



كلية العلوم

Faculté des Sciences

Département: Sciences de la Matière

Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : Couche mince

Présenté par:

SAIHI Basma

THEME

Effet de pression sur les propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé CaWO_4 en phase scheelite

Soutenance publique devant le Jury compose de :

Mr. LEFKAIER Ibn Khaldoun	Professeur	Président
Mr. MAABED Said	Maître –assistant A	Examineur
Mr. ARAR Rabie	Maître –assistant A	Examineur
Mr. BENMAKHLOUF Abdenour	Maître –assistant A	Encadreur
Mr. BENGHIA Ali	Doctorant	Co-Encadreur

Dédicace

Je dédie ce travail :

A ma mère et mon père.

A ma chère sœur Nour El Imane.

Mes frère Bou Bakar et Youcef et Toufik,

Mon amie D.Fatima zahra et mes Tantes.

Basma



Remerciements

*Tout d'abord, je remercie **ALLAH** le tout-puissant, qui m'a donné la force, le courage et la patience pour terminer ce travail.*

*Je tiens avant tout à remercier mon encadrant mon directeur de thèse, Monsieur **BENMAKHLOUF Abdenour**, de m'avoir proposée ce sujet, pour sa disponibilité, sa patience, son suivi et son soutien constant tout au long de ce travail. Je tiens à lui exprimer ma plus vive reconnaissance.*

*Je remercie vivement Monsieur **BEN GHIA Ali**, qui m'a fait l'honneur d'être co-directeur de ce mémoire. Je lui exprime ma reconnaissance et ma gratitude pour la clarté de ses explications.*

*J'exprime mes remerciements à **Mr.MAABED Said**, maître assistance à l'université de Laghouat pour l'aide précieuse dans la réussite de ce travail.*

*Je tiens aussi à remercier l'ensemble des membres du jury. J'adresse toute ma reconnaissance à **Mr.LEFKAIER Ibn Khaldoun** Professeur à l'Université de Laghouat, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.*

*Je tiens à remercier vivement **Mr. MAABED Said**, Maitre-assistant A, et **Mr. ARAR Rabie** Maitre-assistant A, pour avoir accepté d'être examinateurs de ce travail.*

Mes plus sincères remerciements mes enseignants du Département des Sciences de la matière.

*Enfin, un grand merci à ma mère et mes parents et toute ma famille et tous mes collègues et amis **D.Fatima, M.Nadjat, M. Zineb** pour leur encouragement constant et le soutien morale qu'ils m'ont assurés depuis le début de ce travail.*

Liste des symboles

<p>\widehat{H} : Hamiltonien du système (électrons-noyaux)</p> <p>E : Energie totale propre du système.</p> <p>Ψ : Fonction d'onde du système</p> <p>\widehat{T}_N : Energie cinétique totale des noyaux</p> <p>\widehat{T}_e : Energie cinétique totale des électrons</p> <p>\widehat{V}_{e-e} : Energie potentielle de l'interaction entre les électrons</p> <p>\widehat{V}_{N-N} : Energie potentielle de l'interaction entre les noyaux.</p> <p>\widehat{V}_{N-e} : Energie potentielle de l'interaction noyaux-électrons</p> <p>\hbar : Constante de Planck réduite (appelée aussi Constante de Dirac)</p> <p>M_e : Masse de l'électron</p> <p>M_N : Masse de noyaux</p> <p>H_i: Hamiltonien d'un électron.</p> <p>U_i: L'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k).</p> <p>$V_i(r)$: champ effectif de Hartree.</p> <p>ϵ_i : Energie d'un électron i.</p> <p>$V(\mathbf{r})$: Le potentiel moyen du cristal .</p> <p>ρ_0 :La densité de l'état fondamental.</p> <p>$F[\rho(\mathbf{r})]$: Fonctionnelle universelle Hohenberg et kohn.</p> <p>PP :Pseudo-potentiels</p> <p>PW : Onde planes</p>	<p>V_{xc}: potentiel d'échange et correlation(XC) .</p> <p>V_H: Potentiel de Hartree.</p> <p>T_0 :Energie cinétique du système sans interaction.</p> <p>$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$: Energie d'échange et de correlation, LDA par electron .</p> <p>$E_{xc}^{GGA}[\rho]$: Energie d'échange et de correlation, GGA</p> <p>Ψ_i : Fonction d'onde mono-électronique pour le i^{ème} électron</p> <p>Ψ_N : Fonction d'onde nucléaire</p> <p>Ψ_e : la fonction d'onde électronique</p> <p>$\widehat{V}_{eff}(\vec{r})$: Potentiel effectif</p> <p>[C]: Matrice des constantes élastique</p> <p>G : Module de cisaillement</p> <p>G_V : Module de cisaillement de Voigt</p> <p>G_R : Module de cisaillement de Reuss</p> <p>E_g : Gap d'énergie</p> <p>ν : Coefficient de Poisson</p> <p>E : Module de Young</p> <p>B : Module de rigidité</p> <p>B' : Dérivé du module de rigidité</p> <p>E_{tot} : Energie totale</p> <p>N_{kpt} : Nombre de points k</p>
--	--

Liste des tableaux

Tableau I-1: Les systèmes cristallins et les 14 Réseaux de Bravais.....	06
Tableau III-1: Les valeurs des paramètres de maille optimisés pour le CaWO ₄ pression 0 GPa. Cal. (résultats de calcul). Exp. (expérience).....	40
Tableau III-2: Les positions atomiques optimisées du composé CaWO ₄ à pression nulle.....	40
Tableau III-3: Les valeurs expérimentales et calculés de E _g	42
Tableau III-4: Les modules d'élasticité C _{ij} en 0 GPa.....	45
Tableau III-5: Le module de compressibilité (B, on GPa), le module de cisaillement (G, on GPa) et le rapport B/G et le module de Yong et le coefficient de poison du composé CaWO ₄ calculé avec la PW91 à pression zéro. V, R et H désignent les méthodes de Voit, Reus et Hill, respectivement.....	47
Tableau III-6: Coefficients linéaires et quadratique pour les paramètre de maille en fonction de la pression.....	49
Tableau III-7: Les paramètres de maille de CaWO ₄ sous pression de 0-8 GPa et les paramètres expérimentaux.....	51
Tableau III-8: Les coefficients de l'équation de variation E _{gap} en fonction de pression..	53
Tableau III-9: Les coefficients de l'équation de variation C _{ij} en fonction de pression...	55
Tableau III-10: Les coefficients de l'équation de variation B en fonction de pression P..	58

Liste des figures

Chapitre I

Figure I-1: Cristal CaWO_4	04
Figure I-2: Diagramme de phase Ca-W- O_2 le mélange des oxyde binaire et l'énergie de Formation de structure CaWO_4	05
Figure I-3: Cristaux de quartz.....	06
Figure I-4: Structure cristalline du quartz.....	06
Figure I-5: Réseau tétragonal primitif.....	07
Figure I-6: Réseau tétragonal centré.....	07
Figure I-7: structure cristalline des compés ABO_4	07
Figure I-8.a: Représentation des bandes d'énergie.....	08
Figure I-8.b: Représentation des bandes d'énergie pour un semiconducteur (Ge) et un conducteur (Cu) tracées par le code CASTEP.....	09
Figure I-9: Structure de bande de PbWO_4	09
Figure I-10: Structure de bande d'énergie du : A -gap indirect et B -gap direct.....	10
Figure I-11: Variation de l'énergie interne E et de la force F d'un système de deux atomes en fonction de la distance inter-atomique.....	11
Figure I-12: Les composantes du tenseur des contraintes.....	13

Chapitre II

Figure II-1: Diagramme de résolution des équations de Kohn Sham.....	29
Figure II-2: convergence d'Ecut.....	31

Chapitre III

Figure III-1: Convergence de L'énergie totale de CaWO_4 en fonction l'énergie de coupure (Ecut).....	37
Figure III-2: Convergence de L'énergie totale de CaWO_4 en fonction de point K (Nkpt).....	37
Figure III-3: La maille conventionnelle de la structure tétragonale scheelite du composé CaWO_4	39
Figure III-4: La première zone de Brillouin d'un réseau tétragonal du composé CaWO_4	41
Figure III-5: Structure de bande du CaWO_4	42
Figure III-6: Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour CaWO_4	44

