

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار ثايجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT



كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
قسم علوم المادة
Département Des Sciences De La Matière

Mémoire de MASTER

Domaine : Sciences de la matière
Filière : Physique
Option : couches minces

Présenté Par:
Kihal Fatima

THEME

Etude Ab-initio des propriétés structurales, électroniques et élastiques sous pression de la structure scheelite SrWO_4

Soutenu publiquement devant le jury composé de:

Mr. BOUCHENAFI Mohamed	M.A. (A)	Président
Mr. MAABED Saïd	M.A. (A)	Examineur
Mr. BENMAKHLOUF Abdennour	M.A. (A)	Encadreur
Mr. BENGHIA Ali	Doctorant	Co-Encadreur

Année Universitaire 2015/2016

Dédicaces

Je remercie mon DIEU pour tout absolument tout.

Je dédie ce travail

*A ma chère mère et mon cher père pour leur soutien et leurs
sacrifices durant mes études et dans toute ma vie*

A toutes mes sœurs

A mes très chers frères

Aux femmes de mes frères

A toute la famille KIHAL et TALHA

A toutes mes amis spécialement :

Imane koriba

Rym lagounne

et tout qui m'ont aidé pour réaliser ce travail

Fatima

Remerciement

Louange à Dieu le clément qui a éclairé mon chemin vers le savoir, qui m'a donné la volonté, la santé et la chance de poursuivre et de terminer mon travail dans des bonnes conditions.

J'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mon encadreur Mr. BENMAKHLOUF Abdennour qui m'a proposé un sujet aussi passionnant qu'intéressant et qui m'a dirigé et encadré durant ce travail. Sa disponibilité permanente, son aide et ses compétences ont été d'un grand secours et soutien.

Mes remerciements vont également à Mr. BENGHIA Ali., pour la gentillesse et la patience qu'il a manifestées à mon égard durant ce mémoire, pour tous les conseils et les programmes qu'il nous a appris. Je tiens aussi à remercier Mr. MAABED Saïd qui nous a aidé durant ce travail.

J'adresse toute ma reconnaissance à Mr BOUCHENAFI Mohamed (MAA), pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Je tiens à exprimer ma gratitude à Mr .MAABED Saïd(MAA) d'avoir accepté d'être examinateur de ce travail.

Je remercie tous les enseignants du Département des Sciences de la matière qui ont enrichi ma formation.

Enfin, je tiens à adresser tous mes remerciements à mes parents et à tous mes collègues et amis.

Liste des Tableaux

Tableau. I .1. Les 7 systèmes cristallins	5
Tableau I.2. Le nombre des constantes élastiques indépendant pour différente structure cristalline avec leur groupe ponctuel	11
Tableau. III. 1.a : Convergence de l'énergie totale E_{Tot} en fonction de E_{cut} .	33
Tableau. III. 1 .b: Convergence de l'énergie totale E_{Tot} en fonction des N_{kpt}	33
Tableau.III.2 : Les paramètres de maille de la structure scheelite $SrWO_4$ à pression ambiant rassemblés avec les paramètres mesurés expérimentalement	37
Tableau.III.3 : les positions atomiques, calculées (Cal.) et mesurées (Exp.), de la structure tétragonale scheelite $SrWO_4$ à pression 0 GPa	37
Tableau.III.4. Longueur interatomique entre plus proches voisins de la structure scheelite $SrWO_4$	37
Tableau III.5 : Les modules d'élasticité C_{ij} en (GPa), le module de compressibilité (B_0 , on GPa), le module de cisaillement (G_0 , on GPa) et le rapport B_0/G_0 du composé $SrWO_4$ calculé avec la GGA à pression zéro	39
Tableau III.6 : les coefficients linéaires et quadratique des fonctions polynômiales des paramètres de mailles a c et le volume V en fonction de pression calculer avec les relations : $x(p) = x_0 + x_1p + x_2p^2$ $x = a, c$ ou V , pour la structure $SrWO_4$ en phase scheelite	46
Tableau III.7 : coefficient de pression de 1 ^{ere} ordre β et de 2 ^{eme} ordre α	49
Tableau.III.8. La compressibilité B_0 à pression nulle et la dérivé du module de compressibilité	50

Liste des figures

Figure.I.1. Cristal SrWO ₄	04
Figure.I.2. la maille conventionnelle d'un système tétragonale	05
Figure.I.3. Structure de bandes d'énergie des matériaux ; Isolants, Semi- conducteurs et Métaux	07
Figure I.4. Structure de bande d'énergie du :A-gap indirect et B-gap direct	08
Figure I.5. Les composantes du tenseur des contraintes	10
Figure I.6. Allongement d'éprouvette	12
Figure I.7: L'angle de cisaillement et la contrainte de cisaillement	13
Figure II.1: Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité	27
Figure. III.1. Convergence de l'énergie totale E_{Tot} en fonction des E_{cut}	35
Figure.III.2. Convergence de l'énergie totale E_{Tot} en fonction des N_{kpt}	35
Figure.III.3 : SrWO ₄ structure tétragonale (scheelite) Les atomes W sont tétraédrique coordonnés à l'oxygène	37
Figure.III.4. Représentation 3D de la dépendance directionnelle du module de Young avec une projection sur des plans choisis pour la structure SrWO ₄	42
Figure III.5 : Parcours des points de hautes symétries et la zone de Brillouin de la structure tétragonale SrWO ₄ tracé par CASTEP	43
Figure.III.6. Structure de band de SrWO ₄ dans la phase scheelite	44
Figure.III.7 Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour le composé SrWO ₄ calculées en employant la GGA.	45
Figure.III.8. Graphiques montrant l'évolution des paramètres de mailles a et c et le volume V en fonction de la pression pour la structure SrWO ₄ dans sa phase scheelite calculer avec l'approche GGA.	47
Figure.III.9. Variation du rapport a/a_0 , c/c_0 et v/v_0 avec la pression pour la structure SrWO ₄ dans sa phase scheelite calculé avec l'approche GGA.	48
Fig.III.10. dépendance de la pression des distances interatomiques distances de liaison et le rapport de longueur de liaison W-O et Sr-O dans la phase scheelite	49
Figure. III. 11. Variation des constantes élastiques C_{ij} avec la pression pour SrWO ₄ . Les résultants sont obtenus avec la GGA	50
Figure III. 12. Variation des modules d'élasticité B et G avec la pression pour SrWO ₄ . Les résultats sont obtenus avec la GGA	51

Figure. III. 13 Variation du rapport B/G des modules d'élasticité avec la pression pour SrWO_4 . Les résultats sont obtenus avec la GGA	52
Figure. III. 14. Evolution des conditions de stabilité mécanique en fonction de la pression pour la structure SrWO_4 dans sa phase scheelite	53
Figure III.15. Structure de band de SrWO_4 à 8Gpa	54
Figure III.16 .Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour SrWO_4 calculées à 8GPa.	55
Figure. III. 17 Evolution de l'énergie du gap E_g en fonction de la pression	56

Sommaire

Introduction general	01
<u>Chapitre I. les propriétés physiques du SrWO₄</u>	
I.1- Introduction	03
I.2- Quelques concepts physiques importants	04
I.2.1. Propriétés structurales des cristaux	04
I.2.1.1. Notion du Cristal	04
I.2.1.2. Systèmes cristallins	04
I.2.2. Propriétés Electroniques	06
I.2.2.1. Conducteurs, isolants et semi-conducteurs	06
I.2.2.2. Les bandes d'énergie	06
I.2.2.3. Gap direct et gap indirect	07
I.2.3. les propriétés élastiques des cristaux	08
I.2.3.1. Tenseur des constantes d'élasticité	08
I.2.3.2. Module d'élasticité	12
I.2.3.3. Formules des modules d'élasticité pour des solides polycristallins	14
References I	15
<u>Chapitre II. La METHODE AB-INITION (DFT)</u>	
II.1.Introduction	18
II.2. Équation de Schrödinger d'un solide cristallin	18
II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer	20
II.4.Les approximations Hartree et Hartree-Fock	20
II.4.1. Approximation de Hartree	20
II.4.2. Approximation Hartree-Fock	21
II.5.Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	21
II.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	22
II.5.2. Les équations de Kohn et Sham	23
II.5.3. Fonctionnelle d'échange et corrélation	24
II.5.3.1.Approximation de la densité locale (LDA)	24
II.5.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	25
II.6.Résolution des équations de Kohn-Sham	25

II.7. Les pseudopotentiels	28
II. 8. Code de calcul	28
References II	30

Chapitre III. Résultats et discussions

III.1. Introduction	32
III.2.Choix de la méthode de calcul et les paramètres de convergence	32
III.2.1. Méthode de calcul	32
III.2.2. Choix des paramètres de convergence Ecut et Nkpt	32
III.3. Propriétés physiques du compose SrWO ₄ à pression ambiante	34
III.3.1. Propriétés structural	35
III.3.2. Propriétés élastiques	38
III.3.2.1 tenseur et modules macroscopiques d'élasticité	38
III.3.2.2. Propriété d'anisotropie élastique	40
III.3.3. Propriétés électronique	42
III.3.3.1.Structures de bande et Densités d'états électroniques	42
III.4. Effet de pression sur les propriétés pyhsiques de la structure Scheelite SrWO ₄	45
III.4.1. Introduction	45
III.4.2. Effet de pression sur les propriétés structurals du SrWO ₄	45
III.4.3. Effet de presion sur les propriétés élastiques du SrWO ₄	48
III.4.3.1.L'effet de pression de Critère de stabilité de la phase scheelite de la structure SrWO ₄	51
III.4.4. comportement des propriétés électroniques du SrWO ₄ sous l'effet de pression	53
References III	56
Conclusion generale	59

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Au cours des dernières années, vue leurs propriétés exceptionnelle, les matériaux de la famille ABX_4 ont reconnu un grand intérêt avec leurs comportement sous pression. Aux conditions de température et de pression ambiante, beaucoup de ces composé cristallisent dans la structure tétragonale de groupe d'espace $I4_1/a$, (N^088) appelée scheelite comme il est le cas du composé à étudiée $SrWO_4$. Le composé d'oxyde ternaire $SrWO_4$ est un semi-conducteur à grand gap (Large Band Gap), ce type de matériau est beaucoup utilisé dans des applications technologiques des composants optoélectroniques et présente un large potentiel pour le développement des diodes laser.

Dans le présent travail, on participe à l'étude théorique du comportement des propriétés structurales, électroniques et élastiques du matériau semi-conducteur $SrWO_4$ en phase Scheelite sous l'effet de pression hydrostatique dans une gamme de [0 à 8 GPa]. Cette étude a été réalisée par des méthodes de calculs du premier principe au sein du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudopotentiels (PPs) avec les ondes planes (PWs) comme adaptés dans le code de calcul **CASTEP**.

Le présent manuscrit est devisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre présente une recherche bibliographique sur le composé $SrWO_4$, une image détaillé de ces propriétés physiques générales avec une brève description de quelques concepts théoriques généraux nécessaires pour ce travail.
- Le deuxième chapitre donne le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail ou l'on présente une description des fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la méthode employé pour faire ces calculs.
- Dans le troisième chapitre, nous exposons et discussions les résultats théoriques obtenus sur les calculs des propriétés physiques structurales, électroniques et élastiques à pression et à température nulle et leur comportement sous l'effet de pression.
- Finalement, on achève ce travail de simulation par une conclusion générale et quelques perspectives.

CHPITRE I

les propriétés physiques du SrWO_4

I.1. Introduction :

les tungstates et les molybdates avec la formule général ABO₄ (A = Ba, Ca, Sr, Pb; B = W, Mo) présentent une structure tétragonale de type scheelite avec le groupe d'espace I4₁ / a (N⁰=88) ,à l'heure actuelle, ces matériaux ont été largement utilisés dans plusieurs applications industrielles, telles que: les fibre optique, les capteur d'humidité, les catalyseurs, les détecteurs de scintillation [1], les lasers à l'état solide [2], les dispositifs photoluminescents, les photocatalyseur et des applications micro-ondes [3-5],. En particulier, le composé SrWO₄ a attiré une attention considérable pour la mise au point de nouveaux appareils électro optique en raison de ses émissions de luminescence bleu ou vert à la température ambiante, En outre, les cristaux SrWO₄ permettent l'introduction de différents ions lanthanides (Er³⁺, Nd³⁺, Yb³⁺, Tm³⁺), qui peuvent être utilisés comme matrices pour des éléments actifs laser à conversion des rayonnements vers une nouvelle gamme spectrale non linéaire [6].

Plusieurs travaux ont été réalisé pour la synthèse, la caractérisation et l'analyse des propriétés physiques du composé de tungstate de strontium SrWO₄, parmi ces travaux on cite les plus importants : En 2005, A. Grzechnik et ses collaborateurs [7] ont synthétisé le composé SrWO₄ est les propriétés physiques du SrWO₄ en phase scheelite ont été étudiés à haute pression. P. Rodriguez-Hernandez et all [8] ont aussi fait le étude (synthèse et comportement des propriétés physique sous l'effet de pression du composé SrWO₄ en 2006 en utilisant la technique de Mao-Bell DAC. En 2009, J.C. Sczancoski et all [6] ont synthétisé des poudres SrWO₄ par la méthode de co-précipitation dans four à micro-hydrothermale (MH) à 140 C⁰.

Le composé ternaire de tungstate de strontium SrWO₄ cristallise, à l'ambiante, dans la structure scheelite (I4₁ / a, Z4). Les atomes Sr et W occupent des sites tétrahydrique et poly hydriques avec les atomes O , respectivement. Récemment , Christofiloset all [9] ont rapporté une transition de phase réversible induite par la pression dans SrWO₄ à partir de 11,5 GPa. Une autre étude montre l'existence d'un changement de phase du composé SrWO₄ de la phase scheelite à une phase dite fergusonite après une pression de 11 GPa [10].

I.2. Quelques concepts physiques importants :

Dans les paragraphes qui viennent nous allons présenter, en bref, quelques notions théoriques sur des propriétés physiques tels que : les propriétés structurales, les propriétés électroniques et les propriétés élastiques des matériaux, que nous allons rencontrer lors de cette étude.

I.2.1. Propriétés structurales des cristaux ;

I.2.1.1. Notion du Cristal :

Le cristal est un corps solide chimiquement homogène, partiellement ou complètement délimité par des faces planes. Les angles entre ces faces sont constants pour les cristaux d'une même espèce. Le cristal se compose d'un motif atomique qui se répète périodiquement dans les trois directions de l'espace, engendrant ainsi un réseau [11]:
Cristal = réseau + motif.



Figure.I.1. Cristal SrWO₄[12]

I.2.1.2. Systèmes cristallins :

La description d'un cristal se fait en utilisant un système de trois axes de coordonnées caractérisé par les longueurs, a , b , c des vecteurs directeurs des axes et par les angles α , β , γ que font ces axes entre eux. Selon le système de la maille cristalline.

Selon les valeurs des paramètres de longueurs et des angles, on peut distinguer sept systèmes cristallins de base qui sont présentés dans le Tableau.I.1.

Tableau. I .1. Les 7 systèmes cristallins[13]

Système	Longueurs des vecteurs	Angles
Cubique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$
Tétrapronal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$
Monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^0 \beta \neq 90^0$
Triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^0$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^0 \gamma = 120^0$
Rhomboédrique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^0$

Dans notre travail, nous nous sommes appuyés sur une étude des propriétés du SrWO₄ appartenant au système Tétrapronale.

➤ *Système Tétrapronale :*

En cristallographie, le système cristallin tétrapronale (ou quadratique) est l'un des sept groupes ponctuels cristallographiques définis par les paramètres suivant : $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$

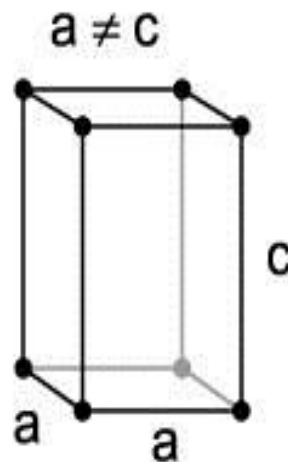


Figure.I.2. la maille conventionnelle d'un système tétrapronale.

I.2.2. Propriétés Electroniques :

I.2.2.1. Conducteurs, isolants et semi-conducteurs :

Selon les propriétés électriques, les matériaux sont classés en trois catégories, conductrices, isolantes et semi-conductrices.

- **Conducteurs** : Les métaux tels que le fer (Fe), le cuivre (Cu), l'or (Au), l'argent (Ag) et l'aluminium (Al) sont des conducteurs de courant électrique. La présence d'électrons libres dans la couche périphérique (densité $n \approx 10^{22}$ à 10^{23} é/cm³) est à l'origine de la conductivité électrique. A température ambiante la résistivité ρ des conducteurs est très faible ($\rho \leq 10^{-5}$ Ω.cm).
- **Isolants** : Les matériaux qui ont une résistivité ρ supérieure à 10^8 Ω.cm sont des isolants (matériaux non conducteurs de courant électrique). Parmi ces matériaux ; le verre, le mica, la silice (SiO₂) et le carbone (Diamant)...La conductivité des isolants est donc très faible $\sigma=1/\rho$.
- **Semi-conducteurs** : Cette classe de matériaux se situe entre les métaux (conducteurs) et les isolants (non conducteurs). La résistivité ρ des semi-conducteurs varie de 10^{-3} à 10^{+4} Ω.cm. les électrons libres et les trous mobiles sont les porteurs de charges responsables de la conductivité électrique. Un semi-conducteur peut être soit intrinsèque (pur) ou extrinsèque (dopé) par des impuretés.

