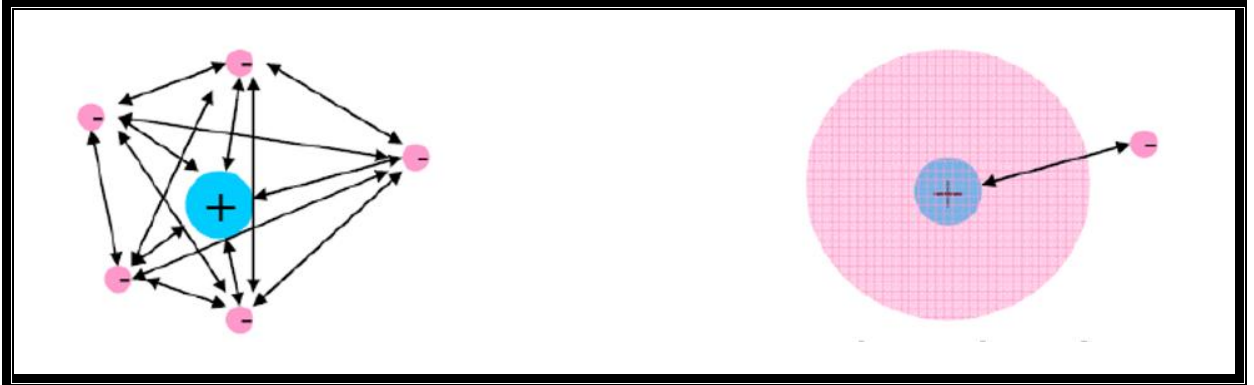


Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..1: A gauche, toutes les répulsions électrons-électrons sont incluses. A droite, Système à 1 électron avec les autres électrons représentés par une densité de charge moyenne dans l'approximation de Hartree, où on ne tient pas compte des interactions entre électrons et l'états de spin.

Alors la fonction d'onde électronique peut être écrite sous forme de produit d'ondes mono électronique :

$$\psi_e \left[\{r_e\}, \{R_I\} \right] = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \cdot \dots \cdot \psi_{N_e}(r_{N_e}) \quad (\text{II.13})$$

Ainsi, les équations du système à résoudre seront données par l'équation suivante :

$$H_H \psi_i(r_i) = \varepsilon_i \psi_i(r_i) \quad (\text{II.14})$$

L'algorithme général suivit pour résoudre ces équations est dit auto cohérent ou SCF (self consiste field).

Les conséquences de cette approximation sont :

- La répulsion coulombienne totale est surestimée.
- Le principe de Pauli n'est pas respecté.
- On ne tient pas compte des effets d'échange et corrélation.

Pour corriger tout ça, Hartree et Fock[4] ont proposé d'exprimer la fonction d'onde multiélectronique sous forme d'un déterminant de Slater [5] :

$$\psi_e = \psi_{DS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \cdots & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \cdots & \psi_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \psi_2(r_N) & \cdots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.15})$$

Où chaque fonction d'onde ψ_i est dite spin orbital, car elle est composée de deux parties : une fonction d'orbitale spatial et l'autre est une fonction de spin (up ou down) Cette manœuvre respecte la nature des électrons (fermions), alors le principe de Pauli est respecté. Le déterminant de Slater est déterminé en utilisant le principe variationnel.

L'application de l'hamiltonien sur la fonction d'onde donne l'énergie de Hartree-Fock :

$$E_{HF} = \langle \psi_{DS} | \hat{H} | \psi_{DS} \rangle = \sum_{i=1}^{Ne} \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j>i}^{Ne} \left[\iint |\psi_i(r_i)|^2 \frac{1}{|r_i - r_j|} |\psi_j(r_j)|^2 dr_i dr_j - \iint \psi_i(r_i) \psi_j(r_j)^* \frac{1}{|r_i - r_j|} \psi_j(r_i) \psi_i(r_j)^* dr_i dr_j \right] \quad (\text{II.16})$$

Avec
$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \Delta - \sum_{j=1}^N \frac{Z_j}{|R_j - r|} \quad (\text{II.17})$$

Cette dernière expression représente l'énergie cinétique plus l'énergie d'attraction entre noyaux et électrons. Les deux autres termes sont respectivement : l'intégrale de Coulomb noté J_{ij} (qui est appelée l'intégrale (le potentiel) de Hartree) et l'intégrale d'échange noté K_{ij} . La différence entre ces deux termes est l'énergie potentielle de Hartree-Fock :

$$V_{HF}(r_i) = \frac{1}{2} \sum_{j>i}^{Ne} [J_j(r_i) - K_j(r_i)] \quad (\text{II.18})$$

Les conséquences de l'approche de Hartree-Fock peuvent être résumés aux points suivants :

- ✓ Il obéit au principe de Pauli,
- ✓ Il n'y a pas de self interaction,
- ✓ Il introduit l'effet d'échange,
- ✓ Il ne prend pas en considération l'effet de corrélation.

II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Le principe fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité stipule que toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(r)$ au lieu de la fonction d'onde à N corps

comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Historiquement, la DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas [6] et Fermi [7] à la fin des années 1920, mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que la théorie de la fonctionnelle de la densité a été introduite dans deux articles fondateurs Hohenberg-Kohn (1964) [8] et Kohn-Sham(1965) [9] qui permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT.

II.5.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn [8] sont relatifs à tout système d'électrons (fermions) dans un champ externe $V_{ext}(r)$ tel que celui induit par les noyaux. Ces théorèmes sont les suivants :

Théorème 1 :

Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$.

Théorème 2 : L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique, $E=E[\rho]$, et le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho(r) = \rho_0(r)$ (principe variationnel). Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonction de cette densité électronique de l'état fondamental.

Une extension de ces propriétés à un système polarisé est faisable, à condition que E devienne une fonctionnelle des deux états de spin :

$$[\rho] = [\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \quad (\text{II.19})$$

Sous cette forme, l'applicabilité et l'utilité de la DFT dépend de la forme de la fonctionnelle de densité $[\rho]$, dont les deux théorèmes précédents ne donnent aucune indication. Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment « exactes » permettant de traiter $[\rho]$.

II.5.2 Les équations de Kohn-Sham

Les équations de Kohn-Sham publiées en 1965 [9], ont permis de faire de la DFT un outil pratique pour obtenir l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique. Leur formulation est basée sur l'idée suivante :

* Le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentées par des fonctions d'onde mono-particules $\Psi_i(r)$, telles que le gaz de particules fictives présente à l'état fondamental la même densité électronique, donc la même énergie $E[\rho]$ que le gaz électronique réel.

$$H_{KS}\psi_i = [T_e(r) + V_{eff}(r)]\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (\text{II.20})$$

Où $T_e(r)$ est l'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction et ε_i l'énergie de l'état ψ_i . Les particules fictives subissent un potentiel effectif $V_{eff}(r)$, somme de trois potentiels :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (\text{II.21})$$

$V_H(r)$ est le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombienne classique entre les particules de gaz électronique et $V_{XC}(r)$ est le potentiel d'échange-corrélation. Ces deux termes s'expriment très simplement en fonction de la densité électronique :

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d^3r' \quad (\text{II.22})$$

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.22})$$

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ainsi que le développement amenant aux équations mono-particules de Kohn et Sham sont parfaitement rigoureux et sont obtenus sans avoir recours à des approximations. Cependant, la fonctionnelle d'échange-corrélation $V_{XC}(r)$ apparaissant dans les équations rend toute résolution exacte impossible, sa forme analytique étant inconnue.

II.6 La fonctionnelle d'échange et corrélation

Le problème est que nous ne pouvons pas définir le terme d'échange -corrélation de manière exact lors de la résolution des équations de Kohn-Sham, on doit donc faire des approches pour traiter ce problème.

II.6.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation LDA suppose que l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz réel (à priori inhomogène), soit égale à l'énergie d'échange corrélation par électron dans le gaz homogène de même densité $n(r)$, alors l'énergie totale d'échange-corrélation du gaz réel peut s'écrire :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(r)) dr \quad (\text{II.23})$$

Où ε_{xc} est la densité d'énergie d'échange-corrélation, qui peut être séparée en deux composantes :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (\text{II.24})$$

Le terme d'échange, dit (d'échange de Dirac) [10] et donné par :

$$\varepsilon_x^{LDA}(r) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.25})$$

La partie corrélation, plus complexe, est évaluée de différentes façons. Par exemple à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques.

De façon plus générale, la LDA permet de décrire les liaisons covalentes, mais ne peut pas en principe traiter les systèmes dans lesquels les corrélations non locales sont importantes, ce qui est typiquement le cas pour les interactions de Van der Waals.

D'autre problème sont soulevé par La LDA, par exemple, la constante diélectrique est souvent surestimée par 10-40% par rapport à la valeur expérimentale.

II.6.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour améliorer certains nombres de problème de la LDA (ou LSDA) pour certaines applications, il faut introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation qui tiennent compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Cette amélioration est connue sous le nom de L'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation) [11,12,13]. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(r)]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, la contribution de $E_{xc}[\rho(r)]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr \quad (\text{II.25})$$

Représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs.