Liste des figures

Figure III-7 : Représentation 3D de la dépendance directionnelle du module de Young avec une projection sur des plans choisis pour la structure CaWO_4	48
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 CaWO_4 dans sa phase scheelite calculer avec l'approche GGA.....	50
Figure III-9: Variation de la proportion a/a_0 et c/c_0 et V/V_0 avec la pression pour la structure CaWO_4 dans sa phase scheelite calculer avec l'approche GGA.....	50
Figure III-10: (a) La distances de liaisons Ca-O et W-O, (b) le rapport de la variations des liaisons dans CaWO_4 dans phase Scheelite sous l'effet de pression.....	51
Figure III-11: la structure tétragonale sous pression. Les atomes W sont au centre tétraèdre entouré de 4 atomes O.....	52
Figure III-12: densité d'état total avec la pression pour CaWO_4	53
Figure III-13: Variation de l'énergie de gap CaWO_4 en fonction de la pression.....	54
Figure III-14: Variation des constantes élastiques C_{ij} avec la pression pour CaWO_4 . Les résultats sont obtenus avec la GGA.....	55
Figure III-15: La variation du module de compressibilité en fonction des distance interatomique de quelque SC IV, III-V et II-VI.....	56
Figure III-16: Evolution des conditions de stabilité mécanique en fonction de la pression pour la structure CaWO_4 dans sa phase scheelite.....	57
Figure III-17: Variation des Modules d'élasticité isotropes (B et G) avec la pression pour CaWO_4 , calculés par la GGA.....	58
Figure III-18: Variation des Module de B/G , en fonction de la pression, pour CaWO_4 . Les résultats sont obtenus avec la GGA.....	59

Sommaire

Introduction générale.....	01
Chapitre I Généralités sur les propriétés physiques	
I.1. Introduction	03
I.2. Les Semi-conducteurs ternaires de type ABO_4 ($A=II_A$, $B=VI_B$).....	03
I.3. Propriété physique des matériaux.....	05
I.3.1. Propriétés structurales.....	05
I.3.1.1. Réseaux de Bravais.....	06
I.3.1.2. Structure cristalline tétragonale ABO_4 en phase scheelite	06
I.3.2. Propriétés électroniques.....	08
I.3.2.1. Introduction	08
I.3.2.2. Type de semi-conducteur.....	08
I.3.2.3. Structure de bande d'énergie électronique.....	09
I.3.2.4. Gap direct – Gap indirect.....	10
I.3.3. Propriétés élastiques.....	10
I.3.3.1. Introduction	10
I.3.3.2. Elasticité cristalline	11
I.3.3.3. Le tenseur de déformation	11
I.3.3.4. Le tenseur des contraintes	12
I.3.3.5. Relation contrainte-déformation.....	13
I.3.3.6. Les modules de rigidité	14
I.3.3.7. Formule des modules d'élasticité.....	15
I.3.3.8. Stabilité mécanique.....	16
I.4. Conclusion	17
Références I.....	18
Chapitre II La méthode ab-Initio (DFT)	
II.1. Introduction.....	21
II.2. Equation de Schrödinger	21
II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer	22
II.2.2. Approximation de Hartree-Fock.....	23
II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	24
II.3.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	25

Sommaire

II.3.2.Les équation de Kohn-Sham	25
II.4. Fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	26
II.4.1.Approximation de la densité local (LDA)	27
II.4.2.Approximation du gradient généralisé (GGA)	27
II.5.résolution des équations de Kohn-Sham	28
II.6. Méthode de calcul.....	30
II.6.1.Chois d'une méthode de calcul DFT	30
II.6.2.Méthode de pseudo potentiel	30
II.6.3.Code de calcul CASTEP	31
II.6.4.Définition de quelques concepts introduit dans CASTEP	31
II.6.4.1. L'énergie de coupure.....	31
II.6.4.2. Grille uniforme de points-k	32
Références II.....	33

Chapitre III Résultats et discussions

III.1.Introduction	36
III.2.Méthode de calcul.....	36
III.3.Convergence en fonction de Ecut et Nkpt	36
III.4.Propriétés physiques du CaWO ₄ en phase scheelite à l'ambiante.....	38
III.4.1.Propriétés structurales	38
III.4.1.1.Détermination des paramètres de maille.....	39
III.4.2.Propriétés électroniques	40
III.4.2.1.Structure de bande	41
III.4.2.2. La densité d'état électronique (DOS)	42
III.4.3. Propriétés élastiques	44
III.4.3.1.Les constantes élastiques	44
III.4.3.2.Les modules d'élasticité	45
III.4.3.3. Propriété d'anisotropie élastique.....	47
III.5.Effet de pression sur les propriétés pyhsiques de la structure Scheelite CaWO ₄	49
III.5.1. Introduction	49
III.5.2. Effet de pression sur les propriétés structurals du CaWO ₄	49
III.5.3. Effet de pression sur les Propriétés électroniques du CaWO ₄	52
III.5.4. Effet de pression sur les propriétés élastiques du CaWO ₄	54

Sommaire

III.5.4.1. Introduction	54
III.5.4.2.Effet de la pression sur les constante élastique C_{ij}	54
III.5.4.3. Stabilité mécanique de CaWO_4 sous pression.....	56
III.5.4.4.Les modules d'élasticité sous pression	58
Références III	60
Conclusion	63

Introduction générale

La science des matériaux comporte un grand nombre de domaines importants dont celui, de matériaux composites et des semi-conducteurs. Elle constitue à ce titre un domaine très actif de la recherche et technologie modernes.

Dans le domaine des semi-conducteurs, ces dernières années ont été marquées par un effort soutenu dans la croissance et la maîtrise de nouveaux matériaux à fortes potentialités technologiques.

Les semi-conducteurs appartenant à la famille des éléments (IIA-VIB-VIA) sont des matériaux importants à la fois de point de vue théorique et technologique. et ont une longue histoire de l'application pratique .

Le but de ce travail l'étude de calculer les propriétés structurales (paramètre du réseau), élastiques (les constantes élastiques, module d'élasticités) et électroniques (structure de bande, densité d'états DOS) de composé CaWO_4 .

Ce travail a été effectuée par le code CASTEP (Cambridge serial total Energie Package). Ce programme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) il utilise une technique de couplage entre « PW » l'approche des ondes planes et les pseudo-potentiels « PP ».

Ce mémoire est divisée en 3 chapitres:

Dans le premier chapitre donne quelques généralités sur les propriétés physiques des semi-conducteurs CaWO_4 .

Dans le deuxième chapitre, nous représentons la théorie sur laquelle sont basés nos calculs structures électronique à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le troisième chapitre est consacré aux résultats et discussions de nos calculs .Au premier lieu, nous présentons la structure cristalline du matériau étudié et les détails du calcul. Ensuite, nous présentons nos résultats et leurs interprétations relatives aux propriétés structurales, électroniques, élastiques en phase scheelite à l'ambiante et l'effet de pression sur le composé CaWO_4 , et nous comparons nos résultats avec ceux D'autres travaux expérimentaux et théoriques disponibles .

Finalement, notre travail sera achevé par une conclusion générale.

Chapitre I

Généralités sur les propriétés physiques

I.1.Introduction

Les matériaux semi-conducteurs sont des éléments indispensables pour l'électronique et l'informatique modernes puisqu'ils permettent de contrôler à la fois la direction du courant et son intensité. La famille des semi-conducteurs est très vaste puisqu'elle va des éléments de la colonne du tableau périodique IV, aux structures de plusieurs colonnes tels que : les composés binaires comme la GaAs, ternaires comme le BaWO₄, quaternaires comme AlGaInP, et quinaires comme GaInNAsSb.[1]

Dans ce chapitre, nous allons rappeler quelques propriétés physiques des matériaux semi-conducteurs ternaires (II_A -VI_B -VI_A).

I.2.Les semi.conducteurs ternaires de type ABO₄ (A= II_A, B=VI_B)

Les semi-conducteurs ternaires sont des composés de 3 atomes et sont les semi-conducteurs composés d'éléments des colonnes II_A et VI_B et VI_A du tableau périodique, Le plus souvent sous la forme ABX. Ces composés sont en fait des matériaux technologiquement importants et ont une longue histoire de l'application pratique depuis CaWO₄ (la scheelite minérale utilisé pour la première fois par Thomas A. Edison en 1896 pour détecter les rayons X [2]).

En particulier, les composés AWO₄ de type scheelite possèdent des propriétés de luminescence très attractifs ; par exemple, ils émettent une fluorescence brillante bleu-blanc dans le rayonnement ultraviolet, un trait distinctif utilisé dans la prospection et l'exploitation minière. Parmi les autres applications, ces composés ont été utilisés au cours des dernières années comme scintillateurs à l'état solide, des matériaux hôte pour les lasers [3]. Les composés AWO₄ ont plusieurs avantages par rapport à d'autres matériaux scintillateurs en raison de grand coefficient d'absorption des x-ray, on trouve aussi ces matériaux dans des applications médicales [4]. En plus de cela, des études récentes sur des types de structures ABO₄ dite scheelite ont démontré que ces cristaux présentent de bonnes perspectives comme catalyseurs hétérogènes [5], des conducteurs d'ions d'oxyde, et des matériaux possibles pour

remplacer l'électrodes négatives du graphite, actuellement utilisé dans les batteries lithium-ion. Une quantité importante de travaux de recherche sur le comportement à haute pression de composés ABX_4 a été réalisée dans le dernière années pour comprendre les principales propriétés physiques de ces matériaux [6].