I.2.2.2. Les bandes d'énergie :

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leurs vecteurs d'ondes. On les représente donc dans l'espace réciproque, et pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de conduction la plus haute, la bande de valence la plus basse, et la bande interdite qui les sépare qui détermine principalement les propriétés de transport du semi-conducteur[14]. La distinction entre un conducteur, un isolant et un semi-conducteur dépend de la nature de la structure de bande selon le remplissage des bandes et la valeur du gap à $T = 0$ K. Lorsque la température tend vers 0 kelvin, on distingue trois cas (voir figure I.3):

- Premier cas : la bande de conduction est vide et le gap est grand (de l'ordre de 10 eV par exemple). Le solide ne contient alors aucun électron capable de participer à la conduction. Le solide est isolant.
- Deuxième cas : la bande de conduction est vide mais le gap est plus faible (de l'ordre de 1 à 2 eV). Le solide est donc isolant à température nulle, mais une élévation de température permet de faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. La conductivité augmente avec la température : c'est la caractéristique d'un **semi-conducteur**.
- Troisième cas : lorsque le gap est nul, la bande de conduction est obligatoirement non vide, puisque dans ce cas les deux bandes "partagent" leurs électrons, et le solide est **conducteur**.

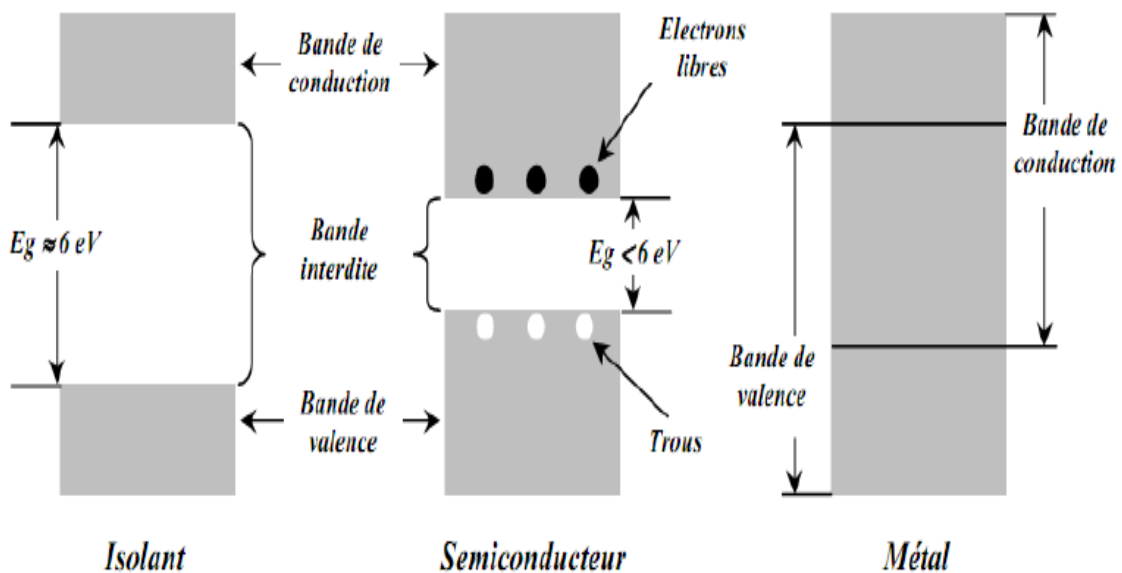


Figure.I.3. Structure de bandes d'énergie des matériaux ; Isolants, Semi-conducteurs et Métaux [15].

I.2.2.3. Gap direct et gap indirect :

Pour un cristal semi-conducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie E et un vecteur d'onde \vec{k} . Dans l'espace réciproque, si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de \vec{k} on dit que le semi-conducteur est à gap direct. Si au contraire, ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs différentes, le semi-conducteur est à

gap indirect (voir figure I.4). Cette distinction est importante, particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons. En effet, lors de la transition d'un électron de la BV vers la BC ou de la recombinaison électron-trou, il faut conserver l'énergie (relation scalaire) et l'impulsion (relation vectorielle). La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect. Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications optoélectroniques[16].

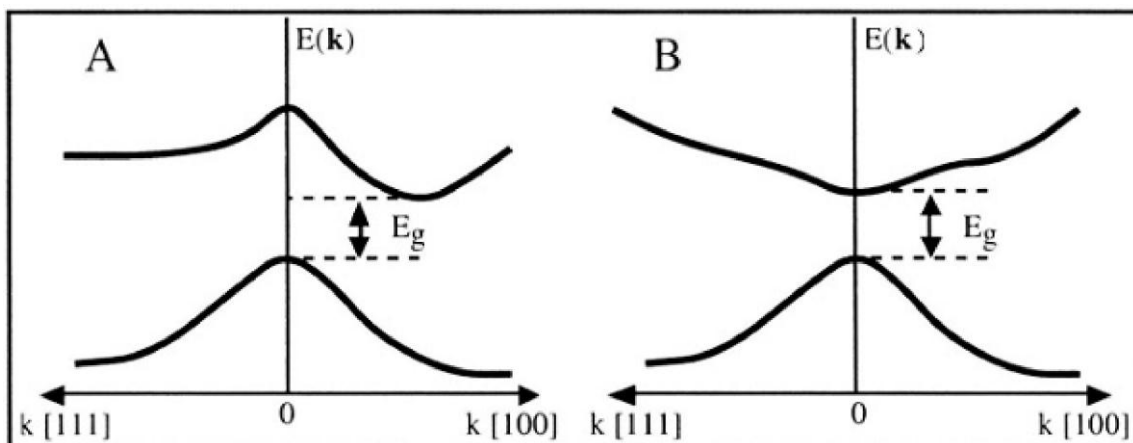


Figure I.4. Structure de bande d'énergie du :A-gap indirect et B-gap direct [17].

I.2.3. les propriétés élastiques des cristaux :

L'élasticité¹ est un sujet intéressant qui traite la relation entre déformations et contraintes d'un solide sous l'influence des forces externes. Elle est présente dans beaucoup domaines : en génie civil, en construction mécanique, et en technologie aéronautique et aérospatiale incluent la déformation, la rupture, et l'analyse de fatigue dans les macrostructures.

I.2.3.1. Tenseur des constantes d'élasticité :

a. Historique :

Robert Hooke, en 1678, a proposé pour la première fois le concept de la relation élastique de Force-déformation donc la relation entre déformations et contraintes en élasticité, puis, En 1821 Navier a présenté ses investigations sur les équations Générales de l'équilibre, et ceci a été rapidement suivi par Cauchy qui a étudié les équations de Base

d'élasticité et il a développé la notation de déformation en un point. Les années 70 et les années 80 ont inclus le travail considérable sur des Méthodes numériques utilisant la théorie des éléments finis. En outre, au cours de cette Période, des applications d'élasticité ont été dirigées vers les matériaux anisotropes pour des applications des matériaux composites.

b. Le tenseur de déformation :

Sous l'action des forces extérieures, les corps solides se déforment. Ils changent de forme Et de volume. Les éléments du tenseur des déformations sont définis d'une façon générale par la Relation suivante :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{I.1})$$

Avec $(x_1=x, x_2=y, x_3=z)$

Le tenseur de déformation symétrique s'écrit :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{I.2})$$

Les éléments diagonaux de ce tenseur définissent les déformations d'élongation, et expriment un changement de longueur dans les directions x , y ou z alors que les déformations notées $\varepsilon_{xy}, \varepsilon_{xz}, \varepsilon_{yz}$ Représentent les variations d'angles entre les axes Ox , Oy et Oz . Les composantes de la déformation sont des rapports de longueurs et par conséquent ils n'ont donc pas de dimension.

c. Le tenseur des contraintes :

La contrainte est par définition, la force qui s'exerce sur l'unité de surface du solide. Le tenseur des contraintes, noté σ est également représenté par une matrice 3×3 symétrique, comme le tenseur des déformations

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{I.3})$$

Dans cette notation, le premier indice (i) indique la direction de la force et le deuxième indice (j) indique la normale à la facette sur laquelle s'applique la force Voir figure I.5.

Les composantes σ_{ii} sont appelées contraintes normales, car elles agissent perpendiculairement à une facette de normale Ox, Oy ou Oz. Les éléments σ_{ij} avec $i \neq j$ sont les contraintes tangentielles puisque elles agissent dans le plan de la surface. Les composantes de la contrainte ont la dimension d'une force par unité de surface ou d'une énergie par unité de volume [18].

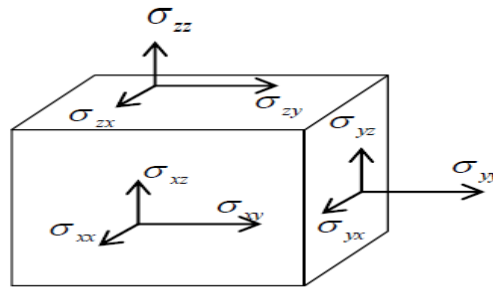


Figure I.5. Les composantes du tenseur des contraintes

d. La Lois de Hooke et relation contrainte-déformation :

En 1678, en s'appuyant sur l'expérimentation, Robert Hooke, établit que, dans le domaine élastique linéaire, l'allongement d'une structure dans une direction donnée était proportionnel à l'effort appliqué dans cette direction, et ceci pour plusieurs matériaux. Enfin, généralisée sous forme matricielle, la loi de Hooke relie les composantes définissant l'état de déformation en un point aux composantes de l'état de contrainte en ce même point. Cette relation linéaire entre σ_{ij} et ε_{ij} est donnée par la loi de Hooke généralisée

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (I.4)$$

Ici, σ_{ij} est le tenseur des contraintes et ε_{ij} le tenseur des déformations. C_{ijkl} est un tenseur d'ordre 4 appelé tenseur de rigidité élastique et il définit les constantes élastiques du matériau. Le nombre de combinaisons possibles de quatre indices $ijkl$ est de $3^4 = 81$ éléments. Dans le cas le plus général et par raison de symétrie de σ_{ij} et de ε_{kl} en appliquant la relation de Maxwell $C_{ijkl} = C_{klij}$ [19], les éléments C_{ijkl} se réduisent à 21 éléments indépendants. En outre, la symétrie du solide cristallin réduit notablement ce nombre [20]. Les constantes C_{ijkl} sont donc notées par une nouvelle notation (notation de Voigt), à savoir $C_{\alpha\beta}$ [19],[20] et la loi de Hooke généralisée peut écrire sous la forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} \\ \epsilon_{12} \end{pmatrix} \quad (I.5)$$

Le nombre des coefficients $C_{\alpha\beta}$ indépendants dépend de la symétrie du matériau. Il croit si la symétrie du cristal est réduite : 3 pour un cristal cubique, 5 pour un cristal hexagonal, 9 pour un cristal orthorhombique...etc. Dans le tableau I.2 sont rapportés les constants élastiques indépendants pour différentes structures cristalline.

Tableau I.2. Le nombre des constantes élastiques indépendant pour différente structure cristalline avec leur groupe ponctuel[21]

Structure (avec groupe ponctuel)	Nombre des constants indépendant
Triclinique	21
Monoclinique	13
orthorhombique	9
Tétraogonal (4,-4,4/m)	7
Tétraogonal (422,4mm,-42/m ,4/mmm)	6
Hexagonal et rhomboédrique (3,-3)	7
Hexagonal et rhomboédrique (32,3m,-32/m)	6
Hexagonal (6,-6,6/m,622, 6mm,-62m,-6/mmm)	5
cubique	3

e. Réduction du nombre de constants élastiques indépendants imposés par la symétrie des cristaux :

Nous rappelons juste le cas des structures Tétraogonale qui représente l’objectif de cette étude. On appliquant les opérations de symétrie sur une structure tétraogonale, le tenseur d’élasticité se réduit à un tenseur contenant 6 constantes indépendantes qui sont présentées ci-dessous.

$$C_{(\alpha\beta)} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & C_{16} \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ C_{16} & -C_{16} & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad C_{(\alpha\beta)} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}$$

I.2.3.2. Module d'élasticité :

a. Module de Yong :

Si on applique une force de traction F sur une éprouvette prismatique on constate

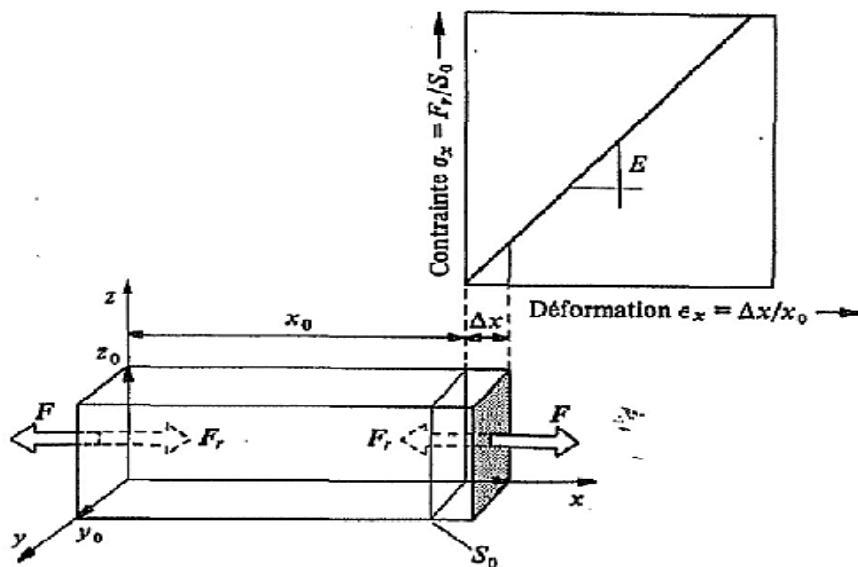


Figure I.6. Allongement d'éprouvette

un allongement de l'éprouvette proportionnel à sa longueur initiale $\epsilon_x = \frac{\Delta x}{x_0}$. Apparition d'une force de rétraction F_r qui est égale en valeur absolue et de sens opposée à la force appliquée F .

Si on se limite aux petites déformations :

$$\alpha_x = \frac{F_r}{S_0} = E \epsilon_x \tag{I.6}$$

Au E est le Module de Young ou d'élasticité caractérise la résistance du solide à la déformation uni axiale. Ce module dépend de [22] :

- L'énergie des liaisons entre atomes.
- La nature des forces élastiques de rappel.

- La structure du matériau (amorphe, cristallin).

b. Contraction latérale et coefficient de poisson :

L'allongement x de l'éprouvette dans le sens de la traction est accompagné d'une augmentation de volume. Si la déformation est élastique il y a une compensation partielle de cette augmentation du volume par contraction latérale de l'éprouvette (Δy et Δz) suivant les directions perpendiculaires à la traction. Les déformations relatives dans les directions y et z sont égaux pour un matériau isotropes et peuvent s'écrire sous la forme

$$\varepsilon_y = \frac{\Delta y}{y_0}, \quad \varepsilon_z = \frac{\Delta z}{z_0} \quad (\text{I.7})$$

On définit le coefficient de Poisson comme étant :

$$\nu = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x} = -\frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_x} \quad (\text{I.8})$$

c. Module de cisaillement simple :

Soit une tige prismatique fixée par une surface S_0 sur un support rigide, on applique sur la face opposée une force transversale F parallèle au plan xy . La relation liant l'angle de cisaillement $\gamma = \frac{y}{z_0}$ et la contrainte de cisaillement $\tau = \frac{F}{S_0}$ est

$$\tau = G \cdot \text{tag}(\gamma) \approx G_\gamma \quad (\text{I.9})$$

G est le module de cisaillement

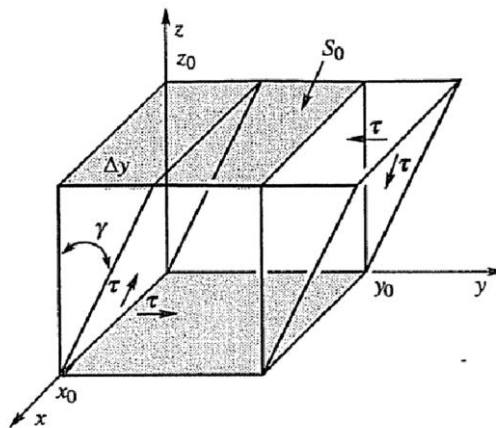


Figure I.7: L'angle de cisaillement et la contrainte de cisaillement

d. Module de rigidité :

Ce module lie la variation ΔV du volume V lorsque la pression P varie d'une quantité ΔP . Par définition le module de rigidité B est donné par [23] :

$$B = -V_0 \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_{V=V_0} \quad (\text{I.10})$$

Comme nous travaillons ici à température T constant, on appelle B aussi module de rigidité isotherme ou encore module de compressibilité. B permet de quantifier la réponse du solide à un changement de pression, c'est une quantité clé du matériau, qui intervient dans son équation d'état.