II.7 Résolution des équations de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme suivante :

$$\psi_i(r) = \sum C_{ij} \psi_j \quad (\text{II.26})$$

Où les $\psi_i(r)$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham se résume à la détermination des coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

II.8 Méthode utilisée

II.8.1 La méthode des pseudo-potentiels

Il a été démontré expérimentalement que dans les molécules et les composés solides, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques. Les électrons qui se trouvent dans les couches profondes, proches du noyau, sont très peu sensibles à l'environnement. Ils sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes car ils possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. On peut donc regrouper ces électrons du cœur avec les noyaux pour former des ions rigides dont les états électroniques resteront inchangés quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé [14]. On peut aller plus loin en remplaçant l'interaction des électrons de valence avec l'ensemble (noyaux et électrons de cœur) par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau avec tous les électrons. Ce potentiel effectif est appelé pseudo-potentiel, voir **Figure I-2** :

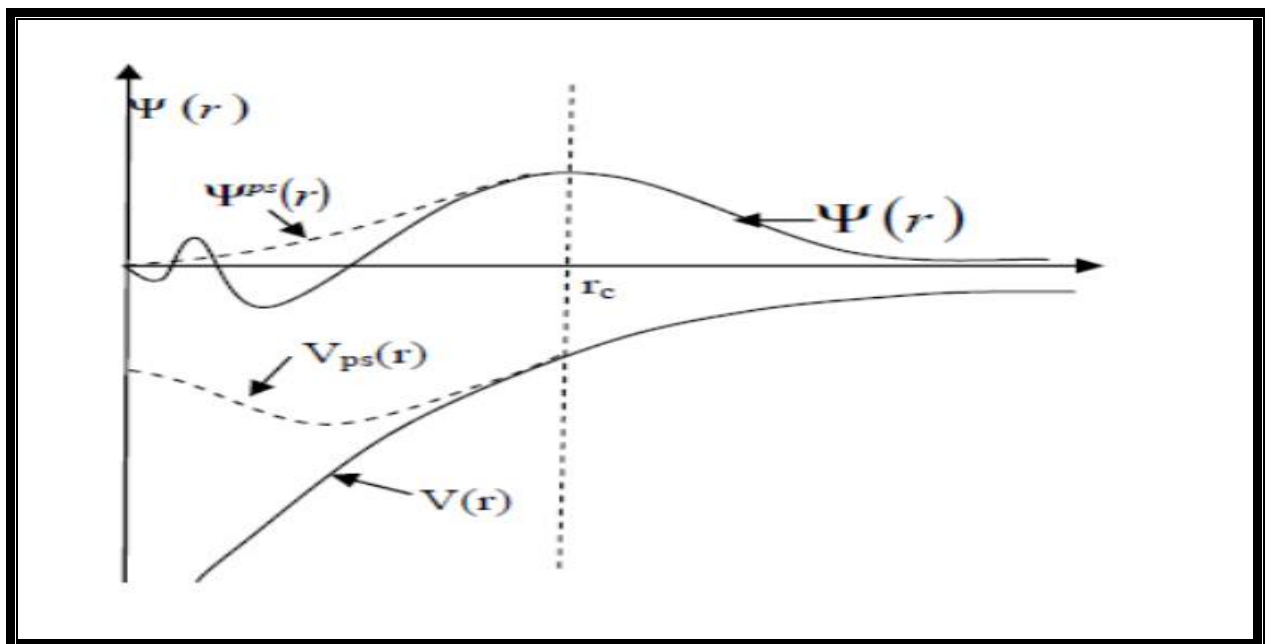


Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..2: Illustration schématisant le potentiel de tout-électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes [14].

II.8.2 Les ondes planes

Les ondes planes sont les fonctions propres exactes d'un système de gaz d'électrons homogène. C'est le choix naturel de la base dans le cas des métaux simples [15]. Les ondes planes sont orthonormées et indépendantes de l'énergie, alors l'équation de Schrödinger se transforme en un simple problème de matrice à valeurs propres et puisque les ondes planes ne dépendent pas des positions atomiques, alors on peut appliquer le théorème d'Hellman Feynman directement pour calculer les forces qui s'exercent sur les atomes. D'autre part, la convergence est simple, puisque l'augmentation du nombre d'ondes augmente la précision.

Le choix de nombre des ondes planes utiliser est tronquer par une énergie de coupure dite cut off energy E_{cut} telle que :

$$\frac{1}{2}|K + G|^2 \leq E_{cut} \quad (\text{II.27})$$

Pour déterminer ce paramètre de calcul très important on doit toujours faire une étude de convergence.

II.9 Cycle auto-cohérent (SCF) pour la résolution des équations de Kohn-Sham

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et particulièrement les orbitales de Kohn et Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le coût de calcul en maintenant une précision suffisante. Les orbitales de Kohn et Sham sont données par :

$$\psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \psi_\alpha(r) \quad (\text{II.28})$$

où $\psi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et les $C_{i\alpha}$ sont les coefficients de l'expansion.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Son application aux points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin simplifie énormément le calcul. Elle se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent (**Figure I-2**). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{II.29})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I-12).

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} . Ainsi, la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

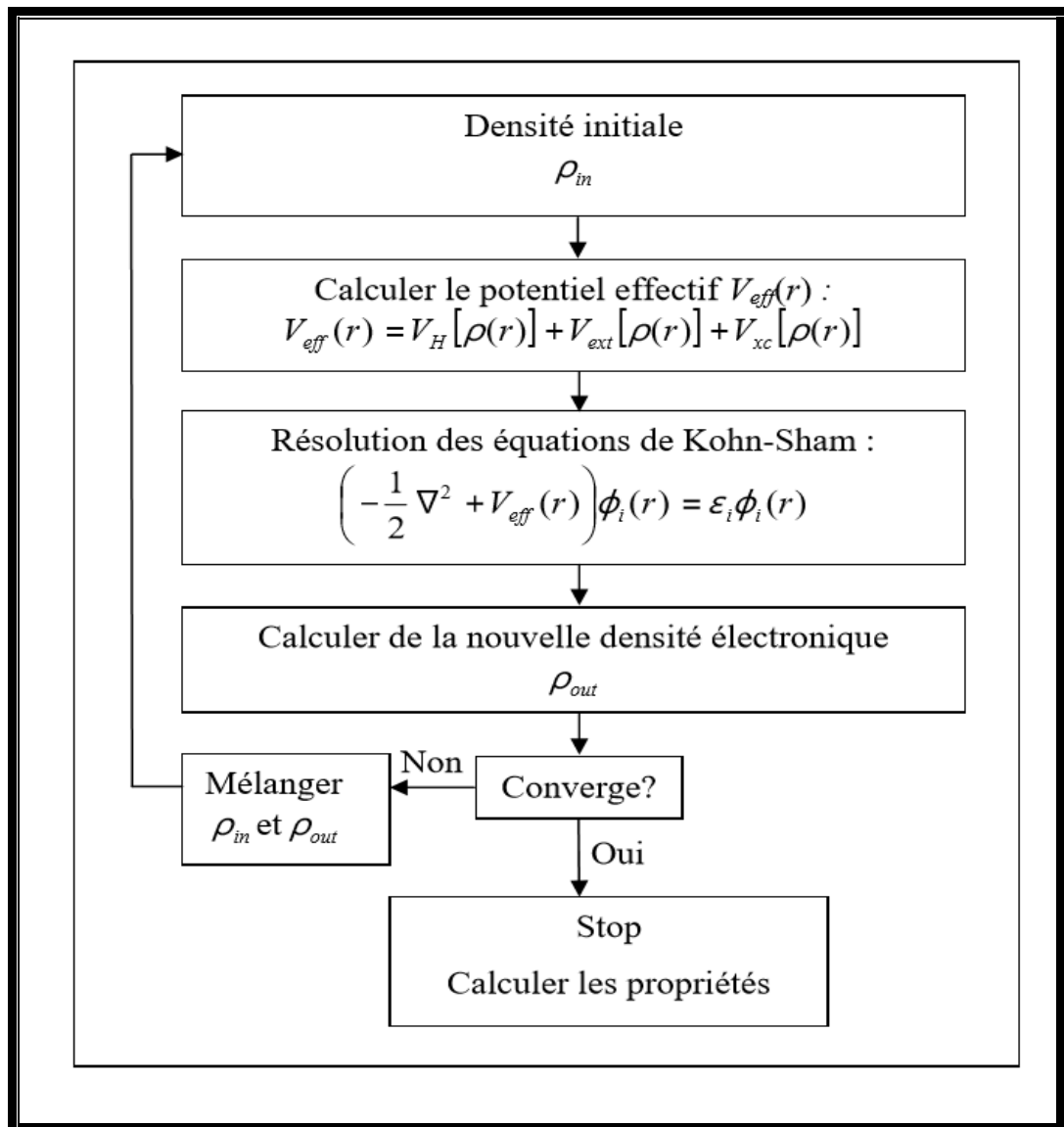


Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..3: Schéma de cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

Pour la résolution des équations de Kohn-Sham plusieurs méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont utilisées [16] :

1. Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
2. Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) mieux adaptées, aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
3. Les méthodes cellulaires du type d'ondes planes augmentées (APW) et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) applicables à une plus grande variété de matériaux.
4. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales « Muffin-Tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

Dans notre cas, nous avons choisis de faire des calculs en utilisant la méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW) implémenté dans le code de calcul CASTEP.

II.10 Aperçu sur le code CASTEP

CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package Software) [17] est un logiciel utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité et le concept des ondes planes et des pseudos potentiels pour la résolution de l'équation de Schrödinger. CASTEP est un code qui permet de calculer et de minimiser l'énergie totale d'un système périodique. Il permet également de calculer les géométries d'équilibre, les propriétés électroniques (les structures de bandes d'énergie, les densités d'état électroniques, la population de muliken, ...) et les propriétés optiques telles que (les spectres d'absorption, la réflectivité, l'indice de réfraction, et ...). CASTEP permet également d'effectuer des simulations de la dynamique moléculaire (MD). Ce logiciel initialement développé par le professeur M. C. Payne, vers la fin des années 80 et début des années 90 a été réécrit en Fortran 90 au sien du groupe TCM Group of the Cavendish Laboratory de l'université de Cambridge. Il est actuellement commercialisé par Dassault systèmes Biovia avec une interface graphique sous Windows.

Références bibliographiques du chapitre II

1. Schrödinger, E., Quantisierung als eigenwertproblem. *Annalen der physik*, 1926. 385(13): p. 437-490.
2. M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Physik*. 1927, 84, 457.
3. D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 1928, 24, 89.
4. V. Fock, *Z. Phys.* 1930, 61, 126.
5. J. C. Slater, *Phys. Rev.* 1951, 81 (3), 385
6. J. B. Phillip, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, and R. Gross, Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite A_2CrWO_6 ($A = Sr, Ba, \text{ and } Ca$), *Phs. Rev. B.* 2003, 28 (144431), 1-13
7. E. Fermi. *Z. Phys.* 1928, 48, 73–79.
8. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B.* 1964, 136, 864.
9. W. Kohn and L. Sham, *Phys. Rev. A.* 1965, 140, 1133.
10. P.A.M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 1930, 26, 376-385.
11. A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* 1988, 38, 1988.
12. J.P. Perdew, in *Electronic Structure of Solids*, P. Ziesche et H. Eschrig (éd.), Akademie Verlag, Berlin, 1991.
13. J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77 (18), 3865
14. W. E. Pickett, *Pseudopotential Methods in Condensed Matter Applications*. Elsevier, Science Publishers.
15. N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing. 1976.
16. Amel MEZIANI, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites $CsCdF_3$ et $KZnF_3$, thèse DOCTORAT (2012).
17. 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.* 2002, 14, 2717.