Parmi les structures scheelite ABO_4 et en particulier, les tungstates de calcium ($CaWO_4$) est un matériau bien connu avec des propriétés de luminescence attrayantes qui a été le premier matériau utilisé pour l'enregistrement des rayons X dès la fin du 9 ème siècle [7]. L'utilisation du $CaWO_4$ dans les recherches cryogéniques de la matière noire a créé un besoin de connaître les caractéristiques physiques fondamentales de ce matériau sur une large plage de températures. Il existe un héritage important de travaux de recherche sur le tungstate de calcium; par exemple, l'étude de structure cristalline [8], les investigation sur les propriétés thermiques[9], étude des propriétés électroniques et élastiques[10], la dispersion des phonon[11], analyse du spectres IR et Raman, des études de scintillation et les propriétés luminescence [12]. Il est évident que ces études constituent une base solide pour notre compréhension des principales propriétés physiques du matériau d'intérêt.



Figure I-1 : cristal $CaWO_4$ [13].

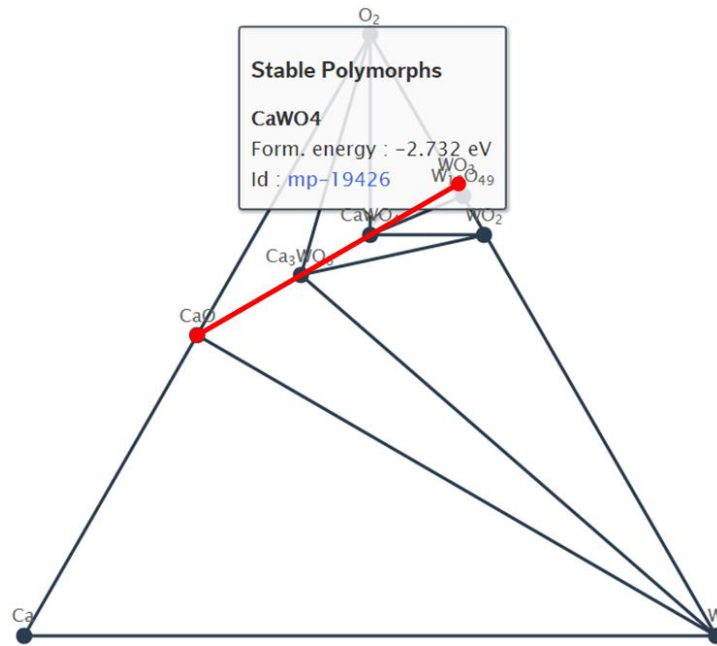


Figure I-2 : Diagramme de phase Ca-W-O₂ le mélange des oxyde binaire et l'énergie de Formation de structure CaWO₄.

Le mélange de deux matériaux binaire pour la réaction chimique de CaWO₄ est WO₃ et le CaO C.-à-d. la réaction chimique est : $\text{CaO} + \text{WO}_3 = \text{CaWO}_4$ avec un énergie de formation de -2.732 eV la réaction et l'énergie de formation dans figure I-2 diagramme de [site : materialsproject.org]

I.3. Propriété physique des matériaux

I.3.1. Propriétés structurales

Les matériaux semi-conducteurs sont exclusivement des solides cristallins. Leurs propriétés électroniques, optiques, mécaniques et thermiques sont donc liées à la géométrie particulière qui représente l'arrangement des atomes au sein du matériau [14].

Par définition, un cristal est un corps solide (minéral naturel homogène) de forme polyédrique, plus ou moins brillant, à structure régulière et formé d'un assemblage ordonné d'un grand nombre d'atomes de molécules ou d'ions. Selon leurs symétrie les cristaux se répartissent en sept réseaux nomes réseaux de Bravais.



Figure I-3 : Cristaux de quartz .

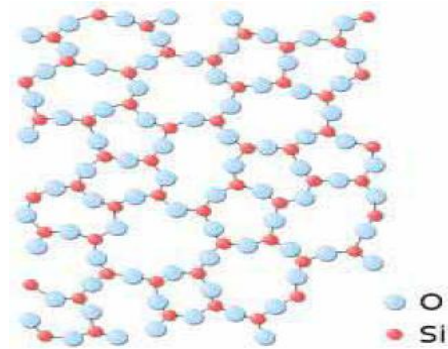


Figure I-4 : Structure cristalline du quartz.

I.3.1.1. Réseaux de Bravais

En 1845[15], Auguste Bravais définit les 14 réseaux de Bravais à partir des différentes combinaisons des éléments de symétrie cristalline. Il montra que les cristaux peuvent se répartir en 7 types de mailles (7 systèmes cristallins) et 14 types de réseaux. Ceci implique de définir la façon de dénommer les axes et angles caractéristiques d'un réseau cristallin ainsi que la nomenclature relative aux principaux types de réseaux. A partir de ces considérations, Bravais proposé le tableau suivant :

Tableaux I-1 : Les systèmes cristallins et 14 Réseaux de Bravais.

System	Distances	Angles	Réseaux de Bravais
Triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	P
Monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	P, C
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, F, I, A (B ou C)
Tétragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
Cubique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, F, I
Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$	P
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P

I.3.1.2. Structure cristalline tétragonale ABO_4 en phase scheelite

Les composés ternaires AWO_4 dans la phase scheelite possèdent une structure tétragonale. Ce système est caractérisé par la relation entre paramètres de maille : $a = b \neq c$ Et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Il existe deux réseaux de Bravais primitif et centré (Voir figure I.5 et I.6).

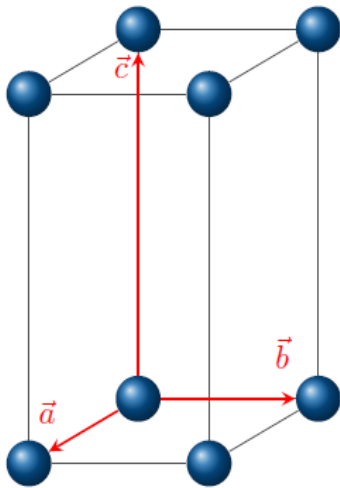


Figure I-5 : Réseau tétragonale primitif.

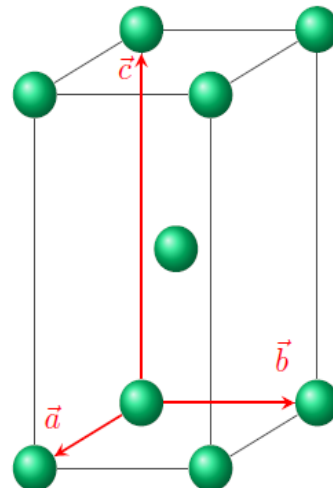
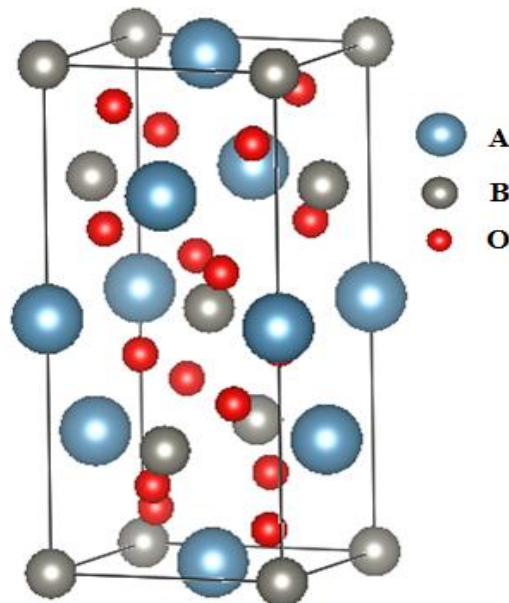


Figure I-6 : Réseau tétragonale centré.

A l'ambiante, la plupart des matériaux ABO_4 se cristallisent dans la structure tétragonale de la phase scheelite qui est caractérisée par le groupe d'espace $I4_1/a$ répertorié sous le N ° 88 dans les Tables Internationales de cristallographie, avec un nombre d'unités de la formule par cellule, $Z = 4$ [16]. La figure I.7 illustre la maille conventionnelle de la structure $CaWO_4$ en phase scheelite.

Figure I-7 : structure cristalline des composés ABO_4 .

I.3.2. Propriétés électroniques

I.3.2.1. Introduction

La recherche sur les matériaux semi-conducteurs a commencée au début du 19^{ème} siècle. Au fil des années de nombreux semi-conducteurs ont été étudiés. Parmi les plus célèbres, nous trouvons le silicium Si et le germanium Ge de la colonne IV du tableau périodique. Ces deux semi-conducteurs sont composés d'atomes identiques, mais d'autres, comme l'arséniure de gallium GaAs (III-V) sont composés d'atome d'éléments différents : Ga (III) et As (V). La composition de semi-conducteurs permet d'accéder à des propriétés électriques et optiques que n'ont pas les semi-conducteurs purs. Avant l'invention du transistor bipolaire en 1947, les semi-conducteurs sont présents dans seulement deux dispositifs électroniques que sont les photodiodes et les redresseurs. Dans les années 1950, le germanium est le plus utilisé. Cependant, il ne peut pas être employé dans les applications nécessitant une faible consommation de courant et/ou soumises à de hautes températures. Le silicium, d'un coût moins élevé et permettant des applications à faibles consommations, sera très utilisé dès 1960 [17].