I.2.3.3. Formules des modules d'élasticité pour des solides polycristallins :

Pour obtenir les grandeurs élastiques des solides polycristallins on utilise souvent deux approches de Voigt et de Reuss. Hill [24] a montré que le module de rigidité B d'un solide polycristallin est forcément compris entre ces deux limites ; le module de Voigt étant la limite supérieure et le module de Reuss la limite inférieure :

$$B_R < B < B_V$$

Pour calculer les modules de rigidité B et de cisaillement G pour un solide cristallin, on prend la moyenne entre ces deux modules :

$$\begin{cases} G = \frac{G_V + G_R}{2} \\ B = \frac{B_V + B_R}{2} \end{cases} \quad (\text{I.11})$$

Le module de Young et le coefficient de poisson sont calculés par les relations suivantes

$$\begin{cases} E = \frac{9BG}{(3B+G)} \\ \nu = \frac{3B/2 - G}{3B+G} \end{cases} \quad (\text{I.12})$$

Pour la symétrie **tétraгонаle** on a les formules qui nous permettent de calculer le module de cisaillement ainsi que le module de rigidité données par les relations [25] :

$$\begin{cases} G_R = \frac{15}{4(S_{11} + S_{22} + S_{33} - S_{12} - S_{23} - S_{13}) + (S_{44} + S_{55} + S_{66})} \\ G_V = \frac{c_{11} + c_{22} + c_{33} - c_{12} - c_{23} - c_{13}}{15} + \frac{c_{44} + c_{55} + c_{66}}{5} \end{cases} \quad (\text{I.13})$$

$$\begin{cases} B_R = \frac{1}{(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{23} + S_{13})} \\ B_V = \frac{(c_{11} + c_{22} + c_{33}) + 2(c_{12} - c_{23} - c_{13})}{9} \end{cases} \quad (\text{I.14})$$

References I :

- [1] M. Kobayashi, M. Ishi, Y. Usuki, H. Yahagi, and N. Instrum., "Methods Phys. Res,A333,429," 1993.
- [2] M. G. Jani, F. L. Naranjo, N. P. Barnes, K. E. Murray, G. E. Lockard., and . "Opt. Lett. 20," (1995) 8.
- [3] M. Nikl, P. Bohacek, N. Mihokova, M. Kobayashi, M. Ishii, Y. Usuki, V. Babin, A. Stolovich, S. Zazubovich, M. Bacci, J. Luminescence 87 (2000) 1136.
- [4] M. Nikl, P. Bohacek, N. Mihokova, N. Solovieva, A. Vedda, M. Martini, G.P. Pazzi, P. Fabeni, M. Kobayashi, M. Ishii, J. Appl. Phys. 91 (2002) 5041.
- [5] A. Brenier, et al., J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) 9103.
- [6] J. Sczancoski, L. Cavalcante, M. Joya, J. Espinosa, P. Pizani, J. A. Varela, and E. Longo, "Synthesis, growth process and photoluminescence properties of SrWO₄ powders," Journal of colloid and interface science, vol. 330, pp. 227-236, 2009.
- [7] A. Grzechnik, W. Crichton, and M. Hanfland, "SrWO₄ at high pressures," physica status solidi (b), vol. 242, pp. 2795-2802, 2005.
- [8] P. Rodríguez-Hernández, J. López-Solano, S. Radescu, A. Mujica, A. Muñoz, D. Errandonea, J. Pellicer-Porres, A. Segura, C. Ferrer-Roca, and F. Manjón, "Theoretical and experimental study of CaWO₄ and SrWO₄ under pressure," Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 67, pp. 2164-2171, 2006.
- [9] D. Christofilos, K. Papagelis, S. Ves, G. A. Kourouklis, and C. Raptis, J. Phys.: Condens. Matter 14, 12641 (2002).
- [10] A. Grzechnik, W. A. Crichton, M. Hanfland, and S. Van Smaalen, J. Phys.: Condens. Matter 15, 7261 (2003).
- [11] CRISTALLOGRAPHIE. BAC2 en Sciences Géologiques. 2013-2014
- [12] C. VARONA, "Recherche,croissance cristalline etcaractérisation de nouveaux pour microlasers ", université Paris VI, 2006.
- [13] P. N. E. JOUHARI, "Cours : « Cristallochimie »,SMC(P) S2, M8 (E2)," FACULTE DES SCIENCES, DEPARTEMENT DE CHIMIE., UNIVERSITE MOHAMMED V-AGDAL
- [14] D. SAID, "Etude de lasers à base des composés semi-conducteurs (InP, GaAs, GaP)," El-Hadj Lakhder – Batna, 2011.

- [15] Physique des Semi-conducteurs : 2013-2014.
- [16] BRAHMI and B.-E. Nabil, "Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc," UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD-TLEMCEN, 2013.
- [17] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B14, 556 (1976)S.
- [18] N. Lebga, "Propriétés structurales, élastiques et optiques de semiconducteurs à grand gap: Les composés BV, les alliages Zn x Cd 1-x Se et ZnSe 1-x Te x, le β -SiC," 2014.
- [19] E. Dieulesaint and D. Royer, "Ondes élastiques dans les solides. Application au traitement du signal. Ed. Masson," Paris 6, p. 1974, 1974.
- [20] P. Pavlov and A. Khokhlov, "Physique du solide," Ed. Mir, Moscou, p. 416 p, 1989.
- [21] M. A. GUEDDOUH, "Étude ab-initio des Borures de Fer par les méthodes FP-LAPW (Fullpotential Linearized Augmented Plane Waves) et Pseudo Potentiels," UNIVERSITE AMAR TELIDJI – LAGHOUAT, Juillet 2009.
- [22] C. Kittel, "Introduction a la physique de l'état solide," Dunode 1972.
- [23] D.Vanderbilt and ETR.D.King-Smith, PhyS.Rev.B48, 4442, 1993.
- [24] R. Hill and Proc, Phys. Soc. London p. 35, 1952.
- [25] K. B. Panda and K. S. R. Chandran, Acta Mater 54, 1641 (2006).

CHPITRE II

La Méthode

Ab-Initio

(DFT)

II.1.Introduction :

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont deux disciplines de la physique qui s'occupent de la compréhension et l'exploitation des systèmes des électrons en interaction entre eux et avec les noyaux. L'étude de tel structures par voie expérimental semble généralement une tâche compliquées et couteuse.

Les méthodes théoriques dite du premier principe se révèlent être des outils de choix pour modéliser les matériaux à l'échelle atomique voire électronique et accéder de manière directe à un ensemble de données fondamentales comme l'électronique, l'optique, le magnétisme et Parmi ces méthodes théoriques, nous avons choisi de privilégier les calculs de structure électronique à travers des calcule dite du premier principe (ab initio) en utilisant un approches de type Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) .

Pour un système à plusieurs particules, l'équation de Schrödinger est généralement insoluble. De ce fait des approximations ont été faites pour palier à cette situation difficile ; approximation de Born Oppenheimer [1], approximation de Hartree [2] et Hartree Fock [3] et en fin la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans ce chapitre on fait la description du problème des systèmes à plusieurs corps avec une brève présentation des différentes approximations pour la résolution de l'équation de Schrödinger et on termine par une étude détaillée de la théorie de la DFT.

II.2. Équation de Schrödinger d'un solide cristallin :

Un système cristallin est constitué d'une collection de particules (noyaux plus électrons), en principe, il peut être déterminé à partir des lois de la mécanique quantique à l'aide de la résolution de l'équation de Schrödinger [4] qui s'écrit sous la forme :

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

Où : H : est l'Hamiltonien du système

Ψ : la fonction d'onde du système (fonction propre)

E : l'énergie totale du système

r_i : le vecteur position de l'électron i

R_N : le vecteur position de noyau (ion) N

a- Expression de l'Hamiltonien :

Pour un système donné l'Hamiltonien total est un opérateur qui peut s'écrire :

$$H = T + V \quad (\text{II.2})$$

Avec T et V les opérateurs associés respectivement à l'énergie cinétique et l'énergie potentielle. Pour un système constitué d'électrons et noyaux, on a :

$$T = T_e(r) + T_N(R) \quad (\text{II.3})$$

$$V = V_{ee}(r) + V_{eN}(r, R) + V_{NN}(R) \quad (\text{II.4})$$

$$H = T_e(r) + T_N(R) + V_{ee}(r) + V_{NN}(R) + V_{eN}(r, R) \quad (\text{II.5})$$

Avec : $T_e(r) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_{r_i}^2$ L'énergie cinétique des électrons

$T_N(R) = -\frac{\hbar^2}{2M_N} \sum_N \nabla_{R_N}^2$ L'énergie cinétique des noyaux

$V_{ee}(r) = \frac{1}{2} \sum_{r \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$ L'énergie potentielle d'interaction entre les électrons

$V_{NN}(R) = \frac{1}{2} \sum_{I \neq j} \frac{Z_N Z_{N'} e^2}{|R_N - R_{N'}|}$ L'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux

$V_{eN}(r, R) = \sum_{i, N} \frac{Z_N e^2}{|r_i - R_N|}$ L'énergie potentielle d'interaction entre électrons-noyaux

où $\hbar = h/2\pi$ et h est la constante de Planck, m_e la masse de l'électron, M_N la masse du noyau N, Z_N sa charge.

b. Problématique :

Toutes les propriétés observables du système électrons-noyaux sont contenues dans l'équation (II.1). Il suffit donc de la résoudre pour avoir accès aux états du système et à ses propriétés physiques. Mais, une solution exacte de cette équation est impossible car il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système de $(N_N + N_e)$ corps en interaction (on trouve dans un cm^3 d'un solide cristallin près de 10^{22} atomes). Il est donc nécessaire de mettre en œuvre des procédures simplificatrices associées à quelques astuces mathématiques afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée[5-7]

II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer [1] consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, ce qui est justifiée par le fait que la masse des noyaux est bien supérieure à celle des électrons. Ces électrons se trouvent à tout moment dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux qui sont considérées immobile. En adoptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante. Compte tenu de ce que $T_N = 0$ et $V_{NN} = \text{cte}$, nous pouvons définir une fonction d'onde Ψ_e comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau hamiltonien, c'est l'hamiltonien des électrons qui est donnée par [8]:

$$H_e = T_e(r) + V_{ee}(r) + V_{Ne}(r, R) \quad (\text{II.6})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_{r_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{r \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{i,N} \frac{Z_N e^2}{|r_i - R_N|} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.7})$$

E représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ électrique créé par les noyaux fixes. À ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (II.7) dont les premières sont celles de Hartree et Hartree-Fock [9].

II.4. Les approximations Hartree et Hartree-Fock :

II.4.1. Approximation de Hartree :

La résolution de l'équation (II.7) est impossible du fait qu'un grand nombre de particules est mis en jeu. Le traitement de cette équation consiste à réduire le problème de (N_e) corps à celui d'une seule particule, ce qui permet de considérer la fonction d'onde du système électronique Ψ_e comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule $\varphi_i(\vec{r}_i)$:

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (\text{II.8})$$

Il faut noter que cette forme de la fonction d'onde électronique serait exacte pour un système d'électrons indépendants (d'un point de vue statistique). L'équation (I.5) est alors transformée en un système d'équations mono-électroniques :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{ee}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) = \varepsilon_i(\vec{R}) \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.9})$$

Cette équation est appelée équation de Hartree, où $V_{ext}(\vec{r}, \vec{R})$ représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux :

$$V_{ee}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{II.10})$$

V_{ee} le potentiel de Hartree associé à l'interaction coulombienne avec les autres électrons.

[6]

II.4.2. Approximation Hartree-Fock :

Le fait d'écrire une relation telle que (II.9) va à l'encontre du principe d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire on introduit une interaction de chaque électron avec lui-même, ce qui est incorrect. Cette seconde conséquence étant plus grave que la première. Pour corriger ce défaut, Fock a proposé le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [10] composé de spinorbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi^{HF}(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \varphi_1(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.11})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation et N est le nombre d'électron. $\varphi_N(x_N)$ est la fonction d'onde mono électronique qui dépend des coordonnées spatiales et de spin des électrons, nommée la spin-orbitales. Il est à noter que les méthodes précédentes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides [7]

II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Le principe fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité est 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 [11] et

Fermi [12] 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) [13] et Kohn-Sham(1965) [14] qui permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT.

II.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn. Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.12})$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est fonction de la fonction d'onde. Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers cet hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées. Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont montré que : pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\mathbf{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$:

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.13})$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3r \quad (\text{II.14})$$

Où \vec{V}_{ext} représente le potentiel externe agissant sur les particules et $F[\rho(\mathbf{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | \vec{T} + \vec{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (\text{II.15})$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho(\mathbf{r})]$

II.5.2. Les équations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham [14] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif. Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $F[\rho(\mathbf{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.16})$$

Où : $T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant $E_H[\rho(\vec{r})]$ désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter électronique appelée énergie d'échange-corrélation, $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$: L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle \quad i=1 \dots N \quad (\text{II.17})$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} \quad (\text{II.18})$$

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.19})$$

Et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.20})$$

Les équations (II.17) correspondent aux équations de Kohn et Sham et doivent être résolues de façon auto-cohérente, i.e. en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel est obtenu pour lequel l'équation (II.16) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, i.e. jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé) [15].

II.5.3. Fonctionnelle d'échange et corrélation :

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas son expression en fonction de la densité ou des orbitales. La recherche d'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les fonctionnels standards, qui ont déjà été largement utilisés.

II.5.3.1. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et corrélation est l'approximation de densité locale (Local Density Approximation ou LDA) [13, 16-18]. Cette approximation fait l'hypothèse que la densité fluctue assez lentement. Elle remplace donc le potentiel d'échange et corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons. L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II.21})$$

Dans laquelle $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

Le terme $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ de la relation (II.21) peut être approximé par une somme deux contributions (cas linéaire), l'une correspondant au terme d'échange, l'autre au terme de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.22})$$

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

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II.23})$$

$\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ La partie de corrélation

II.5.3.2. 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, c.à.d. tenant 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) [8, 19]. Ainsi la fonctionnelle $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. Dans ce cas, la contribution de $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ 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 :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \left(\overline{\rho(\vec{r})} \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] \cdot |\Delta\rho(\vec{r})| \right) d^3\vec{r} \quad (\text{II.24})$$

$$\text{Ou} \quad \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] \cdot |\Delta\rho(\vec{r})|$$

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.6. Résolution des équations de Kohn-Sham :

Pour résoudre les équations de **Kohn-Sham** (II.16) plusieurs méthodes sont proposées. Le choix d'une implémentation consiste à définir le traitement du potentiel d'interaction électron-noyaux (V_{ext}), le potentiel d'échange- corrélation (E_{xc}) et le choix de la base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'ondes. Nous avons choisis

de présenter une description simplifiée des principaux choix d'implémentation disponible décrit par Brahmi [20] :

$$\left\{ \underset{\substack{\uparrow \\ \text{(a)}}}{-\frac{\hbar^2}{2m}} \nabla^2 + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{(b)}}}{V_{Ne}(\vec{r})} + V_{Hartree}(\vec{r}) + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{(c)}}}{V_{xc}(\vec{r})} \right\} \varphi_i(\vec{r}) = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{(d)}}}{\varepsilon_i} \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.25})$$

(a) L'énergie cinétique peut être traitée de façon non-relativiste dans le cas des éléments légers. Concernant les systèmes comportant des éléments lourds, une formulation relativiste de l'énergie cinétique est introduite pour améliorer les calculs.

(b) Potentiel d'interaction électron-noyau V_{N-e} . Il existe deux grandes classes de potentiels :

- ✓ Les pseudo-potentiels
- ✓ Les potentiels tous électrons : type Muffin-tin ou Full Potential

(c) **Potentiel d'échange-corrélation** : le choix de tel potentiel est indépendant de la forme du potentiel et de la base choisie.

(d) **Base** sur laquelle est développée la fonction d'onde :

- ✓ Base numérique de type ondes planes, utilisée pour traiter les réseaux cristallins.
- ✓ Base optimisée : Orbitales linéarisées Muffin Tin (LMTO), Ondes planes augmentées (LAPW).

Une fois nous obtenons les équations de Kohn et Sham cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations :

- La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$\rho(r) \rightarrow V_{eff}[\rho(r)] = V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}(r) \quad (\text{II.26})$$

- La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger monoélectroniques dans le but d'obtenir les ψ_i :

$$V_{eff}[\rho(r)] \rightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II.27})$$

- La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\psi_i(r) \rightarrow \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{II.28})$$

Du fait de leur interdépendance, les équations (II.26-II.28) doivent être résolues de manière auto cohérente, i.e. en débutant à partir d'une certaine densité électronique initiale, on calcule V_{eff} avec l'équation (II.26) puis on résout l'équation différentielle (II.27) pour ψ_i , et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel V_{eff} «amélioré» est calculé, etc. L'opération est ainsi répétée jusqu'à l'obtention de la convergence. La détermination de l'état fondamental se fait par le biais d'algorithmes numériques classiques de minimisation (voir figure II.1).

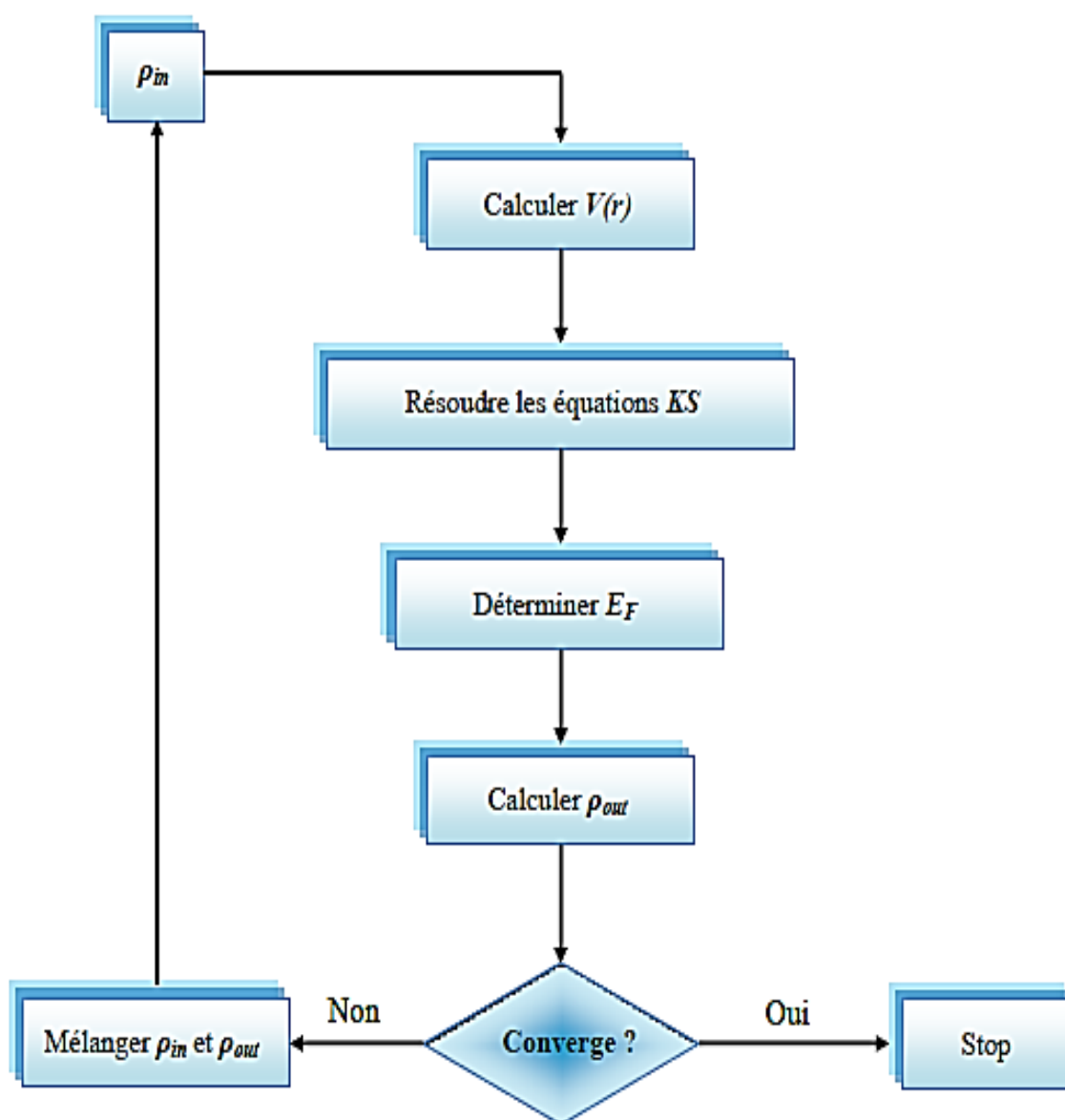


Figure II.1: Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité

II.6. Les pseudopotentiels :

Les électrons de valence déterminent presque toutes les propriétés physiques des Matériaux en formant des liaisons chimiques et en se délocalisant dans le solide. L'interaction des électrons de valence avec les noyaux et électrons de cœur peut être remplacée par un Potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau. Ce potentiel Effectif est appelé un pseudopotentiels La théorie du pseudopotentiels à été mise au point par Herring en 1940. Comme nous l'avons dit précédemment, le but est de réduire au maximum le nombre de Variables à prendre en compte lors de la résolution du problème. Nous avons déjà retiré avec L'approximation de Born-Oppenheimer toutes les variables liées aux noyaux des atomes.