Chapitre 03 : Résultats et discussion



Chapitre III

Résultats et discussion

III.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons discuter et présenter les résultats de nos calculs sur les propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques du composé ternaire $CaGe_2O_5$ dans la phase orthorhombique, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [1].

III.2 Choix des paramètres de calculs

Dans ce travail, les calculs ont été effectués avec le code de simulation CASTEP, qui utilise la méthode des ondes planes (PW) et celle des pseudo-potentielles (PP), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Nous avons choisi un pseudo potentiel de type ultra soft introduit par Vanderbilt. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) paramétrée par Perdew-Burk-Ernzerhof [2].

Pour l'intégration sur la première zone de Brillouin, on a utilisé un échantillonnage de $4 \times 4 \times 6$ points k. Les ondes planes sont limitées par une valeur de l'énergie de coupure E_{cut} égale à 500 eV. La configuration électronique de valence pour chaque élément est : **Ca** : $3s^2 3p^6 4s^2$, **Ge** : $4s^2 4p^2$, **O** : $2s^2 2p^4$.

Pour l'optimisation de la structure, afin de déterminer les paramètres de la maille conventionnelle avec les positions atomiques qui correspondent à l'état fondamentales, nous avons utilisé l'algorithme de minimisation de Broyden- Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) qui fournit un moyen rapide pour trouver la structure qui correspond à l'énergie la plus basse [2]. Pour exécuter cet algorithme, nous avons choisis les conditions suivantes : une différence de l'énergie totale inférieure à 5×10^{-6} eV /atome, une valeur de la force maximum dans les limites de 0,01 eV/Å et un déplacement maximal égale à 5×10^{-4} Å.

Note

Il est important de noter que dans tous les calculs ab-initio, le choix de certains paramètres est crucial pour l'obtention de fiables résultats. Dans nos calculs on s'est limité à des valeurs de $E_{cut} = 500$ eV et $NKPTS = 4 \times 4 \times 6$. Ce choix est fait à cause de la complication de la structure étudiée, mais il est justifié par l'algorithme inclus dans le code CASTEP qui donne une estimation préliminaire pour garantir une bonne convergence (Ultra fine).

III.3 La structure orthorhombique CaGe_2O_5

Le composé ternaire avec la stœchiométrie CaGe_2O_5 a été synthétisé pour la première fois en 1976, par Aust et al. [3] puis une deuxième fois, dans l'année 2004, par Malcherek et al. [4]. Les deux travaux indiquent que le composé CaGe_2O_5 possède une structure cristalline d'une symétrie triclinique (sg $C\bar{1}$) à basse température qu'ils appellèrent phase titanite. Cette structure est isostructurale avec la titanite minérale (CaTiSiO_5).

A une température d'environ 500°C Aust et ces collaborateurs indiquent que le composé change de phase et cristallise dans une nouvelle structure d'une symétrie monoclinique (sg $C2/c$). Malcherek et al. ont observé la même transition de phase (triclinique \rightarrow monoclinique) à une température $T_c = 714 \pm 3 \text{ K}$.

Dans un travail expérimental, apparu en 2007, sur l'effet de pression sur les propriétés structurales du CaGe_2O_5 , Németh et al. [5] ont découvert l'apparition d'une nouvelle phase à une pression supérieure à 8 GPa. Le nouveau polymorphe (HP), appelé post-titanite, présente une structure cristalline orthorhombique du groupe d'espace $Pbam$ avec $Z=4$ et décrite par $a \neq b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. La structure poste-titanite du composé CaGe_2O_5 est illustrée sur la **Figure III.1**.

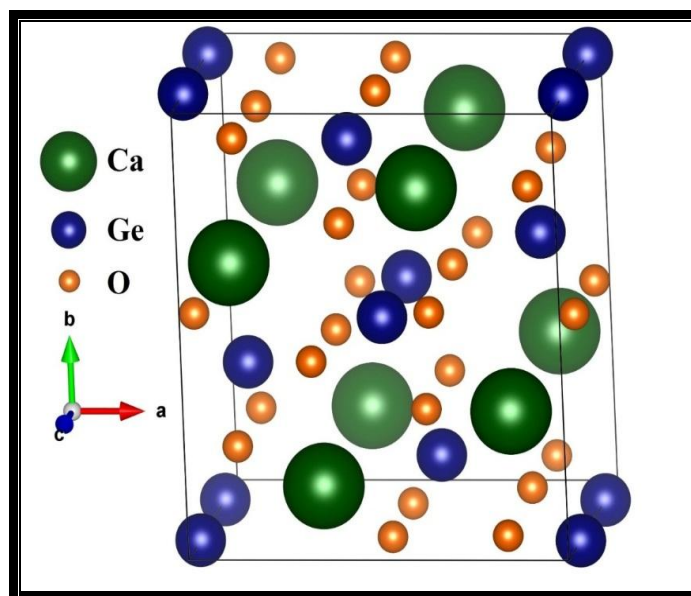


Figure III.1: la structure cristalline du polymorphe (HP) d'une symétrie orthorhombique dans la phase appelée poste-titanite du composé CaGe_2O_5 .

La structure du nouveau polymorphe CaGe_2O_5 est basée sur un réseau de polyèdres composé de 5 et 6 atomes d'oxygènes qui entourent les atomes de Ge et un réseau de polyèdres composés chacun de 8 atomes d'oxygène qui entourent un atome Ca. Les trois polyèdres sont présentés dans les **Figures III. 2**.

Selon la **Figure III.2**, les chaînes octaédriques GeO_6 sont étirées le long de l'axe c et se partagent les coins avec les pyramides GeO_5 . De leur tour, chaque paire de polyèdre GeO_5 se partagent également des bords pour former des ponts entre les chaînes octaédriques GeO_6 . Les polyèdres CaO_8 présentent des chaînes qui s'étalent le long de l'axe c.

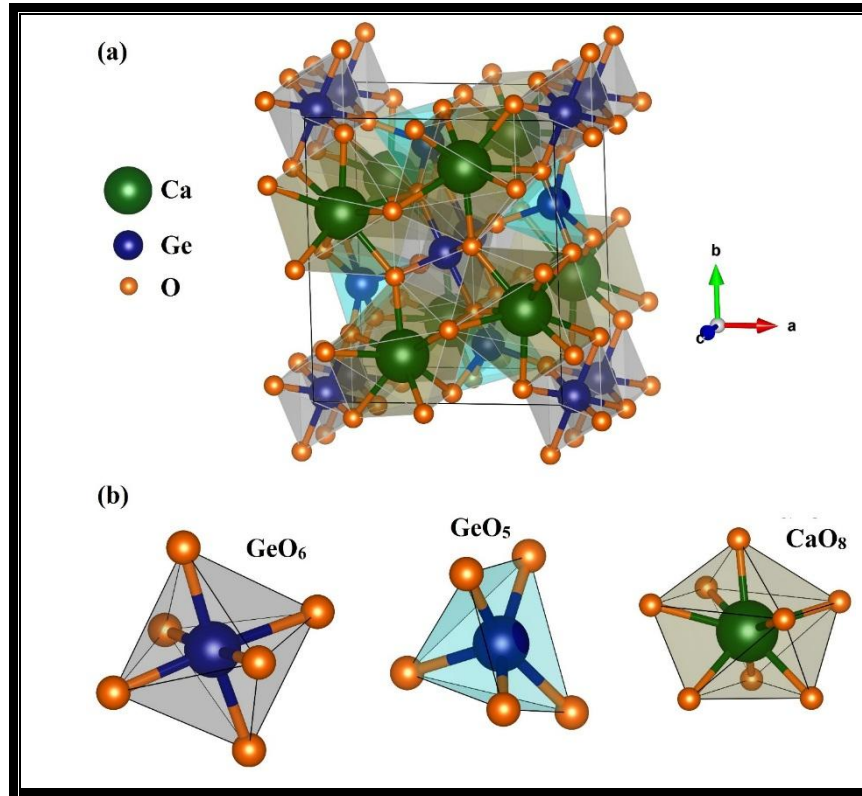


Figure III.2: Réseau de polyèdres de 5 et 6 atomes d'O qui entourent l'atome de Ge du polymorphe haute pression (HP) de la structure orthorhombique $CaGe_2O_5$ plus un réseau de polyèdres CaO_8 .

III.4 Propriétés physiques de la phase orthorhombique du $CaGe_2O_5$

Comme il a été mentionné précédemment, la structure orthorhombique est stable à une pression supérieure ou égale à 8 GPa [5]. Donc, toutes les propriétés physiques étudiées dans ce travail ont été calculées pour une structure orthorhombique à 8 GPa.

III.5 Propriétés structurales

Comme une première étape vers la détermination des propriétés physiques du composé $CaGe_2O_5$ dans la phase orthorhombique, tous les paramètres structuraux ont été optimisés à une pression de 8 GPa en utilisant les données expérimentales de la structure rapportées par Németh et al. [5, 6] en tant que données d'entrée.

Les paramètres de maille de la structure optimisée (a, b et c), le volume V et la densité de masse ρ sont listés dans le **Tableau III.1** avec les données expérimentales disponibles dans

littérature pour la comparaison. Il est bien clair du tableau que nos résultats sont en bon accord avec celles donnés par l'expérience. L'erreur relative maximale est d'environ 0,38% pour le paramètre a et 0 % pour le paramètre c.

Tableau III.1: Paramètres de mailles (a , b et c , en Å), le volume V en Å³ et la densité ρ calculés pour la structures orthorhombiques CaGe_2O_5 à 8 GPa comparés aux données expérimentales disponibles.

		a	b	c	α	β	γ	V	$\rho(\text{g/cm}^3)$
CaGe_2O_5	Exp.[5]	7.306	8.268	5.714	90	90	90	345.160	5.104
	present	7.278	8.283	5.714	90	90	90	344.491	5.114
	$d\%$	0.38	0.18	0	0	0	0	0.19	0.19

Dans le **Tableau III.2** sont regroupées les valeurs des coordonnées (x , y , z) des positions atomiques des atomes Ca , Ge et O calculées par la méthode GGA-PBE et mesurées expérimentalement pour la structures étudiée à pression 8 GPa. L'écart relatif des positions atomiques se situe entre 0.3% et 4.4 %, cette précision obtenue montre la fiabilité de la méthode de calculs utilisés dans ce travail.