I.3.2.2. Type de semi-conducteur

Les semi-conducteurs désignent les matériaux capables de relayer du courant électrique en ayant des propriétés physiques à mi-chemin entre le métal et l'isolant. La conductivité électrique est intermédiaire entre celle des conducteurs ($\sim 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et des isolants ($\sim 10^{-22} \text{ à } 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Cette conductivité varie sous l'effet de la température, l'éclairement et la présence d'impuretés (dopage, défauts du réseau).

Les matériaux solides peuvent être classés en trois groupes que sont les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs.

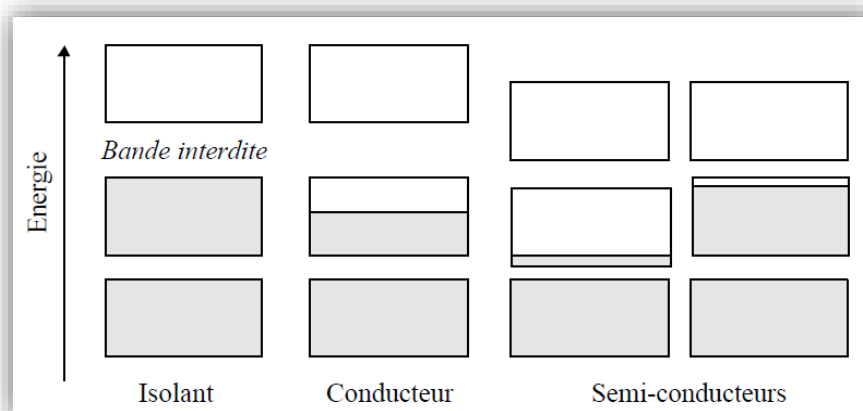


Figure I-8.a : Représentation des bandes d'énergie[18].

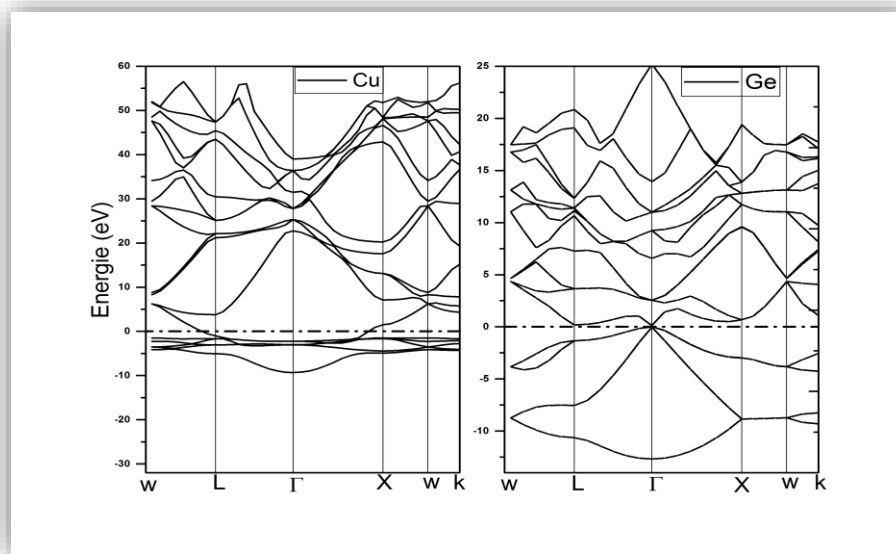


Figure I-8.b : Représentation des bandes d'énergie pour un semiconducteur(Ge) et un conducteur(Cu) tracées par le code CASTEP.

I.3.2.3. Structure de bande d'énergie électronique

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. 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 valence et bandes de conduction figure I-9 Ce sont la bande de valence la plus basse, la bande de conduction la plus haute, et la bande interdite qui les sépare qui déterminent principalement les propriétés de transport du semi-conducteur.

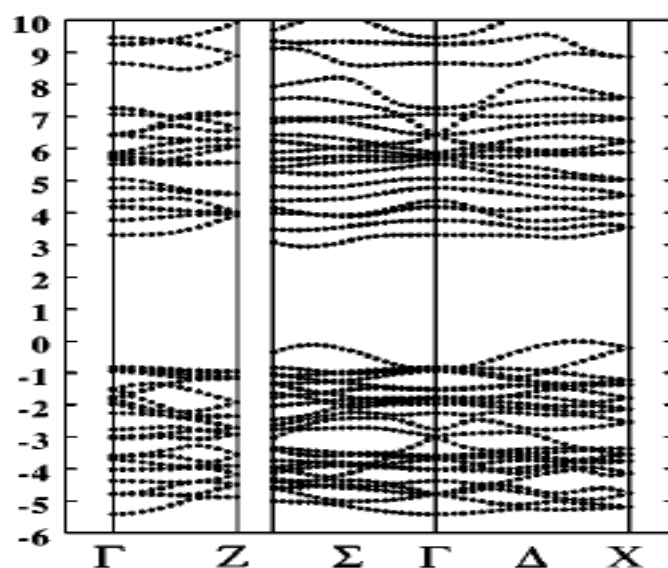


Figure I-9 : Structure de bande de PbOW₄ [19].

I.3.2.4. Gap direct – Gap indirect

Considérons le gap des différents semi-conducteurs. Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Les structures de bande représentées dans figure I-10 font apparaître deux cas fondamentaux de semi-conducteur. Les semi-conducteurs à gap indirect, dont lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des k et les semi-conducteurs à gap direct pour lesquels ces extrema sont situés au même point de l'espace des k (au centre de la zone de Brillouin, en $k=0$). Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Par contre ceux qui ont un gap indirect, leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective, donc ayant une faible mobilité[20].

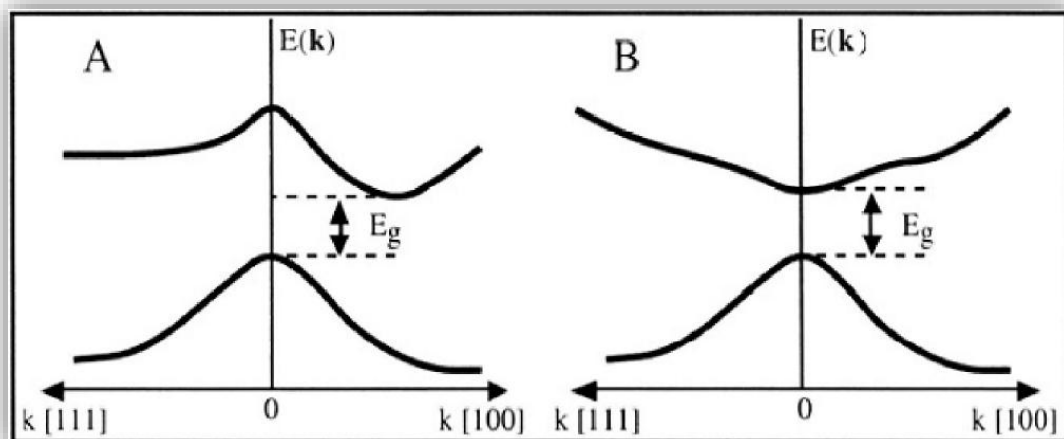


Figure I-10 : Structure de bande d'énergie du :A-gap indirect et B-gap direct [21].

I.3.3. Propriétés élastiques

I.3.3.1. Introduction

L'élasticité 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 de domaines : En génie civil, en construction mécanique qui emploie l'élasticité dans de nombreux problèmes dans l'analyse et la conception des éléments de machine. De telles applications incluent l'analyse des contraintes, des déformations de contact, l'analyse de contrainte thermique, la mécanique de rupture, et la fatigue généraux. En technologie aéronautique et aérospatiale

incluent la déformation, la rupture, et l'analyse de fatigue dans les aérostructures. La théorie d'élasticité exige des connaissances mathématiques afin d'établir un modèle mathématique du problème de déformation, puis comprendre les procédés de formulation et de solution. En 1678 et pour la première fois, Robert Hooke a proposé le concept de la relation élastique de force-déformation donc la relation entre déformations et contraintes cependant, la formulation principale de la théorie mathématique d'élasticité n'a pas été développée jusqu'au 19ème siècle où Navier (1821) a présenté ses investigations sur les équations générales de l'équilibre. Il 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. R Pendant les deux décennies après la deuxième guerre mondiale, la recherche d'élasticité a produit un grand nombre de solutions analytiques aux problèmes particuliers de la technologie. Les années 70 et les années 80 ont inclus le travail considérable sur des méthodes numériques utilisant la théorie des éléments finis. Récemment, l'élasticité a été employée dans la modélisation micromécanique des matériaux avec des défauts ou l'hétérogénéité internes [22].