Il reste encore à traiter le nombre important d'électrons. L'approche du pseudopotentiels est actuellement l'approche la plus utilisée pour la Détermination des structures de bandes électroniques et d'autres propriétés telles que la bande Interdite, la dépendance de la température et de la pression avec la structure électronique, les propriétés chimiques...etc [21].

II. 8. Code de calcul :

CASTEP (Cambridge Serial Total Ennery Package Software) [22] est un logiciel initialement développé par le professeur M. C Payne [23] Il a été réécrit en fortran 90 par les membres du groupe développement du CASTEP et commercialise par Accelerys. Son programme est basé sur la mécanique quantique .Ce code utilise la théorie de la fonctionnelle de densité .Il peut calculer les propriétés structurale, électronique, élastique et optique d'un solide.

L'expansion des fonctions d'ondes, la tâche d'optimisation de la géométrie avec CASTEP nous permet de raffiner la géométrie d'une structure pour obtenir une structure ou un polymorphe stable .Ceci est fait en exécutant un processus itératif dans lequel les coordonnées des atomes et les paramètres de cellules sont ajustés de sorte que toute l'énergie de la structure soit réduite au minimum. La méthode du pseudo-potentiel et d'ondes planes (PP-PW) est utilisée pour la résolution de l'équation Kohn Sham, en utilisant l'approximation de densité locale (LDA ; Local Densité Approximation) et l'approximation généralisée de gradient (GGA ; Generalized Gradient Approximation).

References II

- [1] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur quantentheorie der molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, pp. 457-484, 1927.
- [2] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1928, pp. 89-110.
- [3] V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, pp. 126-148, 1930.
- [4] E. Schrödinger, "Quantisierung als eigenwertproblem ",*Annalen der physik*, vol. 385, pp. 437-490, 1926.
- [5] L. KHABER, "Caractérisation de la transition de phase cubique-quadratique sous haute pression et son effet sur les propriétés électroniques et optiques de SrTiO₃," 2015.
- [6] S. Aouadi, " calceul ab inition des propriete structurales,électroniques,élastiquee et dynamiques,des semiconducteurs III-V à base de phosphore " 2009.
- [7] A. BOUMAZA, "Etude ab-initio des propriétés structurales,électroniques et thermiques des ternaires et quaternaires à base d'éléments II-VI," BADJI MOKHTAR, 2014.
- [8] N. Lebga, "Propriétés structurales, élastiques et optiques de semiconducteurs à grand gap: Les composés BV, les alliages Zn x Cd 1-x Se et ZnSe 1-x Te x, le β-SiC," 2014.
- [9] A. MEZIANI, "Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites CsCdF₃ et KZnF₃," Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, 2012.
- [10] J. C. Slater, "Note on Hartree's method," *Physical Review*, vol. 35, p. 210, 1930.
- [11] L .H. Thomas, "The calculation of atomic fields," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1927, pp. 542-548.
- [12] E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome," *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 6, p. 32, 1927.
- [13] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.
- [14] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical Review*, vol. 140 ,p. A1133, 1965.

- [15] A.Rouabhia, "Étude ab initio des propriétés structurales et Magnétiques des antipérovskites Fe₃MC (M= Zn, Al, Ga,et Sn)," magistère, Université des Sciences et de la Technologie, Oran, 2010.
- [16] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Physical Review*, vol. 140, pp. A1133-A1138, 1965.
- [17] C. Frayret, "Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes," Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2004.
- [18] R. M. Dreizler and J. da Providencia, *Density functional methods in physics vol. 123*: Springer Science & Business Media, 2013.
- [19] W. Kohn, "Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals," *Reviews of Modern Physics*, vol. 71, p. 1253, 1999.
- [20] B.-E. N. BRAHMI, "Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc," UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD–TLEMCEM, 2013.
- [21] F. Gatt, "Etude ab initio des propriétés structurales; électroniques; élastiques et optiques des composés III-P," 2014.
- [22] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J .Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, and M. C. Payne, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 2717, 2002.
- [23] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. Arias, and J. Joannopoulos, "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients," *Reviews of Modern Physics*, vol. 64, p. 1045, 1992.

CHPITRE III

Résultats

et

discussions

III.1. Introduction :

Dans ce troisième chapitre, et en première partie, nous allons présenter et discuter les résultats de nos calculs sur les propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé ternaires SrWO_4 dans sa phase scheelite à $t=0$, $p=0$.

L'effet de la pression avec 0 à 8 GPa sur les propriétés physiques indiquées ci-dessus, sera l'objectif de la deuxième partie de ce chapitre. La présente étude a été effectuée dans le cadre de la DFT (Density Functional Theory)[1, 2].

Tous nos résultats seront comparés avec les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature.

III.2.Choix de la méthode de calcul et les paramètres de convergence :

III.2.1. Méthode de calcul :

Dans ce mémoire, les calculs *ab initio* ont été réalisés par le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [3] en utilisant la méthode du pseudo-potentiel (PP-PW) [4]. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation GGA basée sur le potentiel d'échange et de corrélation de Perdew et Wang PW91 [5]. Un tel choix du potentiel E_{XC} est justifié par une large utilisation de ce potentiel dans la DFT et une grande réussite dans les calculs des propriétés physiques des matériaux de la même famille que SrWO_4 tel que PbWO_4 et CaMoO_4 . Le type du pseudo-potentiel utilisé est l'ultrasoft de Vanderbilt[6]qui réduit considérablement le nombre d'ondes planes exigées par comparaison aux au pseudo-potentiel à normes conservées.

Dans la pratique, la première étape d'un calcul DFT, consiste à préciser les valeurs des paramètres de convergences importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul, à savoir le nombre de points k dans la première zone de Brillouin et l'énergie de coupure *Ecut-off*.

III.2.2. Choix des paramètres de convergence Ecut et Nkpt :

Pour choisir le nombre de points k , il faudra trouver un compromis entre le temps de calculs et un nombre de points k qui donne une valeur convergée de l'énergie totale. Nous avons utilisé dans notre travail les grilles de Monkhorst-Pack[7].L'énergie de coupure (*Ecut-off*) doit être ajusté afin d'obtenir la précision souhaitée sur les calculs. Comme le temps de calcul est proportionnel au nombre d'ondes planes utilisées, un compromis doit être aussi trouvée entre la précision et le coût en calculs[8].

Pour obtenir les bonnes valeurs de l'énergie cinétique de coupure Ecut et le nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision, on

varie l'énergie (E_{cut}) de 480eV à 830eV avec un pas de 50 eV, pour chacune de ces valeurs, on détermine l'énergie totale et on trace la courbe de l'évolution de l'énergie totale en fonction de l'énergie cut-off. Après avoir fixé la valeur d' E_{cut} , nous suivons les mêmes procédures de convergence pour déterminer le nombre de points K dans la première Zone de Brillouin, on varie les nombres de points K de 5 5 2 à 9 9 4, ainsi pour chacune de ces valeurs, on calcule l'énergie totale on trace la courbe de l'évolution de l'énergie totale en fonction des N_{kpt} . Le processus des calculs itératifs se répète jusqu'à ce que la convergence totale atteigne une tolérance de $5 \times 10^{-6} eV/atom$. Les résultats de cette étude de convergence sont présentés dans le Tableau III-1.a et Tableau III-1.b. Selon la figure III-1 la convergence de l'énergie totale est atteinte pour une énergie de coupure $E_{cut} = 780$ eV. A partir du graphe de la figure III-2 on peut dire que l'énergie totale converge pour une grille de points K de taille 7 7 3.

Tableau. III. 1.a : Convergence de l'énergie totale E_{Tot} en fonction de E_{cut} .

$E_{cut}(eV)$	$E_{total} (eV)$
480	-9049.555
530	-9049.687
580	-9049.787
630	-9049.870
680	-9049.908
730	-9049.918
780	-9049.923
800	-9049.925
830	-9049.930

Tableau. III. 1.b . Convergence de l'énergie totale E_{Tot} en fonction des N_{kpt}

N_{kpt}	$E_{total} (eV)$
5 5 2	-9049.923
6 6 3	-9049.923
7 7 3	-9049.923
9 9 4	-9049.923

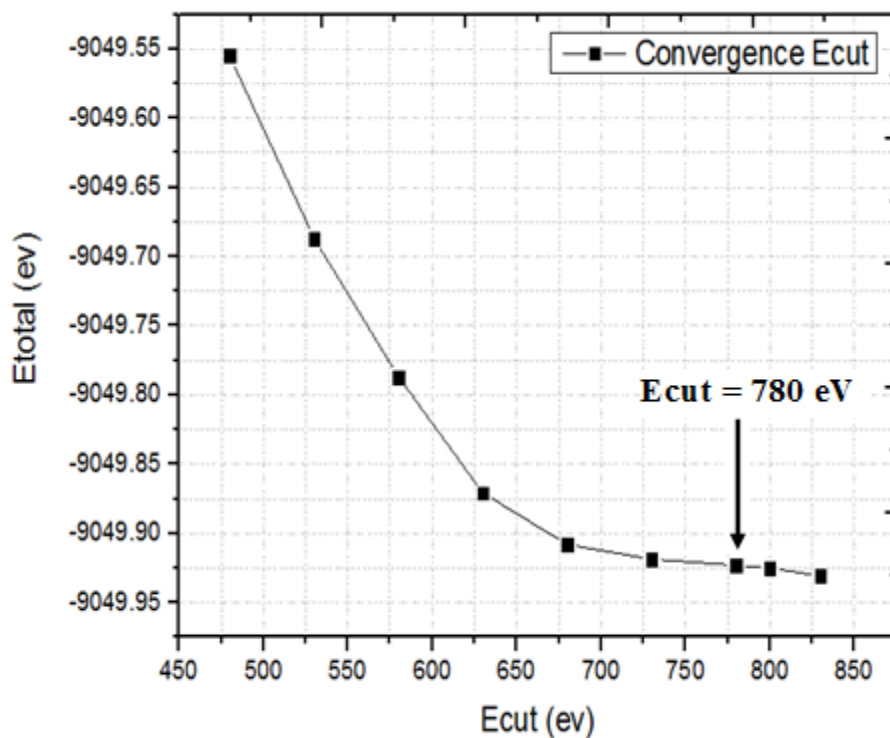


Figure. III.1. Convergence de l'énergie totale E_{Tot} en fonction des E_{cut}

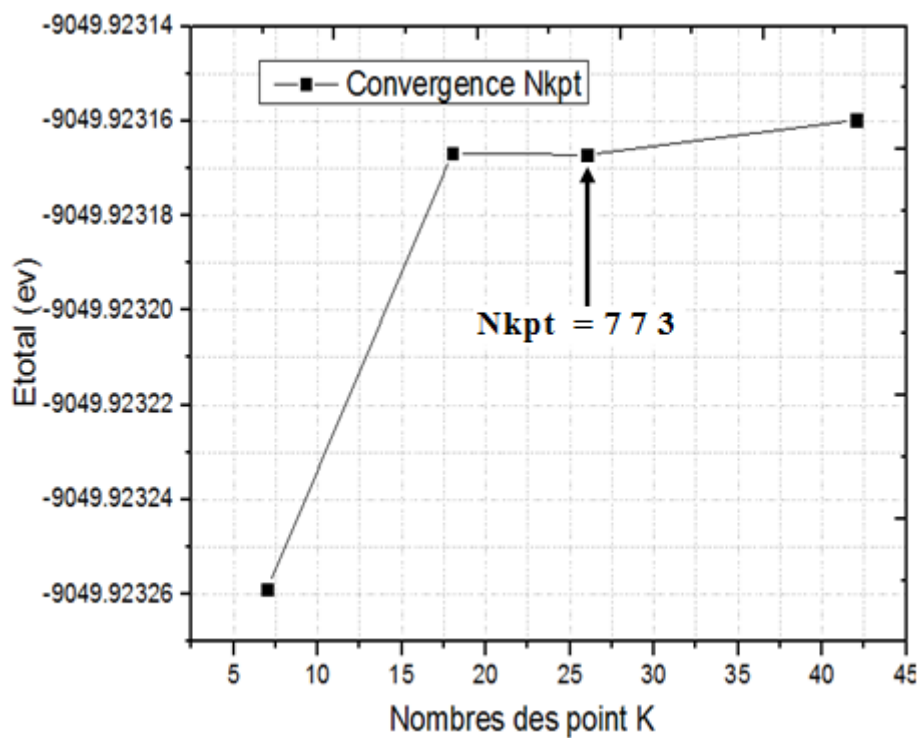


Figure.III.2. Convergence de l'énergie totale E_{Tot} en fonction des $Nkpt$.

➤ **Remarque**

Vue la limite des appareilles de calcul offert par le *DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE*, nous tenons à dire qu'on s'est limité à des valeurs de 480 eV pour les Ecut et 773 pour les NKPT au lieu des valeurs de convergence trouver dans cette étude. Ce choix aura une influence sur la précision des résultats numériques de calcul mais conserve une bonne description du comportement des propriétés étudiées.

Dans ce qui suit, les résultats de nos calculs des différentes propriétés physique (structural, élastique, électronique, avec les paramètres Ecut et Nkpt indiquées seront présenter et discuté. Pour assurer une haute convergence avec une grande précision avec le code CASTEP, nous avons choisis les critères suivants : Force maximale = $0.01\text{eV}/\text{Å}^\circ$, une énergie de convergence du cycle SCF de $5 \cdot 10^{-6} \text{ eV}/\text{atm}$, un déplacement maximale de $5 \cdot 10^{-4} \text{ Å}^\circ$ avec une pression maximale de 0.02Gpa.

III.3. Propriétés physiques du compose SrWO₄ à pression ambiante :

Avant de calculer les propriétés élastiques et électroniques de la structure SrWO₄, il faut passer par l'optimisation structurale avec les paramètres de convergence telles que l'énergie de coupure Ecut et le nombre de point Nkpt.

III.3.1. Propriétés structural :

L'étude des propriétés structurales est un point de départ à cause de leurs importances dans la compréhension d'autres propriétés élastiques, électroniques.

Après avoir désigné les paramètres de calcules, nous procédons à l'optimisation de la structure pour déterminé les paramètres de la maille conventionnelle avec les positions atomiques qui correspondent à l'état fondamentales en utilisant la technique de minimisation de Broyden- Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) Voir figure 3.3. Les calculs d'auto-cohérentes sont considérés comme convergés lorsque l'énergie totale du système est stable. Les paramètres d'entrée de la structure étudiée ont été tirés du travail de E. Gürmen et el [9].

Le composé ternaire SrWO₄ appartient à la famille des orthotungstates, de formule chimique AWO₄ (A=Ca, Sr et Ba). Dans les conditions de pression et température ambiante, ce type de matériaux cristallise dans la structure tétragonale appelée Scheelite.

La structure scheelite est caractérisée par le groupe d'espace tétragonale $I4_1/a$ désigné par le N°.88 dans la liste du tableau cristallographique international, avec un nombre $Z=4$ [10]. La maille élémentaire contient deux motifs de la stœchiométrie $SrWO_4$. Dans cette structure les atomes du tungstène se situent dans un environnement tétraédrique entouré par 4 atomes d'oxygène comme plus proches voisins. La structure scheelite du composé étudiée, tracée avec le code VESTA, est illustrée dans la Figure.III.3.