Tableau III.2: Coordonnées atomiques calculées et expérimentales (x , y , z) pour la structure orthorhombique (groupe d'espace Pbam) du cristal CaGe_2O_5 à 8 GPa.

	X			y			Z		
	Exp.[5]	Present	$d\%$	Exp.[5]	Present	$d\%$	Exp.[5]	Present	$d\%$
Ge1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2533	0.2544	0,4
Ge2	0.8917	0.8914	0,03	0.6458	0.6468	0,1	0.0	0.0	0.0
Ca	0.1355	0.1342	0,9	0.6659	0.6664	0,07	0.5	0.5	0.0
O1	0.1055	0.1102	4,4	0.2076	0.2073	0,1	0.2389	0.2435	1,9
O2	0.0	0.0	0.0	0.5	0.5	0.0	0.2071	0.2108	1,7
O3	0.1567	0.1613	2,9	0.9446	0.9437	0,09	0.5	0.5	0.0
O4	0.6564	0.6541	0,3	0.5719	0.5749	0,5	0	0.0	0.0

Les distances interatomiques entre les plus proches voisins dans les deux polyèdres GeO_5 et GeO_6 calculés dans le présent travail en utilisant la méthode GGA-PBE sont présentés dans le Tableau III.3. L'on peut remarquer que la distance Ge-O est plus grandes dans le polyèdre GeO_6 .

Tableau III.3: Distances interatomiques entre proches voisins des atomes constituant les deux polyèdres GeO_5 et GeO_6 calculé pour le composé $CaGe_2O_5$ dans la phase orthodromique à pression 8 GPa

	GeO_5	GeO_6
8 GPa	(Ge5-O1) = 1.84234(0) Å	Ge4-O1) = 1.89666(0) Å
	(O7-Ge5) = 1.88531(0) Å	(Ge4-O3) = 1.88818(0) Å
	(Ge5-O6) = 1.82751(0) Å	(O6-Ge4) = 1.93817(0) Å

III.6 Propriétés électroniques

L'étude des propriétés électroniques d'un matériau permet de déterminer son caractère de conduction (isolant, conducteur ou semi-conducteur) et de connaître la nature des liaisons entre les atomes qui le constituent, et par la suite les différents phénomènes qui entrent en jeu pour la définition de ces propriétés physiques.

La théorie des bandes permet de modéliser les valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons dans un solide et conduit à parler des bandes d'énergie ou la structure de bandes dans un solide. Selon la distribution de ces bandes, on peut expliquer schématiquement les différents comportements électriques des matériaux.

Dans cette section, nous présentons un compte général sur les résultats de calcul des propriétés électroniques du composé $CaGe_2O_5$ dans la phase orthodromique à 8 GPa. Ces propriétés comprennent la structure des bandes électroniques, la densité d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS), ainsi que la distribution des charges électroniques de valence.

III.6.1 La structures de bande du composé $CaGe_2O_5$

La structures de bandes d'énergie du composé étudié a été calculée en utilisant l'approximation GGA-PBE, suivant les directions de hautes symétries dans la première zone de Brillouin associée à la structure orthorhombique. Les résultats sont représentés dans la **Figure III.4**.

Le niveau de Fermi, défini comme le niveau énergétique le plus élevé qu'un électron puisse occuper à 0 K, et qui correspond au maximum de la bande de valence est tracé en ligne discontinue. A partir de la Figure.III.4, le composé $CaGe_2O_5$ dans le système orthorhombique possède un gap indirect d'une valeur $E_g = 3.155 eV$ entre un maximum de la bande de valence situé au point Z et un minimum de la bande de conduction au point Γ .

Il est bien connu que la GGA sous-estime les valeurs des bandes interdites par rapport aux valeurs mesurées expérimentalement, par conséquent, la valeur calculée de E_g peut servir comme une estimation minimale de la valeur exacte du gap pour le composé CaGe_2O_5 dans le système orthorhombique. A notre connaissance et selon notre recherche bibliographique mené sur ce composé, aucun résultat n'existe sur la valeur du gap. Donc, nous considérons notre résultat comme la première estimation de la valeur de la bande interdite du CaGe_2O_5 dans le système orthorhombique.

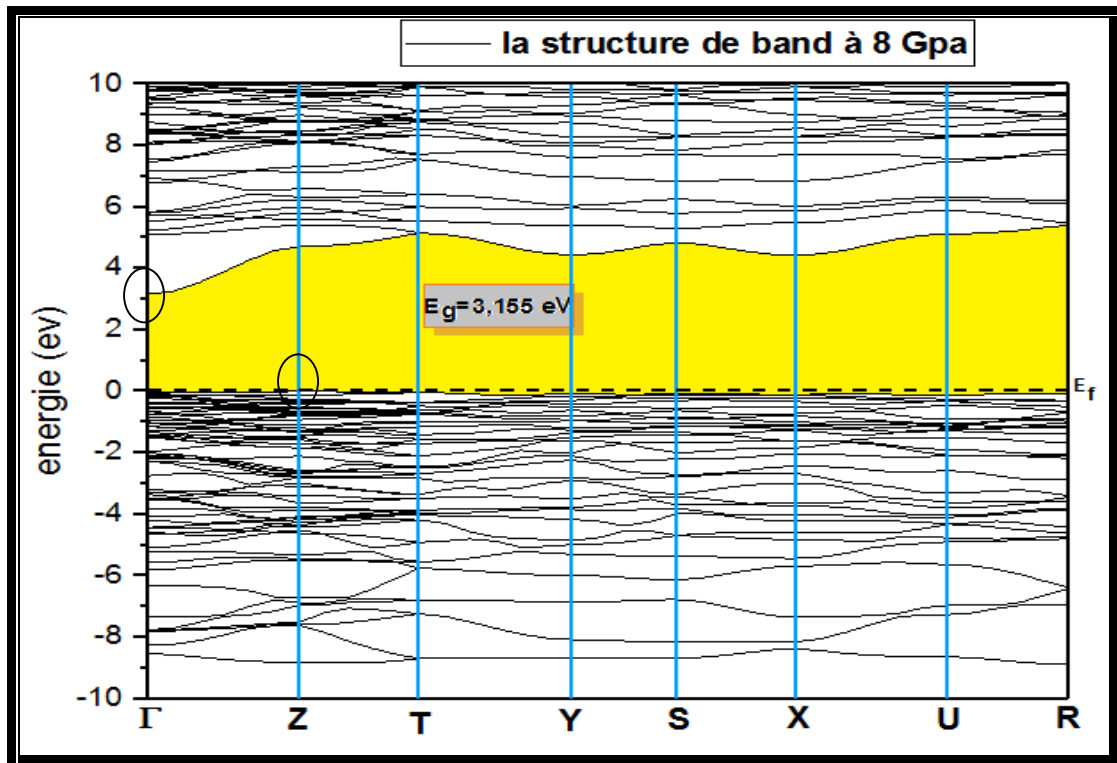


Figure III.3: Structure des bandes d'énergie à 8 GPa dans la direction des points de hautes symétries du réseau orthorhombique du composé ternaire CaGe_2O_5 .

Nous avons aussi calculé les valeurs des bandes interdites sous l'effet de pression de 8 GPa à 10 GPa. Les résultats donnés dans le **Tableau III.4** montre que la valeur de E_g augmente avec la pression. On remarque aussi, aucun changement dans la nature de gap pour les bandes d'énergies, qui reste un gap indirect (Z- Γ).

Tableau III.4: Variation de l'énergie du gap E_g en fonction de la pression du semi-conducteur CaGe_2O_5 dans la phase orthorhombique.

	Gap (eV)	GGA-PBE
8Gpa	Indirect (Z- Γ)	3.155
10 Gpa	Indirect (Z- Γ)	3.263

III.6.2 Densité d'état électronique du CaGe_2O_5

Pour déterminer l'origine des états énergétiques qui composent les bandes de valences V et de de conduction C et la compréhension de la nature des liaisons interatomique dans le composé étudié, nous avons calculé les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) de ce matériau à pression 8 GPa. Selon les résultats illustrés sur la **Figure III.5**, on peut tirer les remarques suivantes :

Les états de valence situés au-dessous du niveau de Fermi E_F consistent en deux groupes :

- ✓ Le premier groupe situé dans le domaine d'énergie [-19.89,-15.07] eV est répartie en deux sous-groupe notés Bv_1 et Bv_2 . Le groupe Bv_1 est constitué essentiellement des états p des atomes Ca (Ca-p) avec une petite contribution des états p d'oxygène (O-s). La bande Bv_2 , contrairement, est due essentiellement aux états O-s avec une contribution un peu faible des états Ca-p .
- ✓ Le deuxième groupe situé dans le domaine d'énergie [-9.31; 0] eV. Lui aussi est répartie en trois sous-groupes notés Bv_3 , Bv_4 et Bv_5 . Le groupe Bv_3 situé dans la région inférieure est constitué d'une contribution presque égale des états O-p et Ge-s . le groupe Bv_4 situé au milieu, est due principalement aux états O-p avec une petite contribution des états Ge-s . Le groupe Bv_5 , situé au voisinage du niveau de Fermi, est principalement dérivé des états p de l'atome d'oxygène(O-p)

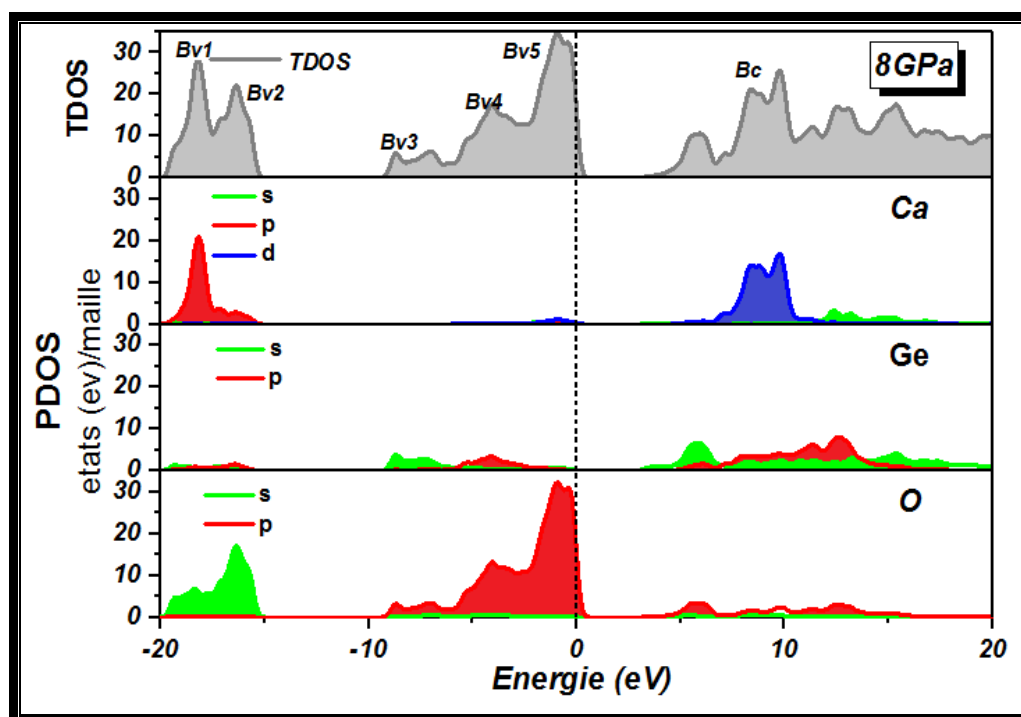


Figure III.4: Distribution de la densité des états électroniques dans le composé CaGe_2O_5 calculée avec l'approche GGA-PBE.