I.3.3.2. Elasticité cristalline

L'origine microscopique de l'élasticité est la petite variation de la distance interatomique qui engendre une forte variation de l'énergie interne du système (Figure I-11) tel que[23] :

$$\sigma = \frac{\Delta E}{\Delta r} \quad (\text{I-1})$$

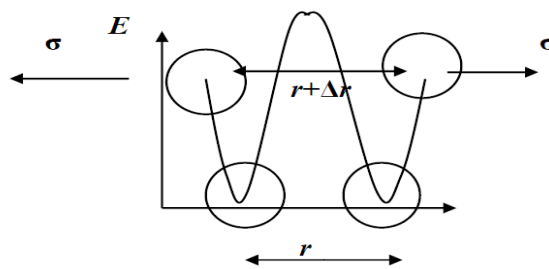


Figure I-11 : Variation de l'énergie interne E et de la force F d'un système de deux atomes en fonction de la distance inter-atomique.

I.3.3.3. Le tenseur de déformation

Sous l'action de forces extérieures, les corps solides se déforment [24]. Ils changent de forme et de volume. Les déformations d'un objet sont mesurées généralement à partir d'une position initiale, qui est la position au repos de l'objet pour laquelle aucune force n'est appliquée à l'objet. Les éléments du tenseur des déformations sont définis d'une façon générale par la relation suivante :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_i}{\partial X_j} + \frac{\partial U_j}{\partial X_i} \right) \quad (\text{I-2})$$

Avec ($X_1 = X, X_2 = Y, X_3 = Z$)

Le tenseur de déformation symétrique s'écrit :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{XX} & \varepsilon_{XY} & \varepsilon_{XZ} \\ \varepsilon_{XY} & \varepsilon_{YY} & \varepsilon_{YZ} \\ \varepsilon_{XZ} & \varepsilon_{YZ} & \varepsilon_{ZZ} \end{pmatrix} \quad (\text{I-3})$$

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 O_X, O_Y, O_Z . Les composantes de la déformation sont des rapports de longueurs et par conséquent ils n'ont donc pas de dimension.

L'allongement relatif $\frac{\delta l}{l}$ mesuré dans une direction quelconque indiquée par le vecteur unitaire $\vec{d} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ est donné par le calcul ci-dessous:

$$\frac{\delta l}{l(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) \begin{pmatrix} \varepsilon_{XX} & \varepsilon_{XY} & \varepsilon_{XZ} \\ \varepsilon_{XY} & \varepsilon_{YY} & \varepsilon_{YZ} \\ \varepsilon_{XZ} & \varepsilon_{YZ} & \varepsilon_{ZZ} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \end{pmatrix} \quad (\text{I-4})$$

I.3.3.4. 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.

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{I-5})$$

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-12 ci-dessous).

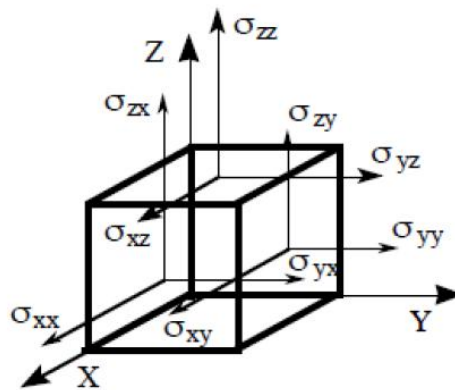


Figure I-12 : Les composantes du tenseur des contraintes.

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[23].

I.3.3.5. Relation contrainte-déformation

En élasticité on commence par définir deux tenseurs d'ordre 2 : le tenseur des contraintes σ_{ij} et le tenseur des déformations ε_{ij} qui sont tous les deux symétriques, c'est à dire que $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ et $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$.

En théorie de l'élasticité linéaire on postule qu'il existe une relation linéaire entre σ_{ij} et ε_{ij} donnée par (loi de Hooke généralisée) :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{I-6})$$

C_{ijkl} est un tenseur d'ordre 4 Le nombre de combinaisons possibles de quatre indices $ijkl$ est de $3^4 = 81$ éléments appelé tenseur de rigidité élastique. Ce tenseur définit les constantes élastiques du matériau.

Par raison de symétrie de σ_{ij} et de ε_{kl} et en appliquant la relation de Maxwell $C_{ijkl} = C_{klij}$, les éléments C_{ijkl} se réduisent à 21 éléments indépendants dans le cas le plus général. En outre, la symétrie du solide cristallin réduit notablement ce nombre[22] .

Les constantes C_{ijkl} sont notées par une nouvelle notation, à savoir $C_{\alpha\beta}$, telles que les indices ij ou kl

sont abrégés en remplaçant chaque paire d'indices initialement quadruplés par un seul indice

α ou β . Ainsi, les abréviations seront comme suit :

Notation tensorielle	xx	Yy	zz	yz	xz	xy
	11	22	33	23 ou 32	13 ou 31	12 ou 21
Notation matricielle	1	2	3	4	5	6

Et écrire :

$$C = \begin{pmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1131} & C_{1112} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2223} & C_{2231} & C_{2212} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & C_{3323} & C_{3331} & C_{3312} \\ C_{2311} & C_{2322} & C_{2333} & C_{2323} & C_{2331} & C_{2312} \\ C_{3211} & C_{3122} & C_{3133} & C_{3123} & C_{3131} & C_{3112} \\ C_{1211} & C_{1222} & C_{1233} & C_{1223} & C_{1231} & C_{1212} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{I-7})$$

On peut écrire l'équation ci-dessus (I-6) sous la forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{32} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{32} \\ \varepsilon_{12} \end{pmatrix} \quad (\text{I-8})$$

La symétrie du cristal diminue encore le nombre de paramètres indépendants. Par exemple, pour les matériaux de symétrie tétragonale, il n'y a que set trois éléments indépendants non nul. La matrice C s'écrit dans ce cas :

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & C_{16} \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ C_{16} - C_{16} & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{I-9})$$

I.3.3.6.les modules 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[25] :

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

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. Cependant, la dérivée suivant V n'est pas bien définie car on peut la faire selon des chemins différents.

I.3.3.7. Formule des modules d'élasticité

B permet de décrire la réponse d'un solide polycristallin à un changement de pression ou de volume. En effet, dans un solide polycristallin les différentes réponses sont moyennées. Pour relier le module de rigidité du solide polycristallin à celui du monocristal, il faut s'intéresser aux conditions expérimentales. Expérimentalement, on peut transmettre la pression ou la déformation à la surface du matériau, selon que l'on utilise ou pas un milieu transmetteur de pression. Pour un solide polycristallin la transmission à l'intérieur du solide de la pression ou de la déformation dépend alors des différences entre constantes élastiques aux zones de contact. Pour obtenir une relation macroscopique, on peut montrer que le module de Voigt correspond à faire une moyenne sur la relation de Hooke sur toutes les orientations possibles des grains alors que le module de Reuss correspond à la moyenne sur la relation inverse (faisant intervenir les compliances). Le module de Voigt repose sur l'hypothèse que la déformation est uniforme dans chaque grain, alors que le module de Reuss repose sur l'hypothèse que la contrainte est uniforme. Hill [26] 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 ::

$$B_R \leq B \leq B_V$$

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, le coefficient de Poisson sont calculés par les relations suivantes :

$$E = \frac{9B_0G}{3B_0 + G} \quad \text{(I-12)}$$

$$\nu = \frac{3B_0 - 2G}{2(B_0 + G)} \quad (\text{I-13})$$

Pour une symétrie tétragonale le module de rigidité sont données par les relations[27] :

$$B_V = \frac{(c_{11} + c_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (\text{I-14})$$

$$B_R = \frac{1}{(2S_{11} + S_{33}) + 2(2S_{13} + S_{12})} \quad (\text{I-15})$$

Et pour le module de cisaillement on a [27]:

$$G_R = \frac{15}{4(2S_{11} + S_{33} - 2S_{12} - S_{13}) + 3(S_{44} + S_{66})} \quad (\text{I-16})$$

$$G_V = \frac{(2C_{11} + C_{33}) - (2C_{13} + C_{12})}{15} + \frac{(2C_{44} + C_{66})}{5} \quad (\text{I-17})$$

I.3.3.8. Stabilité mécanique

L'un des types les plus communs des instabilités dans les cristaux est l'instabilité dite mécanique, quand une ou plusieurs constantes élastiques (ou de leurs combinaisons spéciales) tendent vers zéro. La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline a été originellement formulée par Born et Huang, qui ont montré qu'en développant l'énergie interne d'un cristal en une série de puissance des contraintes, il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques, tout en considérant l'énergie positive. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques soit positivement définie (critère de Born). Une matrice est positivement définie si les déterminants des matrices d'ordres successifs qui la composent sont tous positifs. La condition de stabilité dynamique ou mécanique d'un réseau implique que la variation d'énergie sous toute petite déformation est positive. Cette condition peut être formulée en termes des constantes élastiques C_{ij} [28].