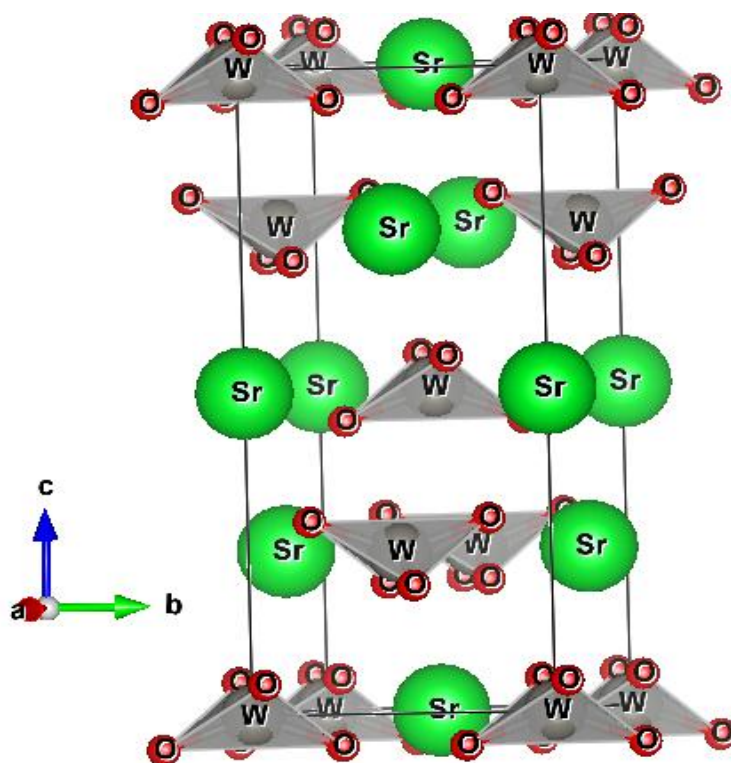


Figure.III.3 : $SrWO_4$ structure tétragonale (scheelite) Les atomes W sont tétraédrique coordonnés à l'oxygène

Les résultats de calcul des paramètres de maille a et c , le volume V le c/a ratio et la densité de masse à pression zéro sont regroupés dans le Tableau III.2 avec les résultats de expérimentaux disponibles dans littérature. Il est bien clair du tableau que nos résultats montrent une bonne concordance avec celles donnés par l'expérience.

Les valeurs des paramètres de maille calculés a et c et le volume V comprennent une petite déviation de 1.22 %, 1.20 % et 3.58 %, respectivement, de celles mesurés. Ces résultats jugés bons, montrent l'efficacité et la précision de nos calculs.

Tableau.III.2 : Les paramètres de maille de la structure scheelite SrWO_4 à pression ambiante rassemblés avec les paramètres mesurés expérimentalement.

	a(Å)	c(Å)	c/a	V(Å ³)
Exp. [9]	5.4168	11.951	2.204	350.66
Cal.	5.483	12.082	2.203	363.224
d %	1.22	1.20	0.04	3.58

Les Tableaux III.3 et III.4 regroupent les valeurs des positions atomiques des atomes Sr, W et O, les distances interatomiques entre proches voisins O-W et O-Sr et la population de Millikan du matériau étudié. Ces résultats sont regroupés avec les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature. Selon les Tableaux III.3 et III.4, nos résultats sont très proches de celle donnée par l'expérience.

Tableau.III.3 : les positions atomiques, calculées (Cal.) et mesurées (Exp.), de la structure tétragonale scheelite SrWO_4 à pression 0 GPa.

Atomes	X		Y		Z	
	Cal.	Exp.[9]	Cal.	Exp.[9]	Cal.	Exp.[9]
Sr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50	0.50
W	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O	0.24	0.27	0.14	0.16	0.08	0.09

Tableau.III.4. Longueur interatomique entre plus proches voisins de la structure scheelite SrWO_4

	O-W		O-Sr	
	Population	Longueurs (Å ⁰)	Population	Longueurs (Å ⁰)
Cal.	0.75	1.80052	0.09	2.60
Exp [11]	/	/	/	2.557

III.3.2. Propriétés élastiques :

III.3.2.1 tenseur et modules macroscopiques d'élasticité :

Les constantes élastiques des solides fournissent un lien entre la mécanique et le comportement dynamique des cristaux et fournit des informations importante à propos de la nature des forces opérer dans les solides. Les valeurs des constantes élastiques donnent des informations importantes sur la nature des liaisons entre les plans atomiques voisins, le caractère d'anisotropie des liaisons interatomiques et la stabilité mécaniques de la structure [12]. Les constantes élastiques sont déterminées à partir d'ajustement linéaire effort-contrainte selon la loi de Hook après optimisation de la géométrie.

Le tenseur d'élasticité de la structure tétragonale scheelite comporte 7 composantes de constante d'élasticité qui sont : C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{66} , C_{12} , C_{13} et C_{16} . Les résultats de calcul des C_{ij} du composé SrWO_4 sont énumérés dans le tableau III.5.

La constante élastique C_{11} et C_{33} déterminent la résistance à la compression linaires dans les directions (a-, b-) et c-axe respectivement. La valeur de la constante C_{33} est inférieure à C_{11} ce qui explique que l'axe c- est plus compressible que les axes a et b. La constante C_{44} représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliquée sur le plan {100} suivant la direction [010] et C_{66} représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliquée sur le plan {010} suivant la direction [100].

On peut remarquer que les valeurs de C_{11} et C_{33} sont très proches et leurs valeur peut élever expliquent une grande résistivité de ce matériau à l'attraction axial. En regardant au Tableau III.5 on peut remarquer que les valeurs de C_{44} et C_{66} sont très faibles par rapport à celle de C_{11} et C_{33} . Ces valeurs basses signifient que le SrWO_4 représente une faible résistance au cisaillement.

La stabilité mécanique est une propriété importante est nécessaire pour dire qu'une telle structure est stable ou non. La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline a été particulièrement formulée par Born et Huang [13-15]. Selon Born, une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques soit définie positive. Pour une structure tétragonale, les critères de stabilité mécanique sont [12]:

$$\begin{aligned} (C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{66}) > 0 ; C_{11} - C_{12} > 0 ; C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0 ; \\ 2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} > 0 \end{aligned} \quad \text{III.1}$$

Les valeurs cités dans le Tableau.III.5 vérifient les conditions de l'équation III-1 ce que indique ainsi la stabilité du composé SrWO₄ à pression zéro.

Tableau III.5 : Les modules d'élasticité C_{ij} en (GPa), le module de compressibilité (B_0 , on GPa), le module de cisaillement (G_0 , on GPa) et le rapport B_0/G_0 du composé SrWO₄ calculé avec la GGA à pression zéro.

	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{16}	B_0	G_0	B_0/G_0
Cal.	108.50	100.54	49.63	40.98	30.96	37.91	-9.31	64.37	31.72	2.03
Exp								63[16]		

Comme les constantes élastiques C_{ij} , les modules d'élasticités macroscopiques, le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module de Young E et le coefficient de poisson ν contiennent des informations sur la rigidité des matériaux. Généralement, Les constantes élastiques C_{ij} , qui peuvent être déterminés à partir des calculs *ab-initio* sont employées souvent pour caractériser le comportement élastique des monocristaux (single Crystal). Dans un matériau polycristallin, les grains monocristallins sont orientés de façon aléatoire. En grande échelle, ces matériaux peuvent être considérés comme des quasis isotropes ou isotropes en sens statique.

Le comportement élastique d'un système isotrope se décrit entièrement par le module de compressibilité B et le module de cisaillement G . Le module de Young E et le coefficient de poisson ν sont reliée à B et G par les formules présentées au chapitre I :

$$E = \frac{9B_0G}{3B_0+G} \quad (\text{III.2})$$

$$\nu = \frac{3B_0-2G}{2(3B_0+G)} \quad (\text{III.3})$$

Le seul moyen pour établir les modules d'élasticité des polycristaux à partir des calculs *ab-initio*, est de calculer d'abord les constantes élastiques monocristallines C_{ij} puis transformer ces données à des quantités macroscopiques utilisant des méthodes permettant de calculer la moyenne ou se basant sur sur la mécanique statique[13]. Les méthodes les plus souvent utilisées pour calculer les modules d'élasticité isotropes à partir des C_{ij} sont la méthode de Voigt [16], méthode de Reuss [17] et méthode de Hill[18].

Dont le but de classifiez les composés comme des matériaux fragiles où ductiles, on a calculé le rapport B/G . un matériau est considéré fragile, si B/G est inférieur à la valeur

critique 1.75, il est ductile au cas contraire (fragile < 1.75 < ductile) [13]. La valeur de 2.03 du rapport B/G calculée indique que notre matériau est ductile.

Le module de Young E qui est défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation (traction ou compression) uni axiale, habituellement utilisé pour fournir une mesure de la rigidité du solide. La valeur trouvée pour notre matériau est $E = 81.73 \text{ GPa}$.

Le coefficient de Poisson ν , mesure la stabilité du cristal contre le cisaillement, prend formellement des valeurs entre -1 et 0.5 , qui correspondent, respectivement, à la limite inférieure où le matériau ne change pas sa forme et à la limite supérieure quand le volume ne change pas. Pour des systèmes avec une interaction interatomique principalement centrale (i.e. cristaux ioniques), la valeur du ν est habituellement près de 0.25 [19]. Pour les matériaux covalents ν est petit ($\nu = 0.1$), tandis que pour les matériaux métalliques $\nu = 0.33$ [20]. La valeur de 0.288 pour le SrWO_4 permet de dire que la liaison dans ce matériau est ionique.

III.3.2.2. Propriété d'anisotropie élastique :

En physique, une propriété est dite anisotrope, si cette propriété dépend des directions cristallographiques. Donc, il est nécessaire d'évaluer l'anisotropie élastique d'un solide pour comprendre ces propriétés mécanique est aider à trouver le mécanisme qui explique sa durabilité.

Pour évaluer l'anisotropie élastique d'un matériau, il existe une manière utile qui donne une visualisation de l'anisotropie élastique par une représentation du module de Young dans un espace tridimensionnel (3D). Les trois dimensions de la surface fermé qui représentent la dépendance du module de Young E dans une direction dans le cristal ayant une structure tétragonale sont décrites par la relation suivante [30]:

$$(l_1^4 + l_2^4)s_{11} + l_3^4 s_{33} + l_1^2 l_2^2 (2s_{12} + s_{66}) + l_3^2 (1 - l_3^2) (2s_{13} + s_{44}) + [2l_1 l_2 (l_1^2 - l_2^2) s_{16}]. \quad \text{III.4}$$

Dans les équations III-4, les S_{ij} sont les constantes élastiques de conformité et l_1, l_2 et l_3 , sont les cosinus directeur par rapport à l'axe des x, y et z , respectivement. Dans une représentation 3D, la distance entre l'origine du système de coordonnées à cette surface est égale à la valeur du module représenté dans une direction donnée. Dans une représentation 3D, un matériau isotrope présenterait une forme sphérique, et l'écart par rapport à la forme sphérique indique le degré d'anisotropie [21]. Les résultats de calcul de la surface 3D du

module de Young donne par l'équation III-4 dans le cas de la structure scheelite SrWO_4 sont illustrés dans la Figure III.4.

On peut facilement observer que les formes de ces surfaces du module de Young diffèrent considérablement de la sphère, ce qui indique que ce composé est caractérisé par une forte anisotropie élastique. La section transversale des surfaces 3D du module linéaire de Young selon le plan (XY) représentée sur la Figure III.4 montre clairement l'anisotropie élastique prononcée de matériau étudié dans cette direction. Par contre les sections transversales des surfaces 3D sur les plans (YZ) et (XZ) présentent une isotropie presque idéale (cercles).

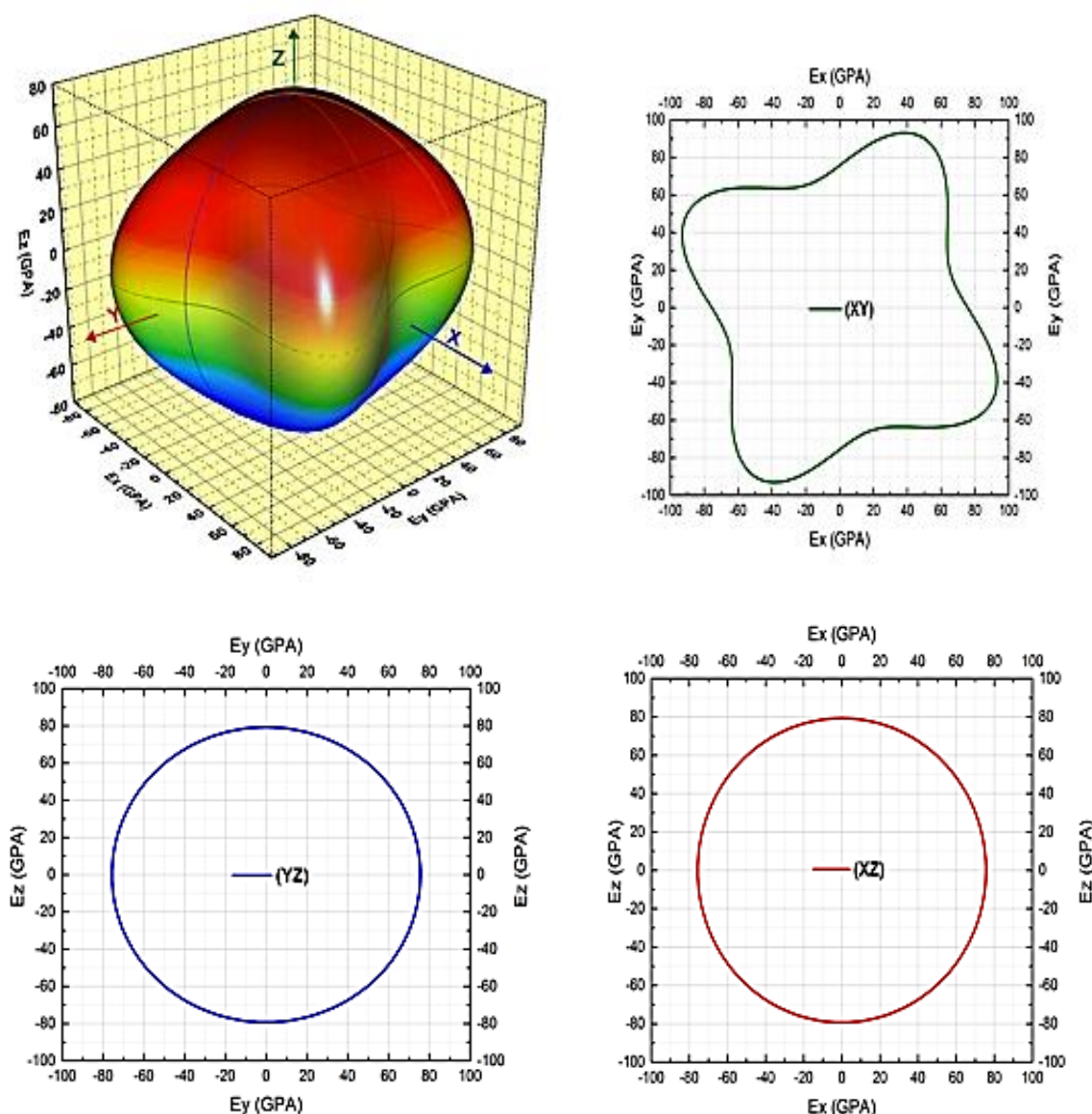


Figure.III.4. Représentation 3D de la dépendance directionnelle du module de Young avec une projection sur des plans choisis pour la structure SrWO_4 .

III.3.3. Propriétés électronique :

Nous allons présenter les résultats du calcul des propriétés électroniques qui comprennent la structure des bandes d'énergie et la densité d'état électronique et l'analyse des populations de Millikan du matériau SrWO₄ ainsi que leurs aspects et natures dominants tout ça pour la phase scheelite.

III.3.3.1. Structures de bande et Densités d'états électroniques :

Dans la figure III-5 on a présenté la première zone de Brillouin avec les points de haute symétrie du réseau réciproque et les coordonnées des points de haute symétrie dans l'espace de réseau réciproque.

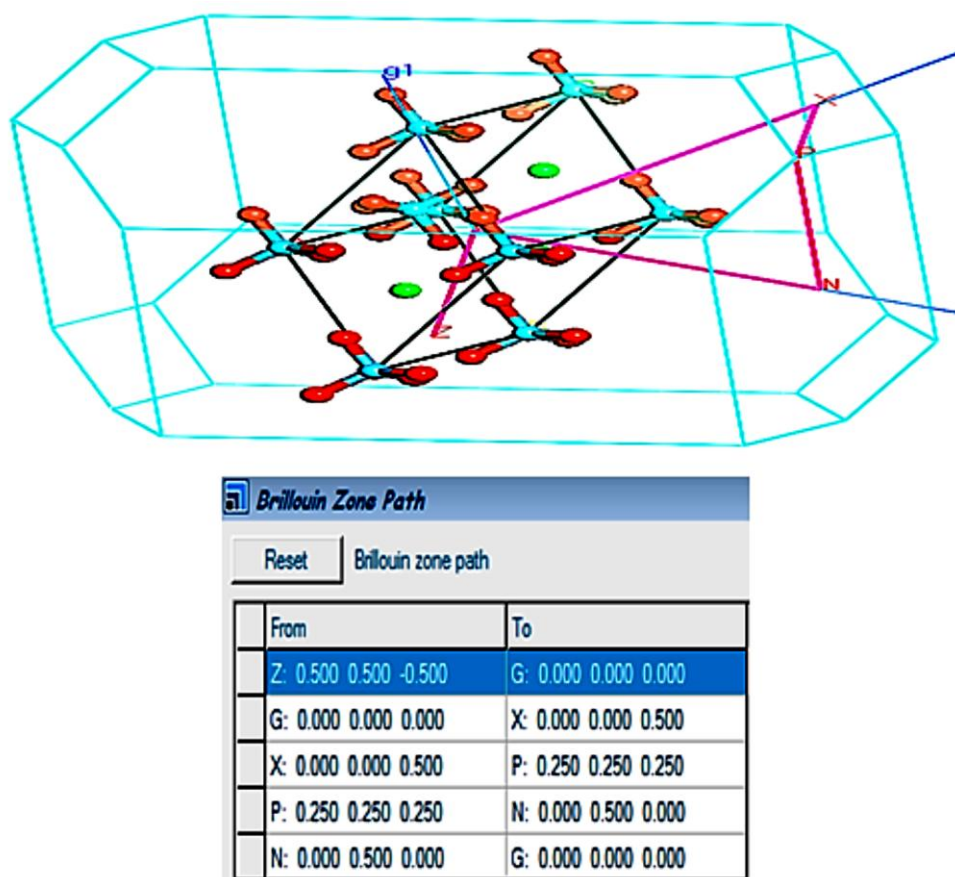


Figure III-5 : Parcours des points de hautes symétries et la zone de Brillouin de la structure tétragonale SrWO₄ tracé par CASTEP.