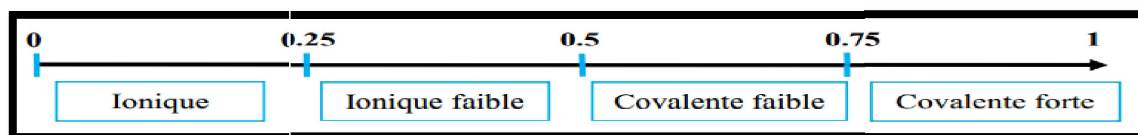
Les états de conduction situés au-dessus du niveau de Fermi (notés Bc) sont dérivés d'un mélange important des états d de l'atome Ca(Ca-d) avec une petite contribution des états s et p des trois atomes constituant le composé $CaGe_2O_5$.

III.6.3 Analyse de la population de Mulliken

Pour visualiser la nature de la liaison et caractériser le transfert de charge dans le composé $CaGe_2O_5$, nous avons calculé la densité de charge en électron pour le matériau.

L'analyse de population exprime la nature des liaisons entre deux atomes, elle prend une valeur comprise entre 0 et 1. La tendance vers le 0 indique que la liaison ionique est dominante, et la tendance vers l'unité indique que la liaison est dominée par la nature covalente. L'intervalle intermédiaire présente une liaison mixte (voir **Tableau III.5**)[8].

Tableau III.5: La nature de liaison et la valeur de la population de Mulliken correspondantes.



Pour une pression égale à 8 GPa, nous avons calculé les valeurs de la population de Millikan et les distances interatomiques correspondantes pour le composé $CaGe_2O_5$ en utilisant l'approximation (GGA-PBE). Ces valeurs sont présentées dans le **Tableau III.6**.

Tableau III.6: Distances interatomiques entre proches voisins (Length) et la valeur de la population de Mulliken pour chaque liaison à 8 GPa.

Bond	Population	Length (Å°)
O 16 -- Ge 8	0.35	1.82750
O 7 -- Ge 7	0.56	1.84232
O 19 -- Ge 5	0.47	1.88536
O 11 -- Ge 4	0.46	1.88817
O 6 -- Ge 3	0.42	1.89667
O 15 -- Ge 3	0.30	1.93820
O 12 -- Ca 4	0.10	2.30477
O 20 -- Ca 3	0.13	2.36356
O 9 -- Ca 3	0.12	2.37063
O 5 -- Ca 4	0.09	2.39241
O 4 -- Ca 3	0.10	2.53103
O 14 -- Ge 7	0.04	2.99381

D'après les valeurs de population, on peut dire que le composé CaGe_2O_5 possède une liaison ionique ente les atomes Ca et O dans la pression 8 GPa. D'autre part, la liaison entre les atomes Ge et O dans les deux polyèdres GeO_5 et GeO_6 , possède une nature se trouvant dans la limite mixte entre la liaison ionique et covalente. Selon la valeur de la population de Mulliken cette liaison et d'une nature faible ionique pour les liaisons Ge-O dans le polyèdre GeO_5 . La liaison est covalente faible pour certain liaisons ($O7-\text{Ge}7=0.54$) dans le polyèdre GeO_6 .

III.6.4 Analyse de la carte de la densité de charge

Pour illustrer, qualitativement, la nature des liaisons interatomiques dans la structure orthorhombique CaGe_2O_5 , nous avons tracé la densité de charge calculée avec GGA-PBE pour des plans bien choisis. Les cartes de ces densités sont présentées dans les **Figures III.5, III.6 et III.7**.

Dans la **Figure III.5** est présentée la densité de charge dans le plan définis par les indices de Miller ($hkl = -2.72 \ 8.99 \ -1$). Ce plan passe par des atomes Ge et O qui constituent le polyèdre GeO_5 . On peut remarquer que les atomes Ge et O sont entourés par une densité de charge presque sphérique proche des noyaux des deux atomes. Cette densité devient un peu déformée dans l'espace entre les deux atomes. Dans cette région, on voit apparaître une densité de charge commune faible (couleur vert). Cette description suggère l'existence d'une liaison covalente faible entre les atomes de germanium et d'oxygène. En comparant ce résultat avec les valeurs de la population de Mulliken qui indiquent une liaison ionique faible dans cette région, l'on peut expliquer cela, par l'existence d'une liaison mixte à la limite entre la liaison covalente et ionique dans cette région.

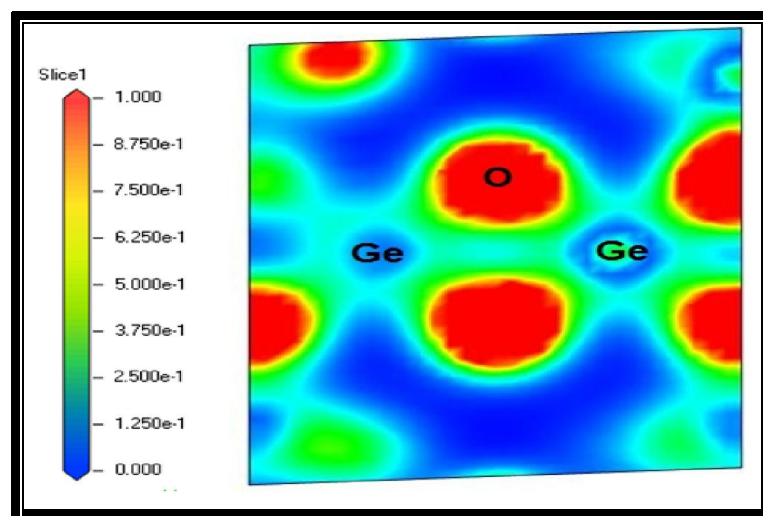


Figure III.5: Densité de charge électronique calculée avec GGA-PBE et tracée pour le plan définis par les indices de Miller ($hkl = -2.72 \ 8.99 \ -1$). Les atomes Ge et O font partie du polyèdre GeO_5 de la structure orthorhombique CaGe_2O_5 .

Nous avons aussi tracé la carte qui donne la projection de la densité de charge dans le plan définis par les indices de Miller ($hkl = -1.88 \ 1 \ 0$) qui passe par certains atomes de germanium et d'oxygène qui constitue le polyèdre GeO_6 . Le résultat est illustré sur la **Figure III.6**. La même description et la même remarque peut être présenté ici. C.-à-d., la présence d'une liaison covalente faible entre atomes Ge et O .

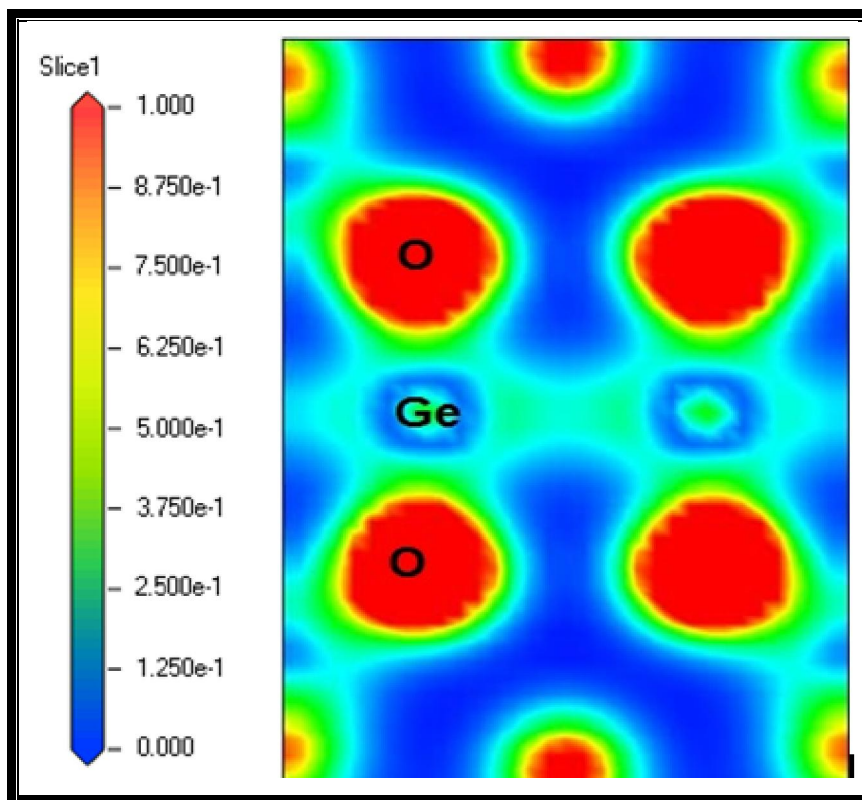


Figure III.6: Densité de charge électronique calculée avec GGA-PBE et tracée pour le plan définis par les indices de Miller ($hkl = -1.88 \ 1 \ 0$). Les atomes Ge et O font partie du polyèdre GeO_6 de la structure orthorhombique $CaGe_2O_5$.