Dans le cas d'une structure tétragonale à pression nulle les critères de stabilité sont donnés par la relation :

$$\begin{aligned} (C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{66}) &> 0 \\ C_{11} - c_{12} &> 0 \\ C_{11} + C_{33} - 2C_{13} &> 0 \\ 2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} &> 0 \end{aligned}$$

Et sous l'effet de pression ces critères appelés critères de stabilité général sont donnés par les relations :

$$C_{11} - P > 0 ; C_{11} - P - |C_{12} + P| > 0 ; (C_{33} - P) (C_{11} + C_{12}) - 2 (C_{13} + P)^2 > 0 ; C_{44} - P > 0 ;$$

$$C_{66} - P > 0 ; (C_{66} - P) (C_{11} - C_{12} - 2P) - 2 (C_{16})^2 > 0$$

I.4. Conclusion

Dans le premier chapitre, nous avons regroupé quelques propriétés générales des semi-conducteurs ternaires (IIA -VIB -VIA) spécifiquement les composés ABO_4 et nous avons présenté les caractéristiques de ces matériaux. Nous avons aussi donné quelques concepts physiques en insistant spécialement sur les propriétés structurales et électroniques et élastiques.

Référence

- [1] <http://www.journaldunet.com/solutions/dossiers/pratique/semiconducteurs.shtml>.13-03-2016.
- [2] 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.
- [3] N. Faure, C. Borel, M. Couchaud, G. Basset, R. Templier, and C. Wyon, "Optical properties and laser performance of neodymium doped scheelites CaWO₄ and NaGd(WO₄)₂," *Applied Physics B*, vol. 63, pp. 593-598, 1996.
- [4] S. Chernov, R. Deych, L. Grigorjeva, and D. Millers, "Luminescence and Transient Optical Absorption in CdWO₄," in *Materials Science Forum*, 1997, pp. 299-302.
- [5] E. F. Paski and M. Blades, "Analysis of inorganic powders by time-wavelength resolved luminescence spectroscopy," *Analytical Chemistry*, vol. 60, pp. 1224-1230, 1988.
- [6] A. Grzechnik, W. A. Crichton, M. Hanfland, and S. van Smaalen, "Scheelite CaWO₄ at high pressures," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, p. 7261, 2003.
- [7] D. Spassky, V. Mikhailin, M. Nazarov, M. Ahmad-Fauzi, and A. Zhbanov, "Luminescence and energy transfer mechanisms in CaWO₄ single crystals," *Journal of Luminescence*, vol. 132, pp. 2753-2762, 2012.
- [8] R. M. Hazen, L. W. Finger, and J. W. Mariathasan, "High-pressure crystal chemistry of scheelite-type tungstates and molybdates," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 46, pp. 253-263, 1985.
- [9] W. G. Lyon and E. F. Westrum Jr, "Low-Temperature Thermal Properties of Calcium Tungstate," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 49, pp. 3374-3377, 1968.
- [10] M. Gluyas, F. Hughes, and B. James, "The elastic constants of calcium tungstate, 4-300 K," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 6, p. 2025, 1973.
- [11] K. Kesavasamy and N. Krishnamurthy, "Phonon dispersions in calcium tungstate," *Canadian Journal of Physics*, vol. 60, pp. 1447-1460, 1982.
- [12] A. Barker Jr, "Infrared lattice vibrations in calcium tungstate and calcium molybdate," *Physical Review*, vol. 135, p. A742, 1964.
- [13] C. Varona, "Recherche, croissance cristalline et caractérisation de nouveaux matériaux pour microlasers bleu et infrarouge," Chimie ParisTech, 2006.

- [14] F. Lévy, *Physique et technologie des semiconducteurs* vol. 18: PPUR presses polytechniques, 1995.
- [15] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Physique des solides*: EDP sciences, 2012.
- [16] A. Benmakhlouf, A. Bentabet, and B. Deghfel, "First Principles Study of Structural and Elastic Properties of BaWO₄ Scheelite Phase Structure under Pressure," *Analysis*, vol. 2044, p. 10001143, 2015.
- [17] http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI_fr_M05_C02/co/Contenu_02.html.22/04/2016.
- [18] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*: Wiley, 2005.
- [19] Y. Zhang, N. Holzwarth, and R. Williams, "Electronic band structures of the scheelite materials CaMoO₄, CaWO₄, PbMoO₄, and PbWO₄," *Physical Review B*, vol. 57, p. 12738, 1998.
- [20] F. Gatt, "Etude ab initio des propriétés structurales; électroniques; élastiques et optiques des composés III-P," 2014.
- [21] C. Swarts, M. S. Daw, and T. McGill, "Bulk vacancies in Cd_xHg_{1-x}Te," *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 21, pp. 198-200, 1982.
- [22] A. Chellouai, "Etudes des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés à base de Scandium," 2014.
- [23] M. G. Ahmed, "Étude ab-initio des Borures de Fer par les méthodes FP-LAPW (Fullpotential Linearized Augmented Plane Waves) et Pseudo Potentiels," UNIVERSITE AMAR TELIDJI – LAGHOUAT, 2009.
- [24] E. Albuquerque, R. Loudon, and D. Tilley, "Theory of Brillouin scattering by Love waves," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 13, p. 1775, 1980.
- [25] C. Kittel, "Physique de l'état solide, Dunod Université," ISBN 2-04-010611-11983.
- [26] R. Hill, "The elastic behaviour of a crystalline aggregate," *Proceedings of the Physical Society. Section A*, vol. 65, p. 349, 1952.
- [27] K. Panda and K. R. Chandran, "First principles determination of elastic constants and chemical bonding of titanium boride (TiB) on the basis of density functional theory," *Acta materialia*, vol. 54, pp. 1641-1657, 2006.
- [28] H. KHELIFA, "Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XNCA₃," Université Ferhat Abbas de Sétif 1, 2013.

Chapitre II

La méthode ab-initio (DFT)

II.1. Introduction

La compréhension des différentes propriétés physiques (structurales, électroniques, optiques, thermodynamiques, ...) des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constitue. Les techniques d'expérimentation utilisées pour traiter de tel système semblent des fois très compliquées, difficiles à réaliser et coûteuses. Dans cette optique, les méthodes du premier principe fournissent toute une gamme d'approches complémentaires adaptées au traitement de ces matériaux. Ainsi, ce travail de mémoire se propose d'adopter une approche théorique utilisant des calculs *ab initio* de type Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (ou Density Functional Theory, DFT, en Anglais) [1].

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) donne les propriétés physiques de l'état fondamental d'un système, et la densité d'électrons joue un rôle essentiel. L'objectif principal de la (DFT) est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique qui dépend de $3N$ variables (N est le nombre total de particules du système) par la densité électronique qui est une fonction de seulement de trois variables, il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la (DFT) consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono corps.

En 1927 L. H. Thomas [2] fut le premier à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité, on basant sur le modèle du gaz d'électrons non interagissant. Ce formalisme a été ensuite développé par E. Fermi en 1927 [3] et P. A. Dirac en 1930 [4]. Mais, c'était qu'au milieu des années 60, que la théorie de la fonctionnelle de la densité a été introduite dans deux articles fondateurs Hohenberg-Kohn(1964) [5] et Kohn-Sham(1965) [6] qui permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT.

II.2. Equation de Schrödinger

La formulation mathématique du mouvement d'un ensemble d'électrons et d'atomes sous la forme d'une équation d'onde est apparue dans les années vingt par Erwin Schrödinger (prix Nobel de Physique en 1933) [7]. Cette équation, appelée équation de Schrödinger, est la clef de voûte de la mécanique quantique. Malheureusement, cette équation n'est soluble exactement que pour des systèmes atomiques ou moléculaires ne comprenant qu'un seul électron. Pour des systèmes possédant un nombre d'électrons plus important (le cas des solides), on doit se contenter d'une solution approchée. L'objectif de la DFT est d'obtenir de

l'équation de Schrödinger une solution qui soit la plus proche possible de la solution du système Physique réel [8].

L'état d'un système à M noyaux et N électrons est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde ψ satisfaisant à l'équation de Schrödinger [7]:

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (\text{II-1})$$

\hat{H} est l'opérateur l'Hamiltonien du système (électrons-noyaux), E est son énergie total et ψ est sa fonction d'onde. L'hamiltonien \hat{H} se compose d'une somme de cinq termes d'énergie cinétique et potentielle :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-e} \quad (\text{II-2})$$

Et qui s'écrivent explicitement comme suit :

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} \text{ Est l'énergie cinétique des noyaux, } M_n \text{ la masse de noyaux.}$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{M_e} \text{ Est l'énergie cinétique des électrons, } M_e \text{ la masse d'électron.}$$

$$\hat{V}_{n-n} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \text{ Est l'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux.}$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \text{ Est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons}$$

et les noyaux.

$$\hat{V}_{e-e} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \text{ est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons.}$$

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (II-1) n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes mais dans la plupart des cas, il faut faire recours à des approximations, en particulier à celle de Born-Oppenheimer.