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles que peut avoir un électron en fonction du vecteur d'onde \vec{K} . On se limite à la représentation de ces bandes dans les directions de

hautes symétries dans la zone de Brillouin du réseau réciproque. Les matériaux semi-conducteurs sont caractérisés par la présence de trois bandes d'énergie qui sont donné par ordre énergétique de plus basse énergie à la plus haute énergie, respectivement, et qui sont : la bande de valence, la bande interdite (gap) et la bande de conduction.

à partir de la Figure.III.6 , le composé SrWO₄ dans le système tétragonale du groupe d'espace I4₁/a possède un gap directe d'une valeur de 4,392 eV entre un maximum de band de valence situant au point Γ et un minimum de band de conduction au point Γ . Cette valeur montre aussi que le SrWO₄ dans cette phase est un semi-conducteur de grand gap (large band gap). Il est reconnu que la GGA sous-estime la valeur du gap [21] , néanmoins notre résultat est considéré comme excellent en comparaison avec la valeur expérimentale de 4.986 (\pm)0.04 eV trouvés par R. Lacomba-Perales[22]

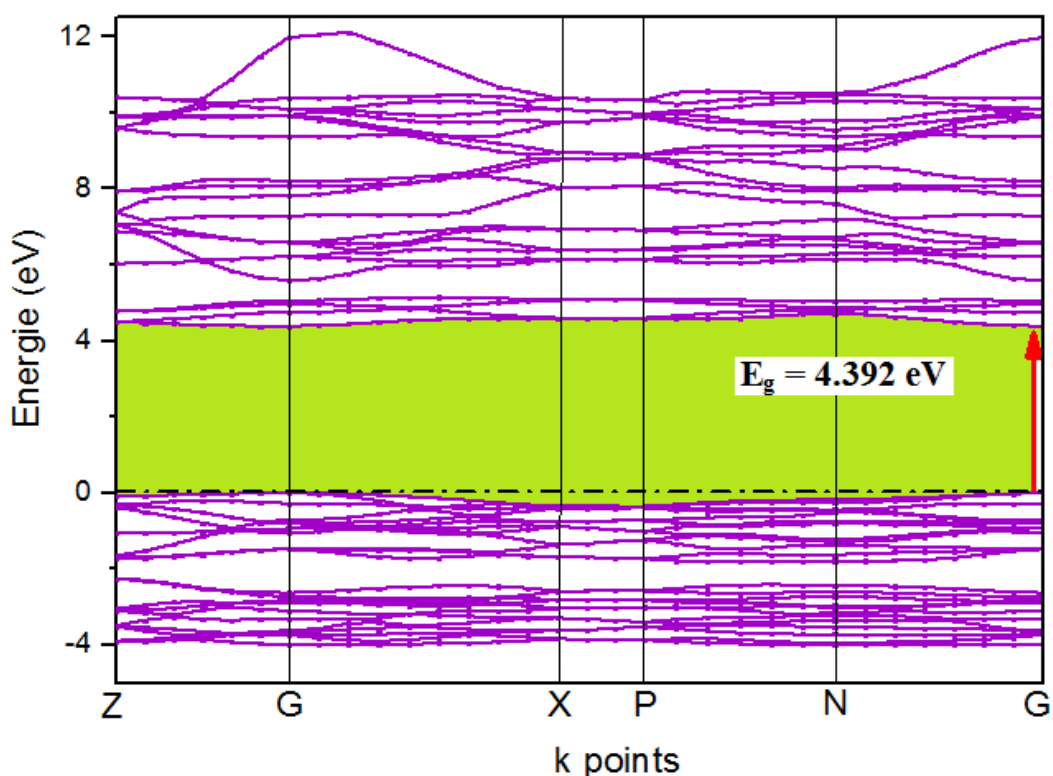


Figure.III.6. Structure de band de SrWO₄ dans la phase scheelite

La détermination de l'origine des états qui composent les bandes de valence et de conduction et la compréhension de la nature des interactions interatomiques de la structure étudiée peut être déduite de l'analyse des densités d'états total (TDOS) et partielles (PDOS) de la structure SrWO₄. La densité d'états total (TDOS) et partielle (PDOS) du composé SrWO₄ à l'équilibre et à pression nulle calculé avec l'approche GGA-PW91 est exposée dans le Figure III. 7 ci-dessous.

A partir de la Figure III.7, nous pouvons distinguer, 3 structures de valence importantes appelées (V_1 , V_2 et V_3).et deux régions de conduction (C_1 et C_2) :

- La première structure V_1 formée d'un pic centré aux a l'entour de -16 eV est due principalement à une contribution des états s-O
- La deuxième structure V_2 formée d'un pic aux a l'entour de -13.75 eV résulte d'une contribution dominante des états p-Sr.
- La troisième structure V_3 au voisinage du niveau de fermi composée de deux sous structures :
 - Une première structure située dans l'intervalle [-4.35eV ; -2.14eV] se compose principalement par une mixture des états p-O et d-W
 - une deuxième structure se trouve juste ou dessous du niveau de fermi dans l'intervalle [-2.14eV ; 0 eV] formée d'une contribution dominante des orbitales p-O.
- la première bande de conduction C_1 est située entre 4.03 eV et 7.55 eV est constituée d'une mixture des états d-W et p-O
- La deuxième bande de conduction C_2 est située entre 7.66 eV et 12 eV. Cette région est caractérisée principalement par la contribution des orbitales d-Sr.

D'après la figure III.7, il est clair que la bande interdite du composé SrWO_4 est essentiellement formée des orbitales p-O (maximum de la bande de valence) et les orbitales d-W (minimum de la bande de valence).

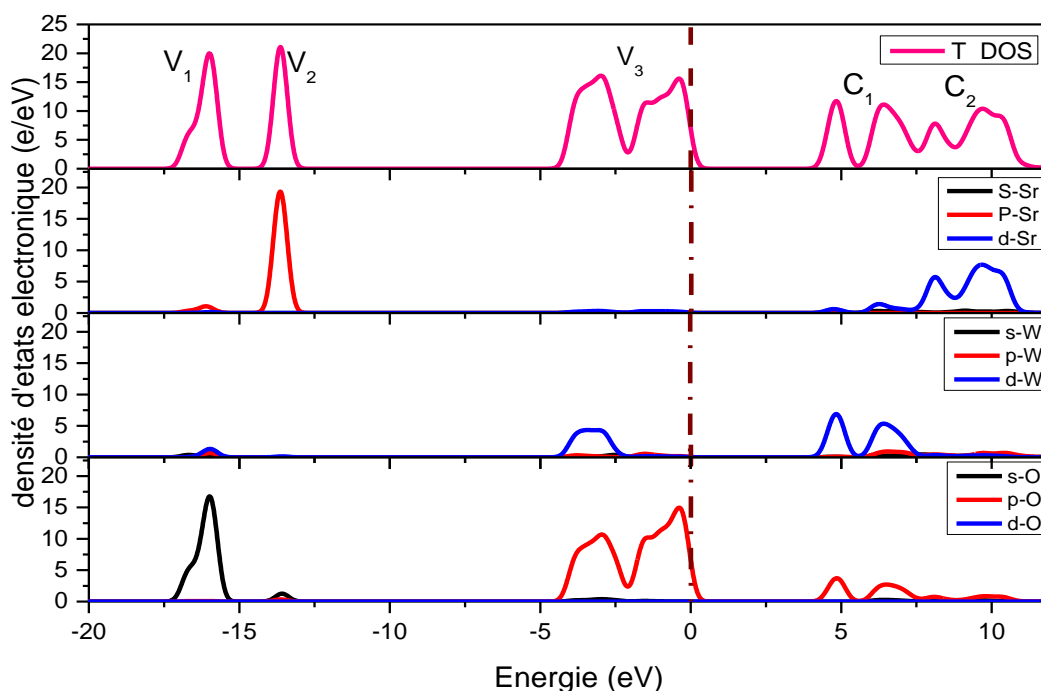


Figure-III-7 Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour le composé SrWO_4 calculées en employant la GGA.

III.4. Effet de pression sur les propriétés physiques de la structure Scheelite SrWO₄ :

III.4.1. Introduction :

Dans ce paragraphe nous allons étudier le comportement des propriétés physiques calculées aux conditions ambiantes (température et pression nulle) du matériau SrWO₄, sous l'effet de pression jusqu'à 8 GPa. Le choix de cette gamme de pression est justifié par le changement de phase scheelite de cette structure à la phase fergusonite [23]. Lors de cette étude, une description mathématique de ces propriétés comme une fonction de la pression a été établie et des paramètres ont été retenus.

III.4.2. Effet de pression sur les propriétés structurales du SrWO₄ :

Afin de montrer comment se comportent les paramètres de maille de la structure sous pression, la géométrie de la maille élémentaire à l'équilibre a été calculée à des valeurs fixes de la pression allant de 0 à 8 GPa avec un pas de 2 GPa de la phase scheelite. Où, à chaque pression, une optimisation complète des constantes du réseau est effectuée. Les résultats du calcul de l'effet de la pression sur la variation des paramètres de maille a et c et le volume V sont illustrés dans la Figure III-8 respectivement.

Il est clair que l'augmentation de la pression appliquée provoque une décroissance de la valeur des paramètres de maille a et c et comme conséquence une diminution du volume V . Ces paramètres présentent clairement une dépendance quadratique à l'égard de toutes les courbes de ce composé dans la plage de pression considérée. Les courbes solides dans la figure III-8 présentent le fit de la fonction quadratique ajusté par la méthode des moindres carrés.

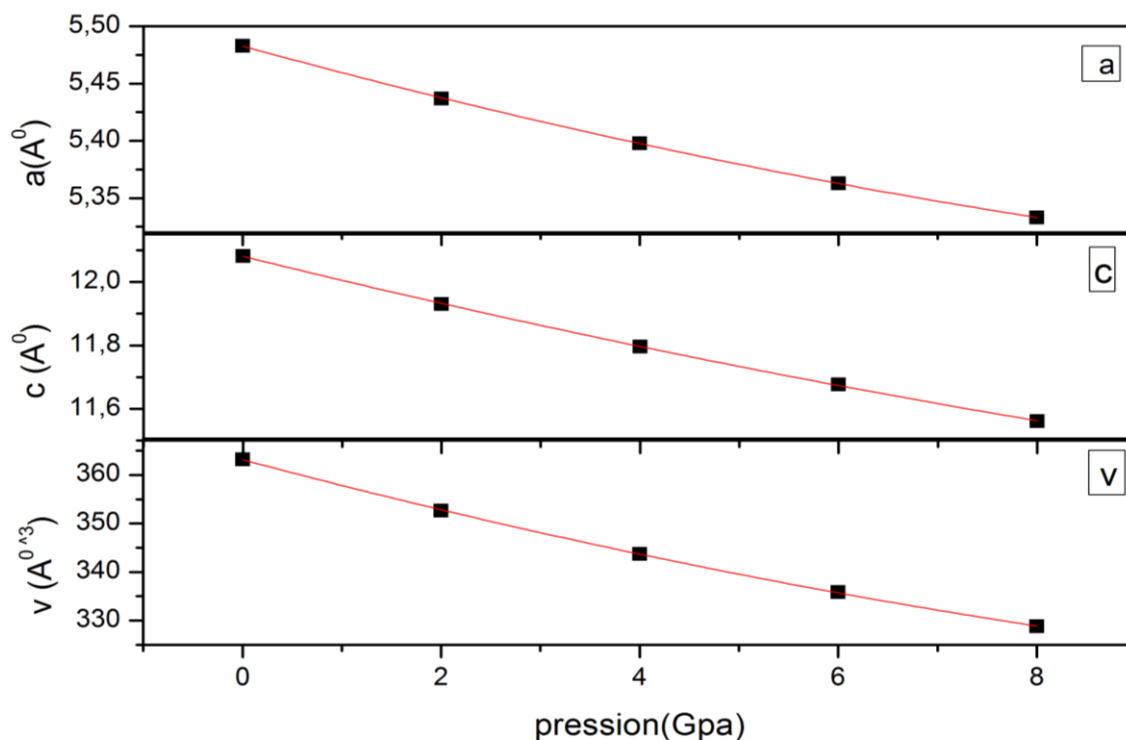


Figure.III.8. Graphiques montrant l'évolution des paramètres de mailles a et c et le volume V en fonction de la pression pour la structure SrWO_4 dans sa phase scheelite calculer avec l'approche GGA.

Les valeurs des coefficients linéaires et quadratique pour les paramètre de maille en fonction de la pression de cette structure sont donnés dans le Tableau III.6.

Tableau III.6 : les coefficients linéaires et quadratique des fonctions polynômiales des paramètres de mailles a c et le volume V en fonction de pression calculer avec les relations : $x(p) = x_0 + x_1p + x_2p^2$; ($x = a, c$ ou V), pour la structure SrWO_4 en phase scheelite.

	$\mathbf{a_0 ; c_0 ; v_0}$	$\mathbf{a_1 ; c_1 ; v_1}$	$\mathbf{a_2 ; c_2 ; v_2}$
$\mathbf{a(p)}$	5.483	-0.024	$6.43 \cdot 10^{-4}$
$\mathbf{c(p)}$	12.0806	-0.078	0.0015
$\mathbf{v(p)}$	363.1413	-5.4451	0.1453

Pour évaluer et comparer la variation des paramètres a et c , on a aussi calculé la variation relative a/a_0 et c/c_0 en fonction de la pression p . la figure III.9 montre que le changement du

Paramètre c et importante que celle de a . On dit que la structure est plus compressible dans la direction de l'axe c que celle de l'axe a . Ce résultat est liée aux valeurs des constantes élastiques C_{11} et C_{33} ($C_{33} < C_{11}$).

Dans la figure III.10 sont illustrés la dépendance a la pression des distances interatomiques entre proches voisins (W-O et Sr-O). Il est claire que la distance entre les atomes W et O décroix moins que celle entre Sr et O. on dit que la liaison W-O est plus rigide est compressible que la liaison Sr-O. on conclu aussi que le volume tétrahydrique WO_4 reste constant lors du déplacement des position atomique de la structure $SrWO_4$.

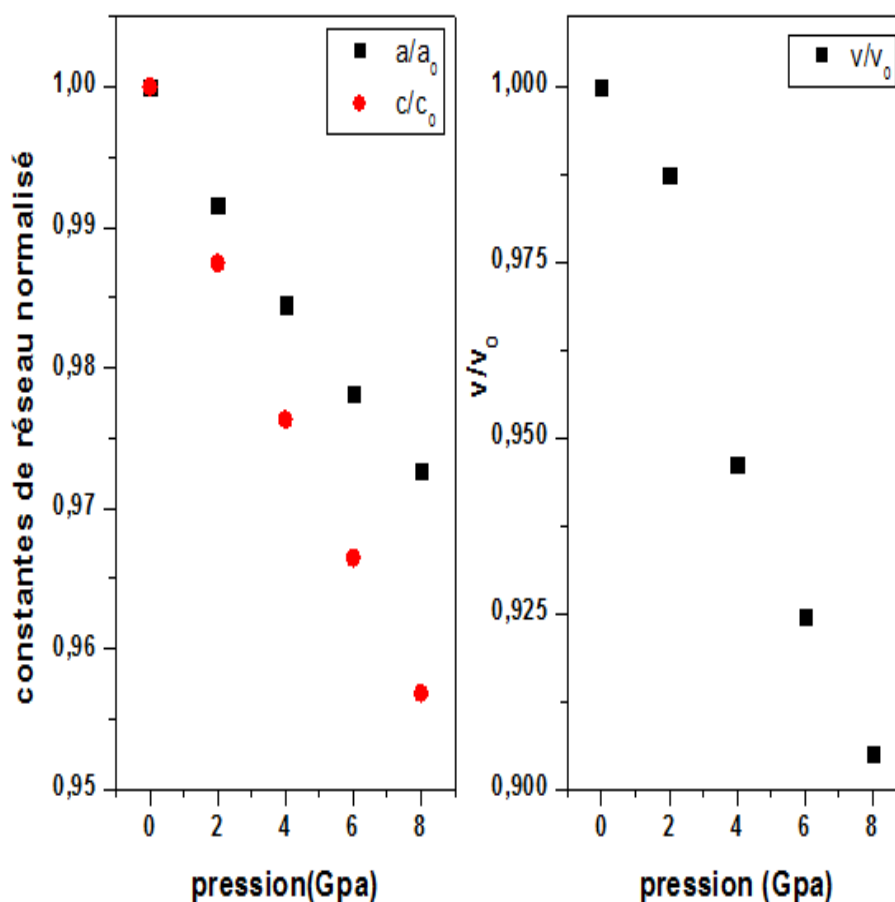


Figure.III.9. Variation du rapport a/a_0 , c/c_0 et v/v_0 avec la pression pour la structure $SrWO_4$ dans sa phase scheelite calculé avec l'approche GGA.