La **Figure III.7** présente la densité de charge tracée pour le composé $CaGe_2O_5$ dans le plan définis par les indices de Miller ($hkl = 1 \ -1.93 \ 0$). Ce plan passe par des atomes Ca et O qui appartiennent au même polyèdre CaO_8 . La carte de la densité indique que les deux atomes O et Ca sont entourés d'une densité presque circulaire avec une absence de charge dans la région interatomique $Ca-O$. ceci s'explique par l'existence d'une liaison purement ionique. Ce résultat est en bon accord avec le résultat donné par la population de Mulliken présenté dans le **Tableau III.6**.

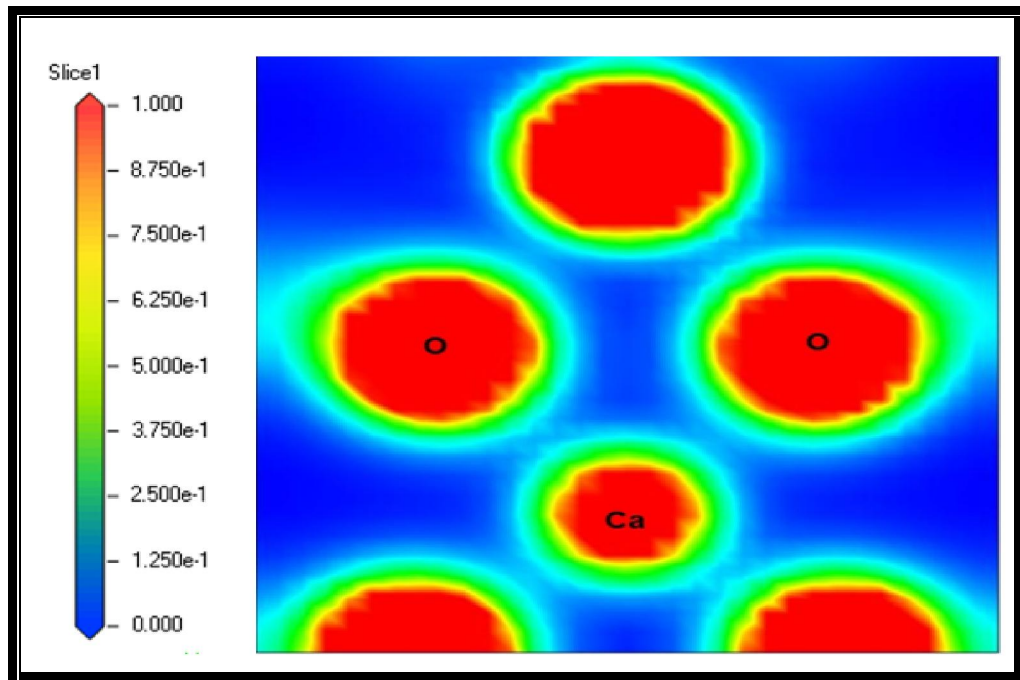


Figure III.7: Densité de charge électronique calculée avec GGA-PBE et tracée pour le plan définis par les indices de Miller ($hkl = 1 - 1.93 0$). Les atomes Ca et O font partie du polyèdre CaO_8 de la structure orthorhombique $CaGe_2O_5$.

III.7 Propriétés Élastiques

Les propriétés élastiques d'un matériau sont fortement liées à la nature des liaisons qui existent entre ces atomes. Cependant, la mesure de ces constantes (C_{ij}) apporte des informations concernant les forces liant les atomes ou les ions qui forme le solide.

La compréhension du comportement élastique d'un matériau est basé sur la détermination des éléments du tenseur d'élasticité notés C_{ij} est nommés les constantes élastiques d'un solide. Plusieurs propriétés physiques telles que ; l'anisotropie des liaisons inter atomiques, la stabilité structurale, les propriétés mécaniques, vibrationnels et thermodynamiques sont définies par la simple connaissance des constantes élastiques C_{ij} . Les constantes d'élasticité peuvent être déterminées à partir des calculs ab- initio.

III.7.1 Éléments du tenseur d'élasticité C_{ij}

Le nombre d'éléments du tenseur d'élasticité possède en général 21 éléments C_{ij} . Les opérations de symétries d'une structure à une autre permet de diminuer ces éléments de la symétrie triclinique à la symétrie cubique. Dans le cas d'un matériau possédant une structure de type orthorhombique le tenseur d'élasticité comprend neuf constantes indépendantes.

Les trois constantes : C_{11} , C_{22} et C_{33} représentent la résistance à la compression unidirectionnelle respectivement le long des directions principales [100] [010] et [001]. Les six autres constantes : C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} et C_{23} sont une mesure de la résistance aux contraintes de cisaillement [7].

Dans ce travail, nous avons calculé les constantes d'élasticité C_{ij} , dans l'approximation GGA-PBE, de la structure orthorhombique du composé ternaire $CaGe_2O_5$. Le résultat est présenté dans le **Tableau III.7**. D'après la recherche bibliographique modeste qu'on a faite sur ce composé, nous signalons l'absence des mesures expérimentales sur les C_{ij} de ce matériau. Donc, nous considérons ce travail comme la première prédiction de ces constantes.

Tableau III.7: Les constantes C_{ij} calculées en GPa dans l'approximation GGA-PBE pour le composé $CaGe_2O_5$ à pressions 8 GPa.

C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{23}
225.24	375.92	355.11	89.88	87.24	93.77	120.95	104.09	120.68

La première remarque à tenir du **Tableau III.7**, les valeurs très élevées des constantes d'élasticités pour le composé $CaGe_2O_5$ par rapport à d'autres matériaux. Ce résultat explique pourquoi ce type de matériaux se trouve dans la croûte profonde de la terre sous hautes pressions.

Les valeurs des C_{ij} montrent clairement que les valeurs calculées pour les trois constantes donnant la résistance à la compression unidirectionnelle C_{11} , C_{22} et C_{33} sont plus grandes que les valeurs calculées des constantes de cisaillement C_{44} , C_{55} , C_{66} . Cela signifie, que le matériau étudié est plus résistant à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement. Les trois constantes C_{11} , C_{22} et C_{33} sont liées à la variation du volume tandis que, les constantes C_{44} , C_{55} , C_{66} sont liées à la déformation du matériau. Ceci indique que notre matériau est plus résistant à la variation du volume que la déformation.

La valeur de C_{11} est très importante par rapport aux valeurs C_{22} et C_{33} . Les valeurs très proches de C_{22} et C_{33} indiquent que le composé $CaGe_2O_5$ possède presque la même résistance à la compression uni-axiale suivant les deux directions [010] et [001].

III.7.2 Stabilité mécanique de la structure orthorhombique

Les résultats obtenus confirment la stabilité mécanique de $CaGe_2O_5$ dans la structure orthorhombique car les critères de stabilité sont vérifiés [8].

$$\begin{cases} C_{ij} > 0 ; (i, j = 1 \dots 6) \\ (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0 ; \\ (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0 ; \\ (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0 ; \\ (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23}) > 0 \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

III.7.3 Modules d'élasticité

Les propriétés élastiques macroscopiques d'un polycristal sont décrites par le module de Compression B et le modules de cisaillement G . Ces deux grandeurs sont calculées dans l'approximation de Voigt-Reuss-Hill à partir des constantes d'élasticité par les relations suivantes [7] :

$$B_V = (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23}) / 9 \quad (\text{III.2})$$

$$1 / B_R = (s_{11} + s_{22} + s_{33}) + 2(s_{12} + s_{23} + s_{31}) \quad (\text{III.3})$$

$$15G_V = (C_{11} + C_{22} + C_{33}) - (C_{12} + C_{23} + C_{31}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (\text{III.4})$$

$$15G_R = 4(s_{11} + s_{22} + s_{33}) - 4(s_{12} + s_{23} + s_{31}) + 3(s_{44} + s_{55} + s_{66}) \quad (\text{III.5})$$

Dans cette approche, les modules de Voigt [9] (notés V en indice) et Reuss [10] (notés R) sont les limites inférieure et supérieure de B et G , tandis que Hill [11] donne la moyenne entre les deux limites. A partir de ces modules on peut définir d'autres grandeurs élastiques tel que le module de Young E , le rapport de Poisson ν ainsi que la dureté Vickers :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{III.6})$$

$$\nu = \frac{3B + 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{III.7})$$

$$H_V = 0.92 \left(\frac{G}{B} \right)^{1.137} G^{0.708} \quad (\text{III.8})$$

Le **Tableau III-9** donne un aperçu sur les modules d'élasticité calculés par la GGA-PBE à 8 GPa.

Tableau III.8: Modules d'élasticités calculées par GGA-PBE à pression 8 GPa pour la structure orthodromique $CaGe_2O_5$

B_V	B_R	G_V	G_R	B_H	G_H	E	ν	B_H/G_H	H_V
183.08	172.62	94.88	91.74	177.85	93.31	238.27	0.276	1.90	10.96

À partir des résultats listés dans le **Tableau III.8**, on peut tirer les constatations suivantes

- La valeur module de compressibilité B , le module de Young E et le module de cisaillement G du composé $CaGe_2O_5$ sont élevés par rapport à d'autres matériaux.
- Le module de cisaillement G est inférieur au module de compressibilité B , par conséquent on déduit que le composé étudié est plus résistant à la compression volumique qu'au cisaillement.
- La ductilité d'un matériau qui indique sa résistance aux dommages causés par des contraintes dans les champs de forces de cisaillement et de compression est déterminée par le rapport B_H/G_H donné par Pugh[12]. Dans la condition de Pugh, si ($\nu < 0.25$ et $B_H/G_H < 1.75$) le matériau est classé fragile et si ($\nu > 0.25$ et $B_H/G_H > 1.75$) le composé est classé ductile. Les résultats du **Tableau III. 8** indiquent que le composé ternaire $CaGe_2O_5$ orthodromique est ductile.

III.8 Propriétés optiques

L'optique est le domaine de la physique qui décrit les phénomènes lumineux. Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière. Dans la physique de l'état solide, cette interaction est décrite par les fonctions d'absorption, la transmission, la réflexion et l'émission.

Les spectres de la réflectivité, de l'absorption, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et la fonction diélectrique décrivant la réponse optique du composé ternaire $CaGe_2O_5$ a été calculée dans une large gamme spectrale entre 0 et 20 eV pour trois polarisations de l'onde incidente parallèles aux axes [100],[010] et [001]. Les résultats des calculs effectués dans l'approximation GGA-PBE sont discutés dans les paragraphes qui viennent.