II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation introduite par Born-Oppenheimer [9], encore appelée hypothèse adiabatique, permet une première simplification du problème. Born et Oppenheimer considèrent que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons. Les noyaux apparaissent comme immobiles. Dans cette approximation, on étudie le mouvement des électrons dans le champ des noyaux supposés fixes. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n et

l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. On définit alors l'hamiltonien électronique :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-e} \quad (\text{II-3})$$

II.2.2.Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree [10] consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électron à un problème à un seul électron. Cela permet de remplacer le potentiel du type $1/r_{ij}$ qui dépend des coordonnées de deux électrons par une expression définissant l'interaction électronique qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé. Alors on peut écrire :

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{II-4})$$

Avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r) + V_i(r_i) \quad (\text{II-5})$$

$U_i = \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - R_k^0|}$ Est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k).

R_k^0 Est la position fixe du noyau.

$V_i(r) = \frac{1}{2} \sum_k \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}$ Est appelé champ effectif de Hartree.

L'équation (II-5) devient alors :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) \quad (\text{II-6})$$

Ou $V(r)$ représente le potentiel moyen du cristal. C'est le potentiel périodique dus aux ions et les effets dus aux interactions de l'électron avec tous les autres électrons. Par conséquence au résultat précédent, la fonction d'onde du système s'écrit sous la forme du produit des fonctions d'onde de chaque électron et l'énergie totale du système électronique est égale à la somme des énergies de tous les électrons :

$$\Psi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3) \dots \psi_N(r_N) \quad (\text{II-7})$$

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_N \quad (\text{II-8})$$

Avec : $H_i \psi_i = E_i \psi_i$ et $H_e \psi_e = E_e \psi_e$ (II-9)

Ainsi, on construit les équations multiples à un système d'équation d'un seul électron :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r) + V_i(r_i) \right] \psi_i(r_i) = \varepsilon_i \psi_i(r_i) \quad (\text{II-10})$$

L'électron ce caractère comme un fermion, donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'énergie de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut, Fock [11] a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [12]:

$$\psi_n(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_N(r_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(r_N) & \psi_2(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-11})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est une constante de normalisation.

L'approximation dite de Hartree-Fock-Slater devient rapidement très coûteuse numériquement lorsque le nombre des électrons augmente. Ces deux inconvénient ont rendu difficile l'application de cette méthode. Pour remonter ces difficultés la DFT, méthode moins coûteuse et plus efficaces, prend place et devient la méthode la plus célèbre et la plus prometteuse comme nous l'exposerons ci-dessous.

II.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) décrit un système en considérant la densité $\rho(r)$ comme la grandeur de base. Historiquement, comme il a été présenté dans un paragraphe précédent, les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas [2] et Fermi [3]. Notons, cependant, que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes exacts de Hohenberg et Kohn en 1964 [5] qui relie l'énergie de l'état Fondamental et sa densité de façon unique.

II.3.1-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 [5] qui s'annoncent:

Théorème 01 :

L'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$:

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

Théorème 02 :

La valeur minimale de ce fonctionnel est l'énergie exacte de l'état fondamental et la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Un résultat important de ce théorème est que les autres propriétés de l'état fondamental d'un tel système, sont fonctionnelles de cette densité.

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

ρ_0 la densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(r)] = \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr + F[\rho] \quad (\text{II-14})$$

Où V_{ext} représente le potentiel externe agissant sur les particules.

La fonctionnelle $F[\rho(r)]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons puisqu'elle ne dépend que de la densité des électrons.

Si la fonctionnelle $F[\rho(r)]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel [13] pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné[14]. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho(r)]$ ce qui rend impossible, la résolution du problème.

II.3.2. Les équations de Kohn-Sham

Kohn et Sham [6] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres. Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état d'énergie $E_{V_{\text{ext}}}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{\text{ext}}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] \quad (\text{II-15})$$

Où :

T_0 : est l'énergie cinétique du système sans interaction

V_H : désigne le terme Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons).

V_{xc} : le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation.

V_{ext} : 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 la description des états des électrons libres. 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 corrélation $E_{xc}[\rho]$. L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + \int \frac{d^3r_j}{|r_i - r_j|} \rho(r_j) + V_{xc}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II-16})$$

Où

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

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II-17})$$

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

$$\rho(r) = \sum_{\text{occup}} |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II-18})$$

La détermination de l'état fondamental du système revient alors à résoudre d'une manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (I-16), appelées équations de Kohn et Sham. La somme des trois termes $V_H + V_{xc} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique de l'énergie d'échange et corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

II.4. Fonctionnelle d'échange et de 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[15].

II.4.1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(\mathbf{r})$. C'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] d^3r \quad (\text{II-19})$$

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

La LDA suppose que la fonctionnelle $E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ est purement local. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\epsilon_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] + \epsilon_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II-20})$$

Où : $\epsilon_x[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'échange et $\epsilon_c[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle ϵ_{xc} peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner, Ceperly et Alder [16], Perdew et Zunger [17], Kohn et Sham [6], Hedin et Lundqvist [18] et Perdew et Wang [19].

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et de corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin, haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] d^3r \quad (\text{II-21})$$

II.4.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres cas elle a présenté des contradictions avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA (generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) f[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d^3r \quad (\text{II-22})$$

$f[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient, et si on tient compte du spin, l'équation (II-22) s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int d^3 r f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla\rho \uparrow, \nabla\rho \downarrow) \quad (\text{II-23})$$

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de Perdew et al. (1992) [20] et Perdew et al. (1996) [21]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [22] et Perdew.

II.5. Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{II-24})$$

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

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

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent illustré par l'organigramme de la (Figure II.1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (\text{II-25})$$

Où H représente l'hamiltonien et S la matrice de recouvrement.

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

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II-26})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

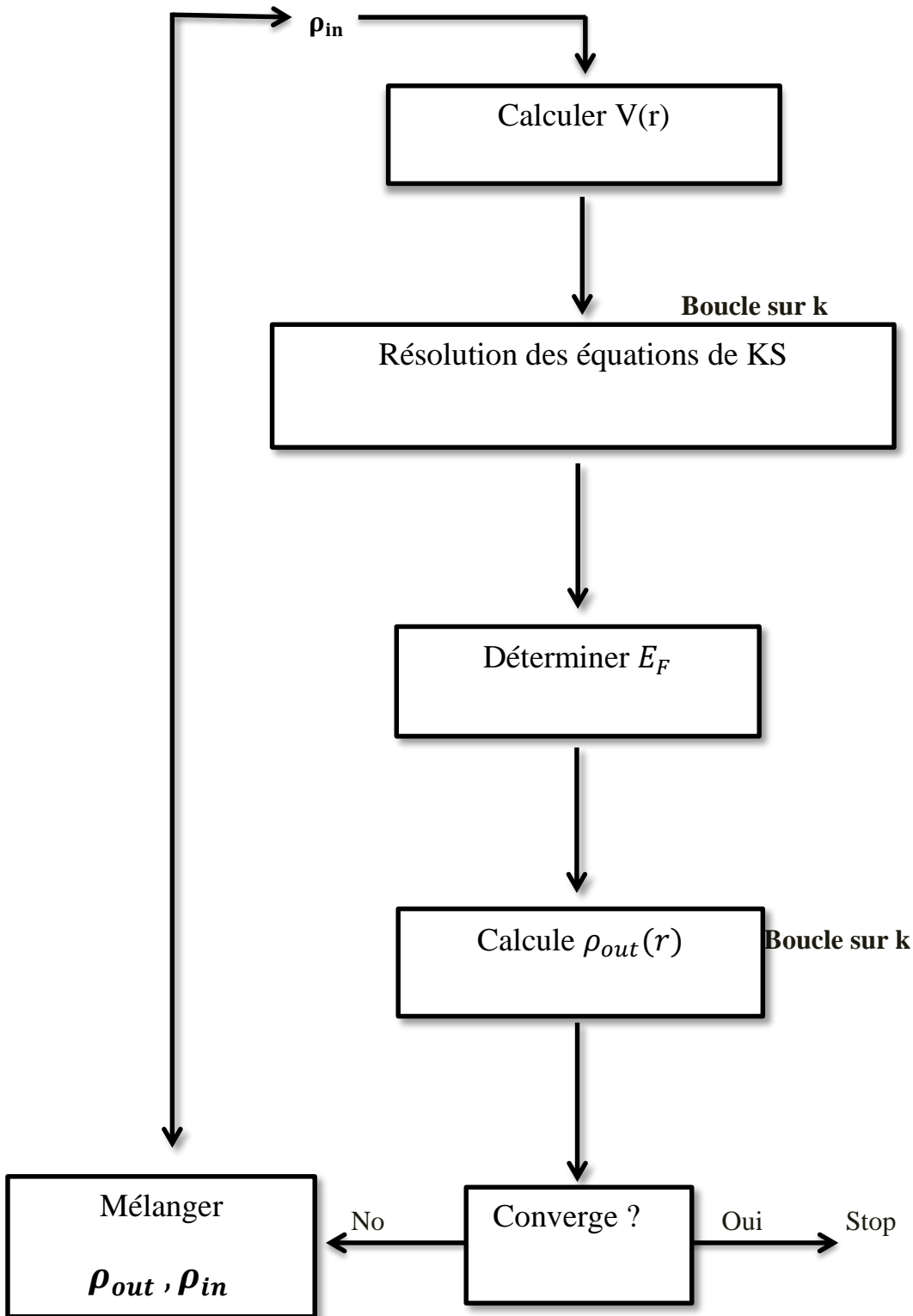


Figure II-1 : Diagramme de résolution des équations de Kohn Sham.