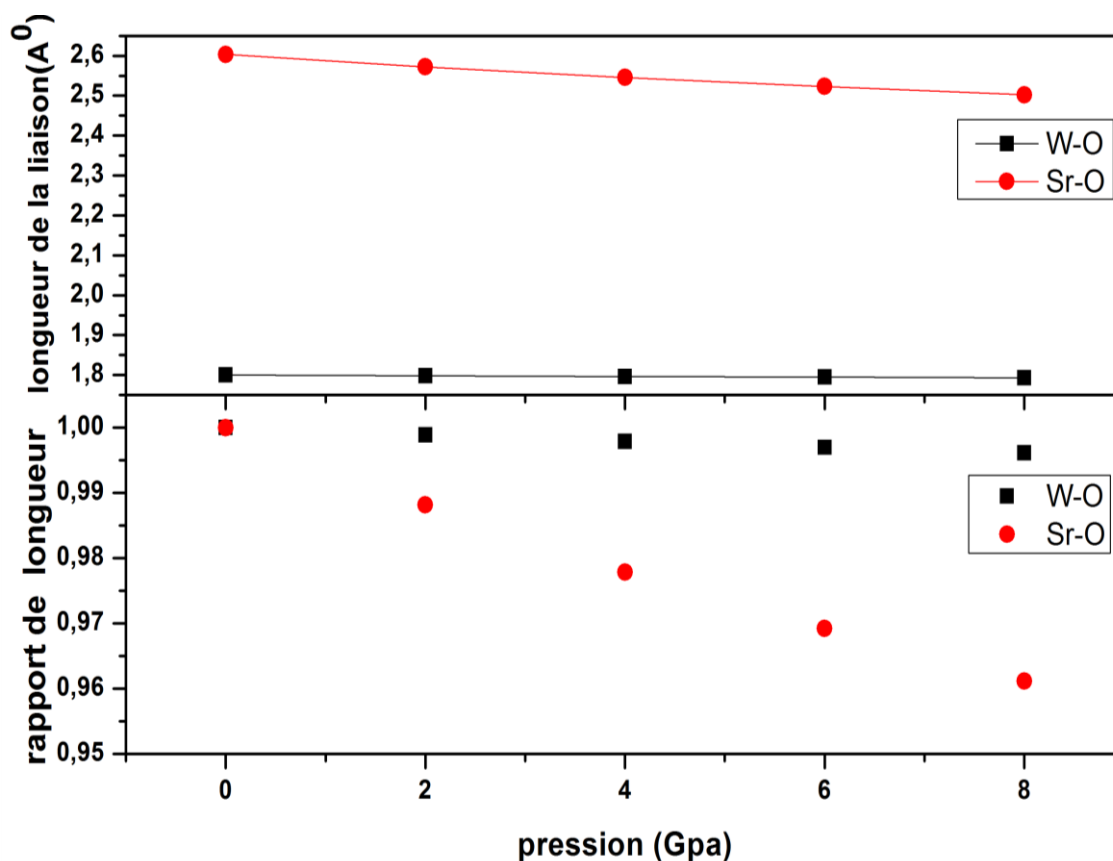


Figure.III.10 dépendance de la pression des distances interatomiques distances de liaison et le rapport de longueur de liaison W-O et Sr-O dans la phase scheelite.

III.4.3. effet de pression sur les propriétés élastiques du SrWO_4 :

Pour analyser le comportement élastique de la structure SrWO_4 dans sa phase scheelite en état mono- et polycristallin sous l'effet de la pression hydrostatique, nous avons calculé la variation des différents paramètres, présentés précédemment à pression nulle : Les constantes élastiques C_{ij} et les modules d'élasticité isotropes B et G en fonction de la pression jusqu'à 8 GPa. Les résultats obtenus du comportement des C_{ij} sous pression sont illustrés dans les figures III-11. A l'exception de la constante C_{16} qui décroît linéairement avec la pression, les autres courbes montrent que les valeurs des C_{ij} augmentent avec la pression d'une manière linéaire. Les lignes continues, présentent le fit de la dépendance linéaire de ces constantes avec la pression. Les coefficients α et β des paramètres de l'équation $C_{ij}(p) = \alpha + \beta p$ sont présentés dans le Tableau III.7. La valeur de la pente $\alpha = 6.085$ pour la constante C_{11} ce qui montre que l'élasticité en longueur de la structure SrWO_4 est fortement sensible à la pression.

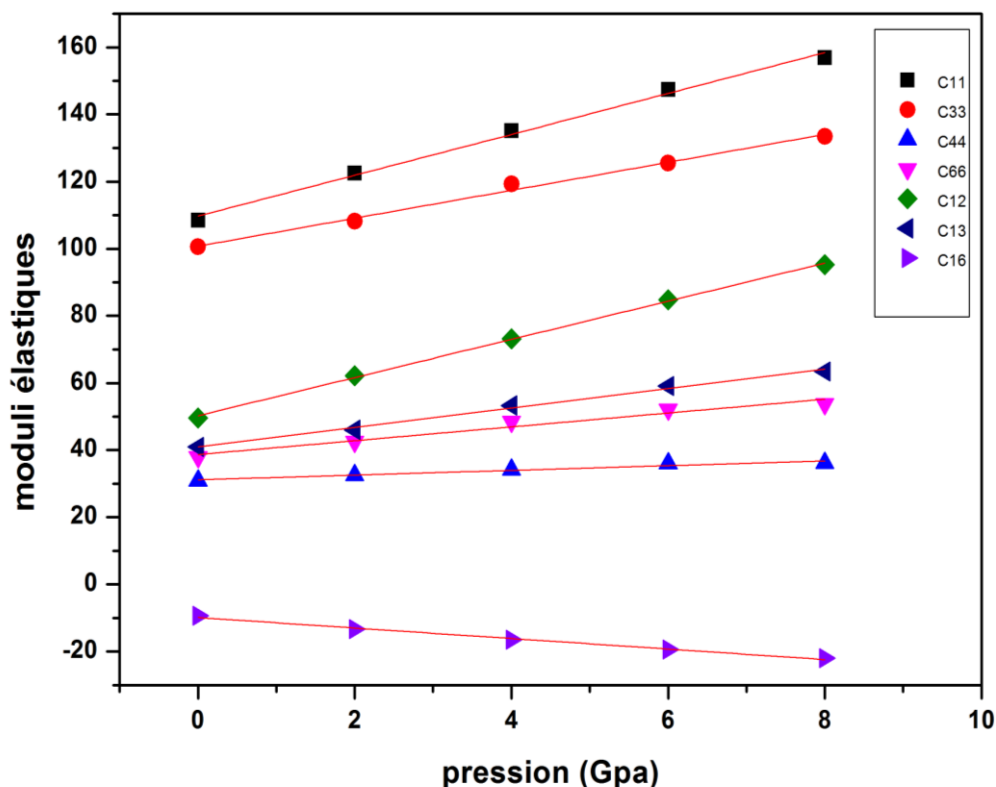


Figure. III. 11. Variation des constantes élastiques C_{ij} avec la pression pour SrWO_4 . Les résultats sont obtenus avec la GGA.

Tableau III.7 : coefficient de pression de 1^{ère} ordre β et de 2^{ème} ordre α

	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{16}
α	6.085	4.683	0.702	2.06	5.68	2.90	-1.56
β	109.74	100.76	31.17	38.69	50.27	40.977	-9.83

La figure. III. 12 donnent la variation du module de compressibilité B et le module de cisaillement G avec la pression pour la structure tétragonale SrWO_4 . On remarque la variation de B et très importante que celle de G qui semble constante avec la pression. Les valeurs des coefficients de la fonction linéaire $B(p)=B_0+Bp$, déduits du fit des data de la variation de B en fonction de la pression sont données dans le tableau III.8.

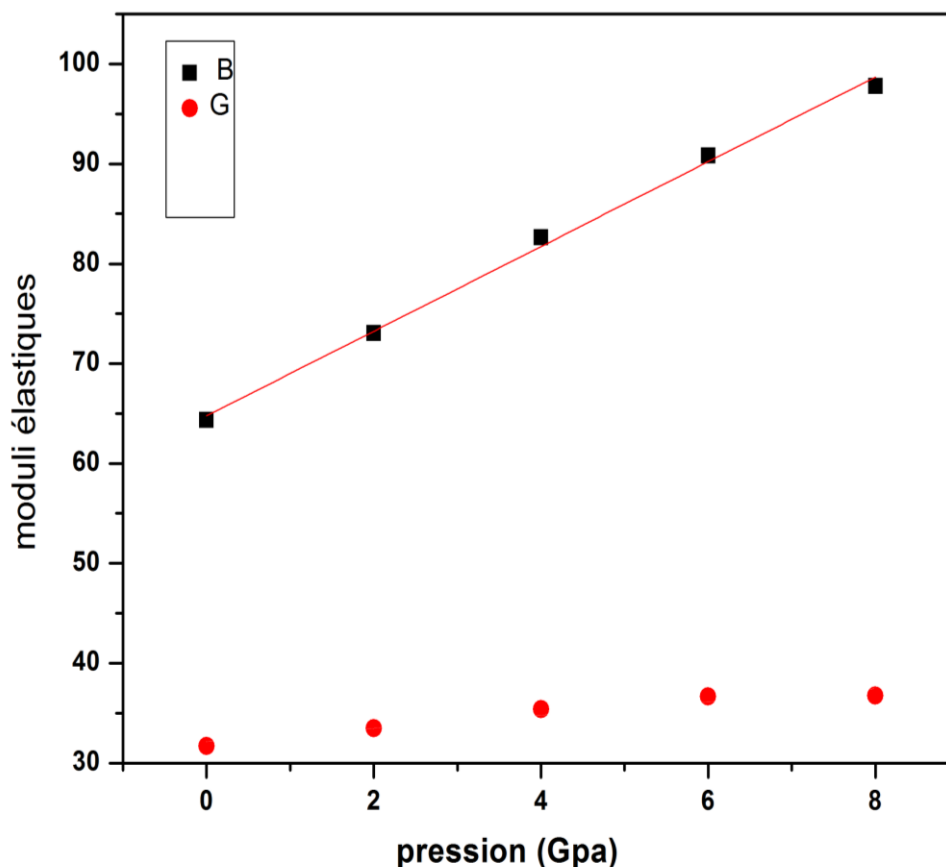


Figure III. 12. Variation des modules d'élasticité B et G avec la pression pour SrWO_4 . Les résultats sont obtenus avec la GGA

Tableau.III.8. La compressibilité B_0 à pression nulle et la dérivé du module de compressibilité.

	Nos calculs	Expérimental
B'	4.23	4.9[24]
B_0	64.81	63[16]

Selon les résultats illustrés dans la figure III.13 qui donne la variation du ratio B/G , il est clair que B/G augmente quand la pression augmente, ce qui montre que la ductilité de la structure SrWO_4 augmente avec la pression.

.

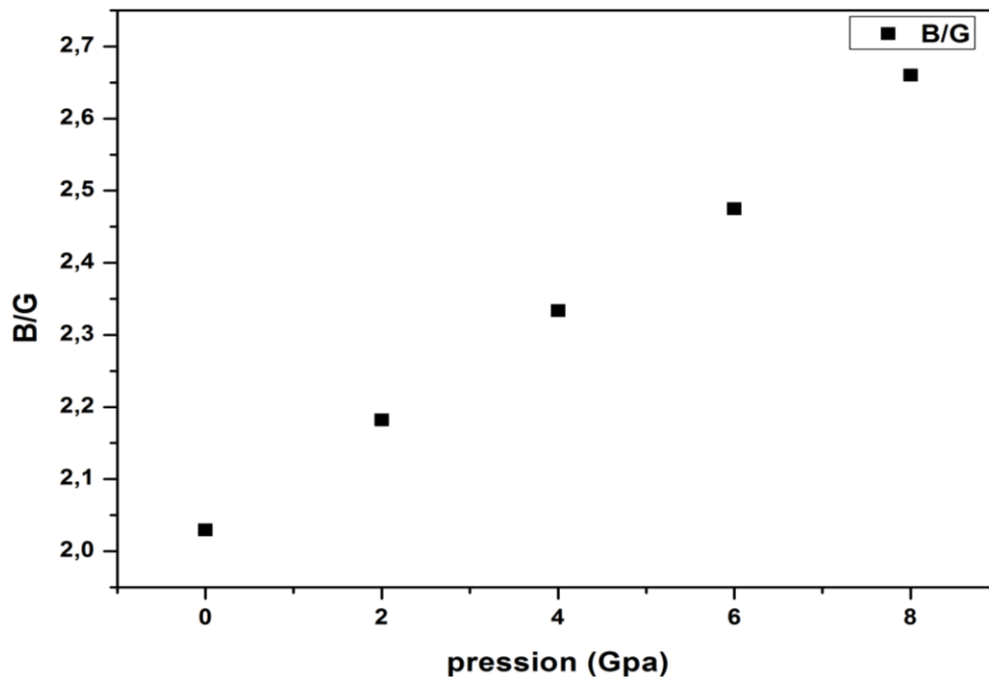


Figure. III. 13 Variation du rapport B/G des modules d'élasticité avec la pression pour SrWO_4 . Les résultats sont obtenus avec la GGA.

III.4.3.1. L'effet de pression de Critère de stabilité de la phase scheelite de la structure SrWO_4 :

La stabilité mécanique de la structure tétragonale Scheelite sous l'effet de la pression nécessite que les constants élastiques indépendants réalisent les conditions de stabilité générales suivantes :

$$M1 = C_{11} - P > 0 ; \quad M2 = C_{11} - P - |C_{12} + P| > 0 ;$$

$$M3 = (C_{33} - P)(C_{11} + C_{12}) - 2(C_{13} + P)^2 > 0 ; \quad M4 = C_{44} - P > 0 ;$$

$$M5 = C_{66} - P > 0 ; \quad M6 = (C_{66} - P)(C_{11} - C_{12} - 2P) - 2(C_{16})^2 > 0.$$

$M1, M2, M3, M4, M5, M6$ sont les critères de Born de stabilité mécanique et p est la pression appliquée.

La structure tétragonale scheelite pour le composé SrWO_4 obéit aux conditions de stabilité mécanique $M1, M2, M3, M4, M5$ et $M6$ au cours de la gamme de pression considérée (0 GPa – 8 GPa) montrant ainsi sa stabilité mécanique. Il apparaît que les critères $M2$ et $M6$ présente un intérêt particulier comparé aux autres critères à cause de leur décroissance en valeur lors de l'augmentation de la pression appliquée. Par conséquent, il est possible qu'à des pressions plus élevées ($P > 8$ GPa), $M2$ et $M6$ peuvent devenir négatif ce qui indique

ainsi une possibilité d'instabilité mécanique pour ce système à haute pression. Cette prédiction est justifié par les résultats de l'expérimentale qui donne une nouvelle structure dite structure fergusonite ($12/a ; z=4$)[23].

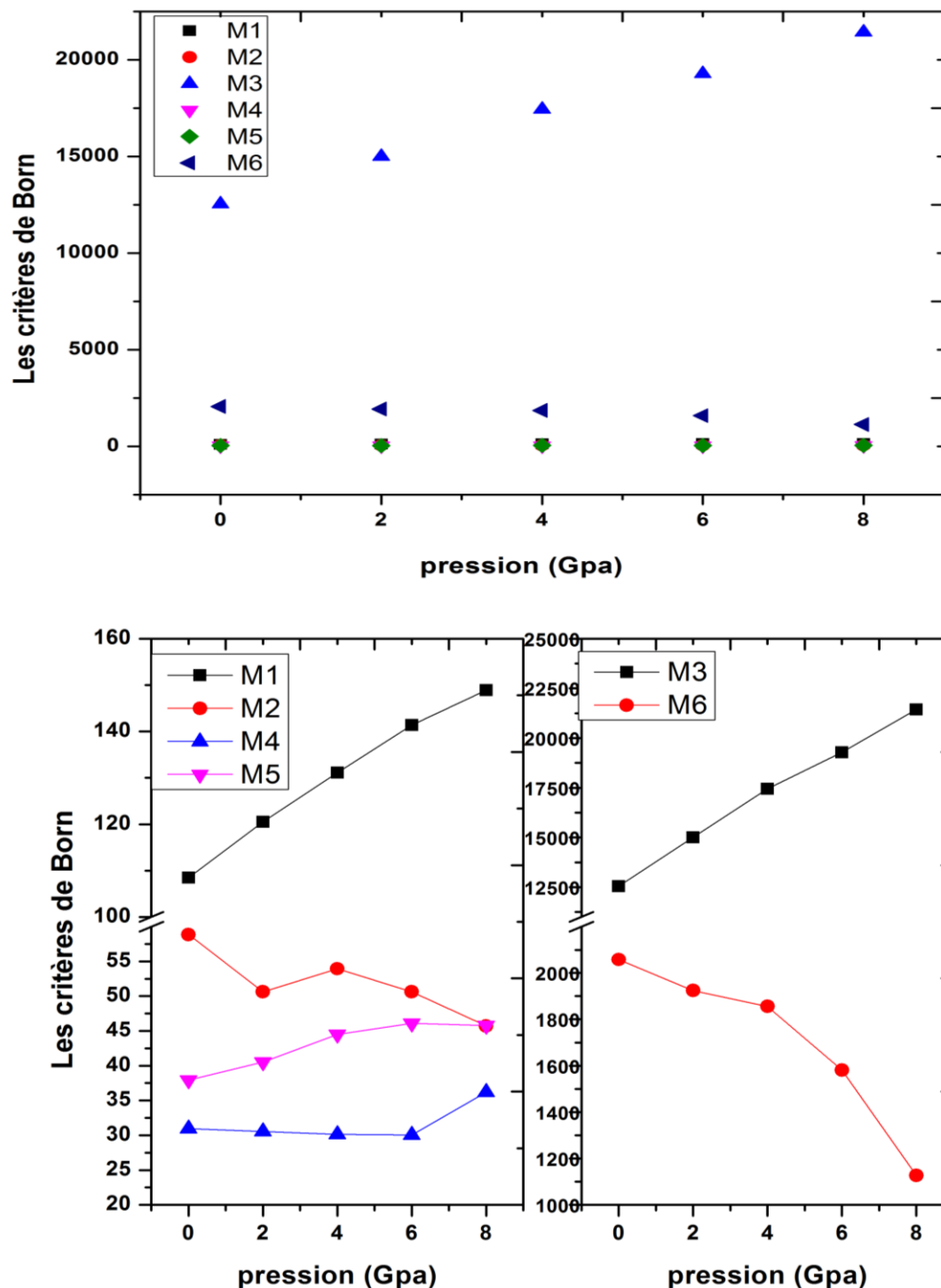


Figure. III. 14. Evolution des conditions de stabilité mécanique en fonction de la pression pour la structure SrWO₄ dans sa phase scheelite

III.4.4. comportement des propriétés électroniques du SrWO₄ sous l'effet de pression :

Les Figure III.15 et III.16 illustre les bandes d'énergie et les densités d'état du composé SrWO₄ calculé à 8 GPa. Les bandes d'énergie à cette pression montre que le gap reste direct ($\Gamma - \Gamma$), aucune changement remarquable a été observé concernant la structure des TDOS et PDOS pour ce matériau.