Comme une première remarque, il est à noter que toutes les courbes tracées pour différentes polarisations de la lumière sont différentes l'une de l'autre. Ceci s'explique par une anisotropie optique pour le composé $CaGe_2O_5$.

III.8.1 La fonction diélectrique

L'ensemble des effets intrinsèques correspondant aux processus d'interaction lumière matière est contenu dans la fonction diélectrique décrite par la grandeur complexe dépendante de la fréquence [13]

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega)$$

La fonction $\varepsilon(\omega)$ est généralement une grandeur complexe scalaire dépendant de la pulsation du champ. Si le milieu présente une anisotropie, cette grandeur s'écrit sous forme d'un tenseur. Dans le cas d'un champ statique, la valeur de la fonction diélectrique noté $\varepsilon(0)$ devient une grandeur réelle.

La **Figure III.8** montre les deux spectres de la fonction diélectrique réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ calculés pour la fonction diélectrique complexe pour le composé $CaGe_2O_5$. La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ illustre la perte d'énergie lié à l'absorption des photons par le milieu. Les principales contributions dans les spectres de la fonction $\varepsilon_2(\omega)$ sont dues aux transitions optiques directes des états occupés de la bande de valence aux états inoccupés de la bande de conduction. Il est donc possible de donner des explications aux pics observés dans $\varepsilon_2(\omega)$ à partir des spectres de la densité électronique DOS calculés pour le matériau considéré. Le pic le plus intense centré à 9.35 eV, 9 eV et 10.06 eV pour les directions [100], [010] et [001], respectivement, est attribué à la transition inter bandes entre les états p de l'atome O et les bandes de conduction principalement formée des états p d'oxygène avec des faibles contributions des états s et p de Ge. Les deux composantes réelles et imaginaires de la fonction diélectrique du composé étudié varie sensiblement avec les fréquences qui appartiennent à la zone appartenant au spectre des rayonnements ultraviolets entre 5eV et 15 eV.

De la figure III.8, on remarque que le seuil de la transition optique indirecte entre les états de valence (occupés) juste au voisinage du niveau de Fermi et les états de conduction (inoccupés) les plus basses se situe à environ 3 eV. Ce résultat est en bon accord avec la structure de bande qui indique un gap de 3.155 eV. Au-delà du seuil de 3 eV, la courbe $\varepsilon_2(\omega)$ augmente rapidement, ce qui correspond à l'augmentation de la contribution des transitions optiques ou le pic principal se produit à 9 eV.

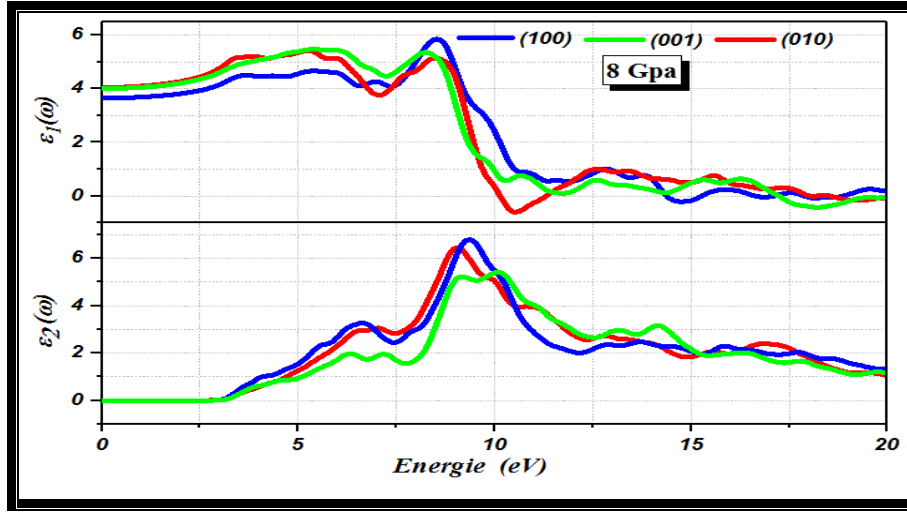


Figure III.8: Parties réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ calculée avec GGA-PBE pour la structure orthorhombique CaGe_2O_5 à 8 GPa.

Par ailleurs, dans le spectre de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ présenté dans la **Figure III.8**, la constante diélectrique à fréquence nulle (statique) $\varepsilon_1(0)$ est égale à 4.03 eV, 4.04 eV et 3.64 eV dans la direction [100],[010] et [001], respectivement. La courbe $\varepsilon_1(\omega)$ augmente avec l'énergie pour atteindre un maximum puis elle diminue et devient négative entre 10.12 eV et 11.2 eV. La valeur négative du spectre $\varepsilon_1(\omega)$ implique que le rayonnement électromagnétique sera réfléchi par le milieu, indiquant ainsi le comportement métallique du composé CaGe_2O_5 dans ce domaine d'énergie. .

III.8.2 Spectres de l'indice de réfraction

La propagation d'une onde électromagnétique à travers un milieu est exprimée par l'indice de réfraction complexe $\hat{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$. L'indice de réfraction $n(\omega)$ donne des informations sur la vitesse de propagation des radiations incidentes dans le milieu tandis que la partie imaginaire $k(\omega)$ indique l'absorption de la lumière dans le milieu optique. Cette quantité peut être obtenue facilement si on connaît les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. Ces deux grandeurs sont liées par les deux relations suivantes [14]:

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{III.9})$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{III.10})$$

La **Figure III.9** présente les variations de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et du coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons incidents. L'indice de réfraction statique $n(0)$ s'avère avoir une valeur de 1.90 eV, 2.0 eV et 2.02 eV pour les trois axes,

respectivement, [100],[010] et [001].L'indice de réfraction $n(\omega)$ augmente avec l'accroissement de l'énergie des photons pour atteindre sa valeur maximale a environ 2.46 eV dans la gamme des énergies des rayons ultra-violets. Au-delà de cette valeur la fonction $n(\omega)$ diminue pour atteindre une valeur minimale avec l'augmentation de l'énergie, cela indique une importante absorption d'irradiation et une diminution dans la transparence du milieu. Concernant le coefficient d'extinction, on peut remarquer qu'il possède presque le même comportement que la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Il est donc possible de donner des explications aux pics observés dans le spectre $k(\omega)$ à partir des courbes de la densité électronique DOS calculés. Les courbes de variation du coefficient d'extinction $k(\omega)$ présentent plusieurs pics dans le domaine .Le pic le plus intense centré à 10.4 eV 9.72 eV et 9.25 eV, respectivement, pour les directions [100],[010] et [001].

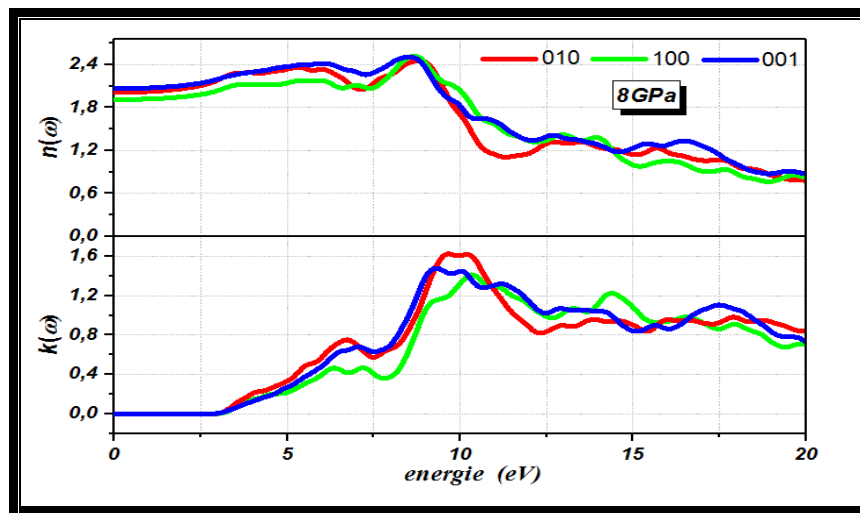


Figure III.9: Coefficient d'extinction $k(\omega)$ et l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie tracés pour différentes polarisations pour le composé orthorhombique CaGe_2O_5 .

III.8.3 Spectres de la réflectivité

On peut définir un autre paramètre très important qui est celui du coefficient de réflexion $R(\omega)$, qui caractérise la partie d'énergie réfléchi à l'interface du solide. Cette quantité est liée à la fonction diélectrique par la relation (III.10). Les spectres de la réflectivité dans les trois directions sont représentés dans la **Figure III.10**. La valeur limite de la réflectivité à une fréquence nulle $R(0)$ est trouvée égale à 9%, 12% et 8% dans les directions [100],[010] et [001], respectivement. Dans le domaine des fréquences infrarouges faibles et visible, le matériau étudié possède une réflectivité faible, donc, il est transparent dans ce domaine d'énergie. La fonction $R(\omega)$ est maximale dans le domaine d'énergie entre 9 eV et 11 eV avec une réflectivité de 35 %.

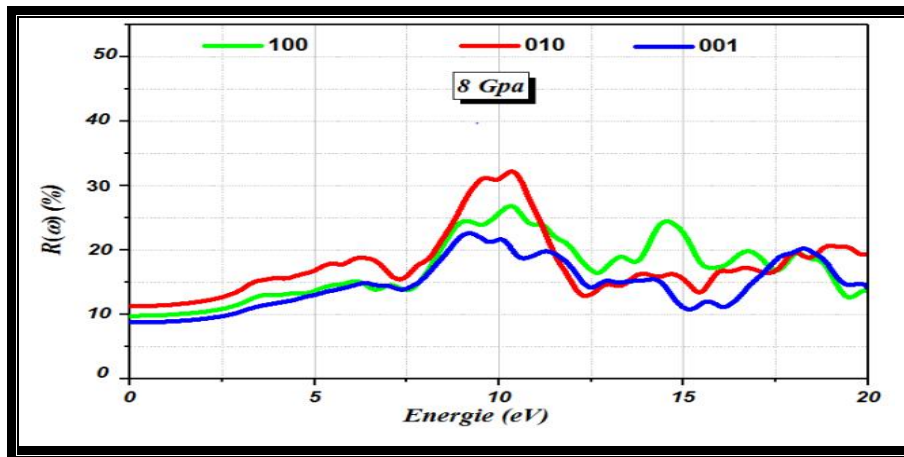


Figure III.10: Spectres de la réflectivité dans les trois directions calculées pour la structure orthorhombique CaGe_2O_5 .

III.8.4 Le coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ indique la fraction de l'énergie perdue par l'onde quand elle traverse un matériau. Il peut être défini en fonction du coefficient d'extinction $k(\omega)$ par la relation suivante [15]:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (\text{III.11})$$

Nous avons calculé le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ pour le composé CaGe_2O_5 en utilisant l'approximation (GGA-PBE). Ces valeurs sont présentées dans la **Figure III.11**.

D'après les spectres d'absorption, le seuil d'absorption commence à partir d'environ 3.15 eV dans les trois directions de polarisation. Cette valeur correspond à la même valeur du gap du composé CaGe_2O_5 calculée précédemment. On observe plusieurs pics d'absorptions dans le domaine des fréquences situé entre 3.16 et 20 eV, le plus important est situé dans l'UV et centré à environ 7.66 eV.

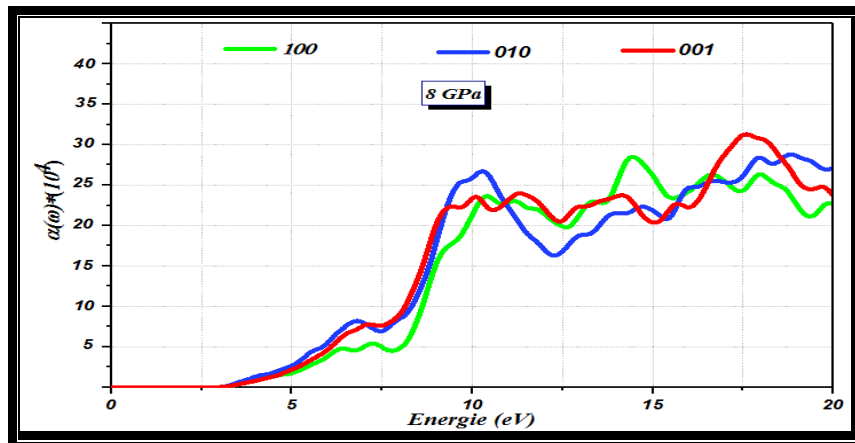


Figure III.11: Le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie calculée pour lumière polarisé dans les trois directions [100], [010] et [001] pour le composé CaGe_2O_5 .

Références bibliographiques du chapitre III

1. Segall, M., et al., *First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002. **14**(11): p. 2717.
2. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*. Physical review letters, 1996. **77**(18): p. 3865.
3. Aust, H., H. Völlenkne, and A. Wittmann, *Die Kristallstruktur der Hoch-und der Tieftemperaturform von CaGe₂O₅*. Zeitschrift für Kristallographie, 1976. **144**: p. 82-90.
4. Malcherek, T. and A. Bosenick, *Structure and phase transition of CaGe₂O₅ revisited*. Physics and chemistry of minerals, 2004. **31**(4): p. 224-231.
5. Németh, P., et al., *A new high-pressure CaGe₂O₅ polymorph with 5-and 6-coordinated germanium*. American Mineralogist, 2007. **92**(2-3): p. 441-443.
6. Nestola, F., et al., *Equation of state and crystal structure of a new germanate post-titanite phase*. American Mineralogist, 2008. **93**(8-9): p. 1424-1428.
7. KHELIFA, H., *Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XN₃*. 2013, Université de Sétif 1-Ferhat Abbas.
8. Mouhat, F. and F.-X. Coudert, *Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems*. Physical Review B, 2014. **90**(22): p. 224104.
9. Voigt, W., *Lehrbuch der Kristallphysik, édité par Taubner*. Leipzig (1929).
10. Reuss, A., *Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle*. ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik, 1929. **9**(1): p. 49-58.
11. Hill, R., *The elastic behaviour of a crystalline aggregate*. Proceedings of the Physical Society. Section A, 1952. **65**(5): p. 349.
12. Pugh, S., *XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1954. **45**(367): p. 823-843.
13. Hosseini, S., T. Movlaroooy, and A. Kompany, *First-principles study of the optical properties of PbTiO₃*. The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems, 2005. **46**(4): p. 463-469.
14. Benghia, A., T. Dahame, and B. Bentría, *First principle calculation of physical properties of barium based chalcogenides BaM₄S₇ (M= Ga, Al); a DFT, DFT-D and hybrid functional HSE06 study*. Optical Materials, 2016. **54**: p. 269-275.

15. Goubin, F., *Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques: application à la recherche d'absorbeurs UV inorganiques de deuxième génération*. 2003, Université de Nantes.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optique du composé ternaire CaGe_2O_5 dans la phase orthorhombique par la technique pseudo-potentielle couplée avec la méthode des ondes planes pour résoudre l'équation de Khon-Sham. Cette technique est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant deux approximations : l'approximation gradient généralisée (GGA-PBE) implémentée dans le code CASTEP. Les résultats de notre étude sont résumés comme suit :

- ✓ Les paramètres des mailles et les positions atomiques obtenues à pression 8 Gpa sont en bon accord avec l'expérience.
- ✓ Les calculs effectués sur les structures de bandes, ont montré que le composé ternaire est un semi-conducteur avec un gap indirect entre un maximum de band de valence situant au point Z et un minimum de band de conduction au point Γ .
- ✓ Après les calculs de Mulliken et de Densité de charges, nous avons trouvé deux types de liaison (covalent et ionique) entre le germanium et l'oxygène et un seul type de liaison ionique entre le calcium et l'oxygène.
- ✓ L'analyse des spectres des densités d'états électroniques (PDOS), nous a permis d'interpréter les spectres de la réponse optique des matériaux étudiés dans une large gamme de fréquences spectrales.
- ✓ Les constants élastiques C_{ij} calculés pour la même pression, montrent clairement que les valeurs calculées pour les trois constantes donnant la résistance à la compression unidirectionnelle C_{11}, C_{22} et C_{33} sont plus grandes que les valeurs calculées des constantes de cisaillement C_{44}, C_{55}, C_{66} . Cela signifie, que le matériau étudié est plus résistant à la compression.
- ✓ Les résultats obtenus à partir des modules d'élasticité (le module de compressibilité B , le module de cisaillement G et le module de Young E) à pression différent 0 et 8 GPa ont montré que les trois modules d'élasticité du composé CaGe_2O_5 à 8 GPa est supérieur qu'à autre pression 0 GPa. Mais Pour les deux pressions, le module de cisaillement G est inférieures au module de compressibilité B , par conséquent on déduit qu'ils sont plus résistifs à la compression volumique qu'au cisaillement.
- ✓ Le rapport B/G montre que le composé ternaire doit être classé comme matériau ductile.

Enfin, à l'absence d'études antérieures soit expérimentales ou théoriques sur les propriétés physiques de ces matériaux, j'espère que le travail réalisé dans ce mémoire de master et nos résultats peuvent être considérés comme un guide pour les prochaines études.

ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية، المرنة والبصرية في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) باستعمال نظرية أشباه الكمونات (PP) والأمواج المستوية (PW)، للمركب CaGe_2O_5 في طور بلوري معيني قائم. نتائج الخصائص البنيوية التي تم الحصول عليها كانت متوافقة بشكل جيد مع النتائج التجريبية السابقة المتوفرة. تبين لنا دراسة الخصائص الإلكترونية إن المركب CaGe_2O_5 ينتمي إلى أشباه الموصلات ذات فجوة طاغوية غير مباشرة. أما في ما يخص دراسة الروابط تبين لنا أن الروابط بين ذرات الأكسجين والجرمانيون في متعدد الوجوه GeO_6 و متعدد الوجوه GeO_5 هي روابط أيونية وتكافئية أما بالنسبة للروابط بين ذرات الكالسيوم والأكسجين في متعدد الوجوه CaO_8 هي روابط أيونية. ومن خلال تحليل نتائج الخصائص البنيوية تبين لنا أن هذا المركب ذو طبيعة لدنة وهو مستقر ميكانيكياً. نتائج الحسابات بالنسبة للخصائص الضوئية بينت أن عملية الامتصاص للمركب تكون مهمة في المجال طيف الأشعة فوق بنفسجية.

الكلمات المفتاحية: أشباه الموصلات، أشباه الكمونات، الأمواج المستوية، الخصائص؛ الإلكترونية، المرنة، البصرية.

Résumé

Dans ce travail basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des ondes planes (PW) associé au concept du pseudo potentiel (PP), nous avons effectué une étude sur les propriétés structurales, électroniques élastiques et optiques du composé CaGe_2O_5 dans la phase orthorhombique. Les résultats obtenus dans propriétés structurales sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles. La structure électronique obtenue révèle que le composé CaGe_2O_5 est un semi-conducteur à gaps indirect. L'analyse des populations de Mulliken montre que la nature des liaison entre l'atome Ge et l'atome O est mixtes covalente et ionique dans le polyèdre GeO_6 et le polyèdre GeO_5 , mais la liaison entre l'atome Ca et O dans le polyèdre CaO_8 est d'une nature ionique. Les propriétés élastiques montre que le composé ternaire CaGe_2O_5 est ductile et stable mécaniquement. L'absorption du matériau étudié est importante dans le domaine UV.

Mots clés : semi-conducteurs, pseudo-potentiels, ondes planes, propriétés ; structurales, électronique, élastiques, optiques,

Abstract

Based on the density functional theory, and using the plane wave approach (PW) associated with the pseudo-potential concept (PP), we conducted a study on the structural, electronic, elastic and optical properties of the orthorhombic CaGe_2O_5 compound. The obtained structural parameters are in good agreement with their experimental and the oretical data. The band structure reveals that CaGe_2O_5 compound is an indirect gap semiconductor. Analysis of the Mulliken populations shows that the binding nature between Ge and O atoms are covalent and ionic in the GeO_6 polyhedron and in the GeO_5 polyhedron. The binding between the Ca and O atom in the CaO_8 polyhedr on was found to be ionic. The elastic properties show that the ternary compound CaGe_2O_5 is ductile and mechanically stable. The results of the optical properties indicate that the absorption of the studied material is important in the UV range.

Keywords: semiconductors, pseudo-potentials, plane waves, properties; structural, electronic, elastic, optical.