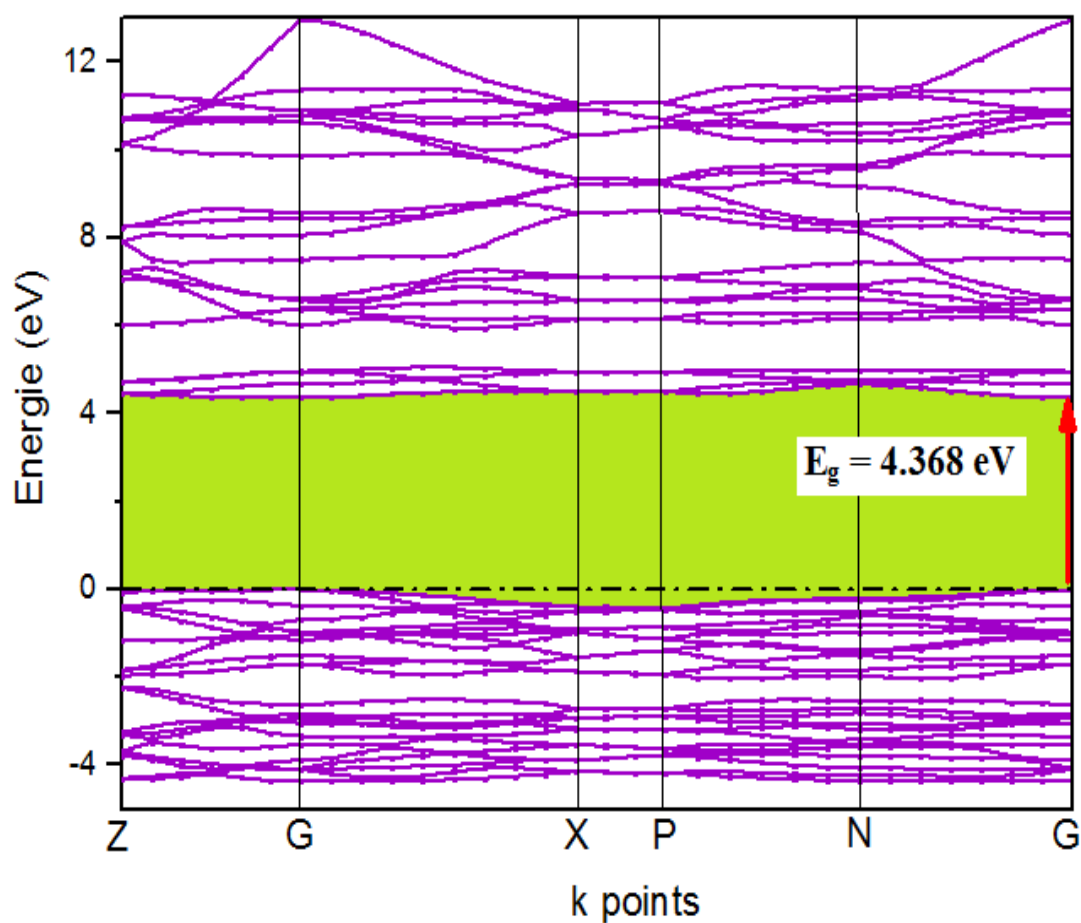


Figure III.15. Structure de bande de SrWO₄ à 8 GPa

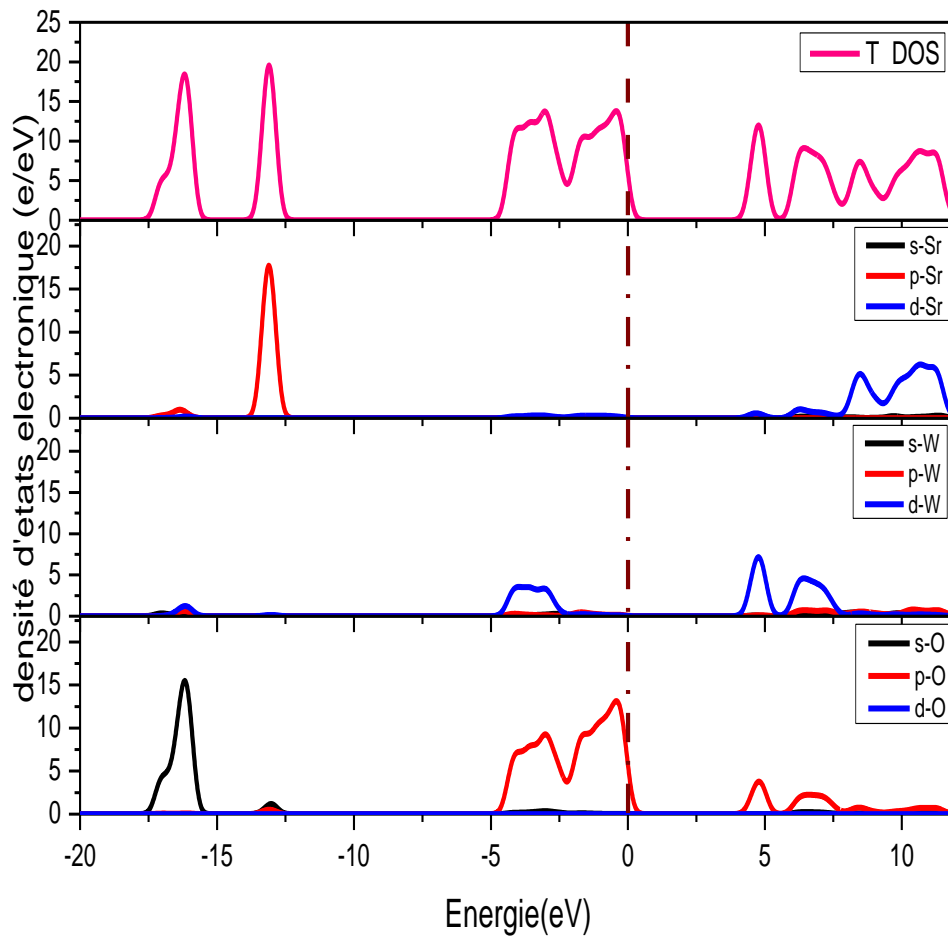


Figure III.16 .Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour SrWO₄ calculées à 8GPa.

La figure III.17 schématise le tracé de la dépendance de la pression des valeurs de l'énergie du gap E_g du composé SrWO₄. La ligne continue, avec couleur rouge, qui apparaît sur la figure est le résultat du lissage par une équation linéaire de la valeur du gap calculée à différentes pression $E_g(p) = \alpha + \beta p$: Les valeurs des coefficients de pression α et β extraites des lissages linéaire du digramme du gap d'énergie directe $\Gamma-\Gamma$, du composé étudié dans ce mémoire, sont respectivement 4.3904 et -0.0029. La courbe montre que la valeur du gap diminue linéairement avec la pression, néanmoins cette diminution est négligeable. Selon la valeur de β qui présente la pente de cette courbe la variation est de l'ordre de milli électron Volt. La stabilité de la valeur du gap sous l'effet de pression est due à l'origine de gap qui vient de la participation des états des atomes de

tungstène et des atomes d'oxygène, qui forme une liaison forte entre eux (voir section III.4.2).

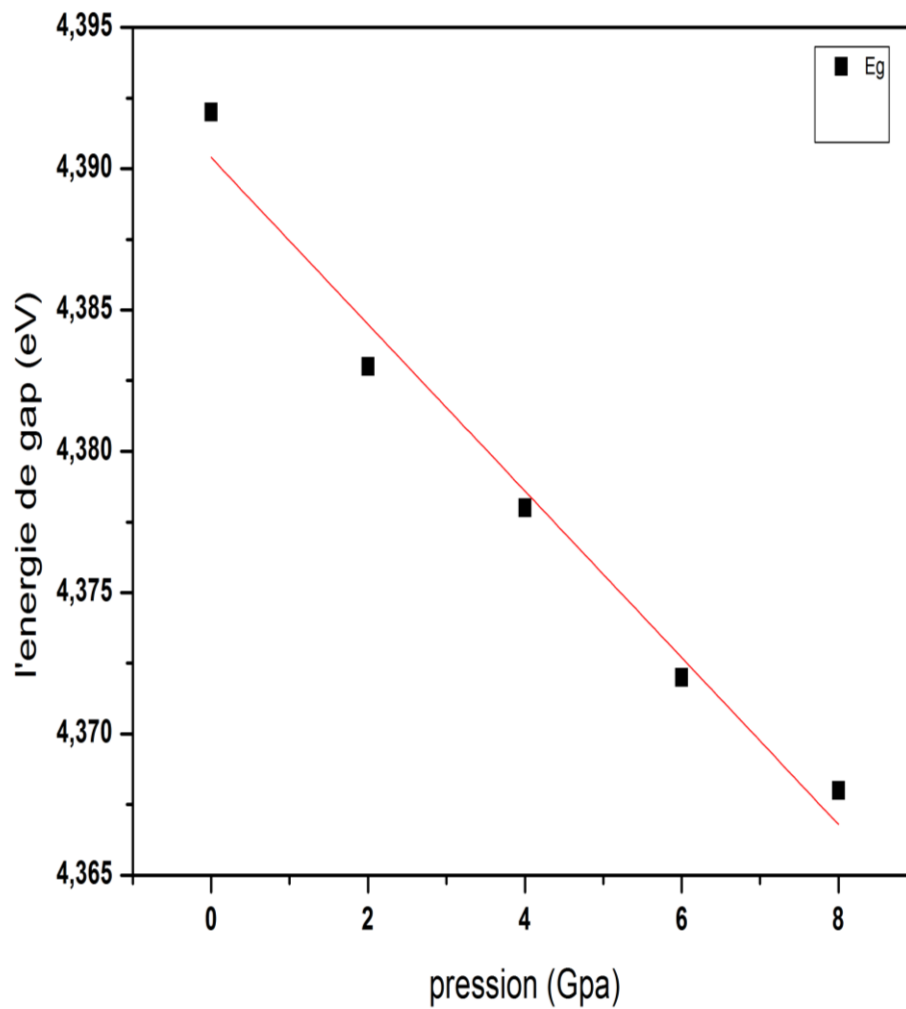


Figure. III. 17 Evolution de l'énergie du gap E_g en fonction de la pression.

References III :

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136, 86 (1964)
- [2] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1113 (1965).
- [3] M. Segall, P. Linda, M. Probert, C. Picart, P. Hasnip, S. Clark, M. Payne, J. Phys. Condens. Matter 14 2717 (2002)
- [4] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. 64, 1045 (1992).
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," Phys. Rev. Lett., 77 3865-3868 1996.
- [6] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
- [7] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).
- [8] S. Dennler, Structure et magnétisme de systèmes mixtes 3d/4d et 3d/5d : une étude ab initio des alliages macroscopiques aux nanoparticules, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, France, 2004.
- [9] E. Gürmen, E. Daniels, and J. King, "Crystal structure refinement of SrMoO₄, SrWO₄, CaMoO₄, and BaWO₄ by neutron diffraction," 1971.
- [10] D. Errandonea and F. J. Manjón, "Pressure effects on the structural and electronic properties of ABX₄ scintillating crystals," Progress in Materials Science, vol. 53, pp. 711-773, 2008.
- [11] D. Errandonea, J. Pellicer-Porres, F. Manjón, A. Segura, C. Ferrer-Roca, R. Kumar, O. Tschauer, P. Rodríguez-Hernández, J. López-Solano, and S. Radescu, "High-pressure structural study of the scheelite tungstates CaWO₄ and SrWO₄," Physical Review B, vol. 72, p. 174106, 2005.
- [12] A. Benmakhlouf and A. Bentabet, "First Principles Study of Structural and Elastic Properties of BaWO₄ Scheelite Phase Structure under Pressure," elastic, vol. 4, p. 5.00.
- [13] H. Khelifa, "Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XNca₃," Doctorat, Setif, 2013.
- [14] M. Born, "On the stability of crystal lattices. I," in Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1940, pp. 160-172.
- [15] M. Born and K. Huang, "Dynamical Theory of Crystal Lattices, édité par Clarendon," ed: Oxford, 1956.
- [16] W. Voigt, "Lehrbuch der Kristallphysik (Teubner, Leipzig, 1928)," There is no corresponding record for this reference, 1908.

- [17] A. Reuss, "Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle," *Z. Ang. Math. Mech.*, vol. 9, pp. 49-58, 1929.
- [18] R. Hill, "The elastic behaviour of a crystalline aggregate," *Proceedings of the Physical Society. Section A*, vol. 65, p. 349, 1952.
- [19] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnádi, C. Höglund, I. A. Abrikosov, and L. Hultman, "Elastic properties and electrostructural correlations in ternary scandium-based cubic inverse perovskites: A first-principles study," *Physical Review B*, vol. 79, p. 125122, 2009.
- [20] J. Haines, J. Leger, and G. Bocquillon, "Synthesis and design of superhard materials," *Annual review of materials research*, vol. 31, pp. 1-23, 2001.
- [21] A. Benmakhlouf, A. Bentabet, A. Bouhemadou, S. Maabed, R. Khenata, and S. Bin-Omran, "Structural, elastic, electronic and optical properties of $KAlQ_2$ (Q= Se, Te): A DFT study," *Solid State Sciences*, vol. 48, pp. 72-81, 2015.
- [22] R. Lacomba-Perales, D. Errandonea, A. Segura, J. Ruiz-Fuertes, P. Rodríguez-Hernández, S. Radescu, J. López-Solano, A. Mujica, and A. Muñoz, "A combined high-pressure experimental and theoretical study of the electronic band-structure of scheelite-type AWO_4 (A= Ca, Sr, Ba, Pb) compounds," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, p. 043703, 2011.
- [23] A. Grzechnik, W. Crichton, and M. Hanfland, "SrWO₄ at high pressures," *physica status solidi (b)*, vol. 242, pp. 2795-2802, 2005.
- [24] P. Rodríguez-Hernández, J. López-Solano, S. Radescu, A. Mujica, A. Muñoz, D. Errandonea, J. Pellicer-Porres, A. Segura, C. Ferrer-Roca, and F. Manjón, "Theoretical and experimental study of CaWO₄ and SrWO₄ under pressure," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 67, pp. 212006, 2171-64

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé ternaire SrWO_4 dans la phase appelée scheelite sous l'effet de pression hydrostatique. Les calculs ont été effectués par la méthode ab-initio dite des ondes planes (*PP-PW*) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*).

Les résultats structuraux tels que les paramètres de maille et le volume sont en bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature, cela confirme la validité de la méthode utilisé dans ces calculs.

➤ L'étude des structures de bandes électroniques nous a permis de conclure que le matériau étudié est un semi-conducteur à large gap direct. La valeur calculée de gaps de ce composé en utilisant la (*GGA-PW91*) concorde bien avec les données expérimentales est théoriques présent dans la littérature.

➤ Les propriétés élastiques du SrWO_4 ont été examinées en phase tétragonale scheelite. Notre étude a montré que ce système est caractérisé par une forte anisotropie élastique qui diminue dans les plans (YZ) et (XZ). En analysant les critères de stabilité mécanique de Pugh on a conclu que le système est stable mécaniquement. Selon le rapport B/G, le SrWO_4 peut être classé comme un matériau ductile.

➤ L'étude de l'effet de pression sur les propriétés structurales du matériau étudié montre que les paramètre du réseau a, c, et le volume V diminuent avec la pression suivant une fonction polynomiale quadratique. La variation de la distance interatomique entre proche voisin W-O est négligeable par rapport à celle de Sr-O, cela s'explique par la rigidité de la liaison W-O.

➤ L'analyse des bandes d'énergie et les densités d'états de SrWO_4 calculée à différentes valeurs de pression montrent que l'influence de la pression sur les propriétés électroniques de ce composé est négligeable. Une variation de quelque milli électrons Volt a été observée dans la valeur du gap. Cette petite variation s'explique par la rigidité de la liaison entre les atomes W et O qui forme l'origine de ce gap.

➤ L'étude de l'effet de la pression sur les propriétés mécaniques a montré la stabilité mécanique de la structure SrWO_4 en phase scheelite dans l'intervalle de pression considérée [0, 8 GPa].

Cette étude nous a permis d'avoir une idée globale sur le comportement des propriétés physique étudiées sous l'effet de pression. Alors en raison de l'absence de données

Conclusion générale

expérimentales concernant les constantes élastiques et leurs comportements sous pression ce travail sera certainement une contribution importante à la littérature.

الملخص:

باستعمال برنامج (CASTEP) الذي يستخدم طريقة شبه الكمون والتي تركز على نظرية الكثافة الدالية (DFT) قمنا بحساب الخصائص البنيوية والالكترونية و الميكانيكية (المرونية) للمركب الثلاثي $SrWO_4$ في المرحلة scheelite تحت تأثير الضغط باستخدام تقريب التدرج المعمم GGA-PW91 وتتفق النتائج مع النتائج التجريبية المتاحة.

الكلمات المفتاحية : الخصائص البنيوية والالكترونية, الميكانيكية (المرونية), الضغط, DFT, ab initio, scheelite, $SrWO_4$

Abstract:

Using the program (CASTEP) which uses a method of pseudo-potential, which is based on density functional theory (DFT) calculate the structural, electronic and elastic properties of the ternary compound $SrWO_4$ in scheelite Phase under the effect of pressure using the GGA-PW91 approximation. The obtained results are in good agreement with the available experimental data.

Keywords: ab initio calculation, DFT, Scheelite, $SrWO_4$, properties structural, electronic, elastic, pressure.

Résumé:

. En utilisant le programme (CASTEP) qui utilise la méthode de pseudo-potentiel, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous calculons les propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé ternaire $SrWO_4$ dans la phase scheelite sous l'effet de pression ont utilisant l'approximation GGA-PW91. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles.

Mots clés : calcul ab initio, DFT, scheelite, $SrWO_4$, propriétés structurales, électroniques et élastiques, pression