II.6.Méthode de calcul

II.6.1.Choix d'une méthode de calcul DFT

Le choix de la méthode de calcul pour la résolution des équations de Kohn-Sham est lié aux choix de traitement des différents constituants de ces équations : Energie cinétique des électrons, le potentiel externe V_{ext} et le potentiel d'échange-corrélation, et ainsi que la base de projection des fonctions d'ondes $\psi_i(r)$. Un tel choix d'implémentation est faite pour minimiser le coût des calculs en temps machine on maintenant un niveau de précision élevé sur les résultats obtenus. Pour sélectionner une méthode de calcul, on doit retenir les principes généraux suivants :

- (i) **L'énergie cinétique** dans le cas des éléments légers, peut être traitée de façon non relativiste, tandis qu'une formulation relativiste améliore significativement les calculs sur les systèmes comportant des éléments lourds, tels que les terres rares.
- (ii) Le choix du traitement du **potentiel d'échange-corrélation** est relativement indépendant des conditions aux limites, de la forme du potentiel, et de la base choisie pour les fonctions d'ondes $\psi_i(r)$.
- (iii) Les bases de type **orbitale localisée** ou **orbitales atomiques** peuvent être utilisées pour les systèmes périodiques et les systèmes aperiodiques (molécules). Les bases **d'ondes planes** sont adaptées pour le traitement des systèmes périodiques (cristaux).
- (iv) Le traitement du potentiel est très étroitement lié au choix de la base.

II.6.2. Méthode de Pseudo potentiel

Le concept de pseudo potentiel a été introduit pour les solides par Phillips et Kleinman en 1959, il est aujourd'hui largement utilisée en lien avec la théorie de la fonctionnelle de la densité[23]. L'approche par pseudo potentiel (PP) utilise une description quantique des interactions électroniques, dans le cadre de la DFT. Cette approche consiste en un couplage d'ondes planes et de pseudo potentiel au moyen d'une technique de transformée de Fourier. L'idée de base de la méthode du pseudo-potentiel est d'obtenir les états de valence d'un système sans avoir recours à calculer les états du cœur. Les états du cœur sont les plus basses en énergie, ils sont localisés près du noyau, très peu sensibles à l'environnement, et elles sont difficiles à représenter sur une base d'onde plane car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour des noyaux. Par contre, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent donc loin du noyau, est sont celles qui déterminent au premier ordre les propriétés physico-chimiques. Donc le concept de base du pseudopotentiels est l'approximation du cœur

gelé qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine[24].

II.6.3.Code de calcul CASTEP

CASTEP (Cambridge Serial Total Ennery Package Software) [25],est un logiciel utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité, ce code permet de donner des informations sur les énergies totales, les forces et les contraintes exercées sur un système atomique, ainsi que le calcul de la géométrie optimal, les structures des bandes, les spectres optiques et les constants élastiques. Ce logiciel a été développé par le professeur K.C.Payne [26] et commercialisé par Accelerys. CASTEP est programme basé sur la mécanique quantique et les calculs sont effectué par l'utilisation de la technique pseudo-potentielle des ondes planes (PP-PW) pour la résolution de l'équation Kohn-Sham dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité(DFT). Ce code sert à simuler l'énergie totale par l'utilisation de l'intégration Spéciale des Kpoints dans la première zone de Brillouin avec un base d'ondes planes pour l'expansion des fonctions d'ondes et la sommation dans cette zone s'effectuée sur les vecteurs d'ondes produits par la méthode de Monkhorst et Pack[27] .

II.6.4. Définition de quelques concepts introduit dans CASTEP

II.6.4.1. L'énergie de coupure

Représente un critère d'arrêt correspondant à la minimisation de l'erreur Commise au niveau de l'énergie cinétique. L'ensemble d'ondes planes est limité par une sphère dans l'espace réciproque représenté en termes d'énergie de coupure, E_{cut} , tel que :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{K} + \vec{K}'|^2 < E_{cut} \quad (\text{II-27})$$

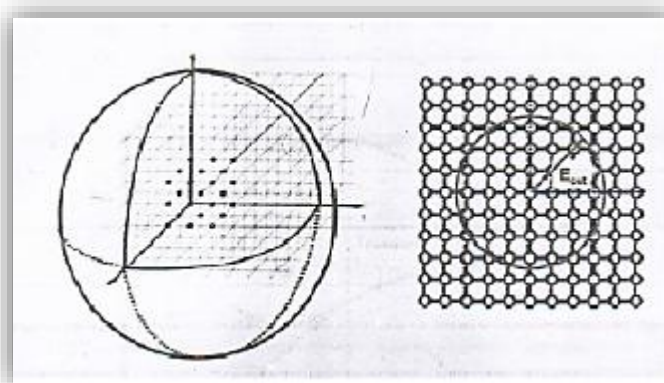


Figure II-2 : convergence d'Ecut.

Alors le nombre d'ondes planes est obtenu à partir de nombre k et \vec{K} de vecteur est défini comme [28]:

$$N_{pw} = N_k \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad (\text{II-28})$$

II.6.4.2. Grille uniforme de points-k

L'énergie totale du système n'est pas simplement égale à la somme des énergies des particules fictives, mais elle s'obtient par l'équation (II-16) et donc tout comme la densité électronique via des intégrales dans la zone de Brillouin (BZ). Théoriquement, il est nécessaire de calculer les valeurs propres de l'Hamiltonien en une infinité de points k an de pouvoir déterminer l'énergie totale du système. Les symétries permettent déjà de simplifier le problème. En effet, il est possible de se limiter à la zone de Brillouin irréductible (IBZ), car les opérations de symétrie permettent de régénérer la BZ complète, mais les différents points considérés sont toujours infiniment proches les uns des autres. Une méthode proposée par Monkhorst et Pack [29] permet d'approcher l'intégrale par une somme de termes calculés sur une grille tridimensionnelle finie de points k . L'idée de base est que les fonctions d'onde ne varient pas très rapidement dans le voisinage d'un point k , de sorte qu'il est possible de condenser l'information sur toute une région de la BZ en un point unique. Ainsi, il sera possible de ramener les intégrales à des sommes discrètes, de sorte que la détermination des valeurs propres doit être effectuée en un nombre de points limité [17].

Référence

- [1] N. CHOUIT, "Etude *ab-initio* des différentes propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des composés ternaires (CaLiF₃ et SrLiF₃) par la méthode FP-LAPW," Université Badji Mokhtar, Annaba, 1945.
- [2] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1927, pp. 542-548.
- [3] E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome," *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 6, p. 32, 1927.
- [4] P. A. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas atom," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1930, pp. 376-385.
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.
- [6] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Physical Review*, vol. 140, pp. A1133-A1138, 1965.
- [7] E. Schrödinger, "Quantisierung als eigenwertproblem," *Annalen der physik*, vol. 385, pp. 437-490, 1926.
- [8] S. Chabbal, "Formalisme et implémentation des gradients analytiques pour les méthodes mixtes sr-DFT/Ir-WFT et leurs applications à quelques cas critiques de la DFT," Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2010.
- [9] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur quantentheorie der molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, pp. 457-484, 1927.
- [10] 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.
- [11] V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, pp. 126-148, 1930.
- [12] J. C. Slater, "A simplification of the Hartree-Fock method," *Physical Review*, vol. 81, p. 385, 1951.
- [13] S. Aouadi, *Scientific Reports*, vol. 5.
- [14] D. KHADIDJA, "Propriétés électroniques et élastiques des semiconducteurs anorganiques," Université Ferhat Abbas de Sétif 1, 2012.
- [15] V.Trinite, "Thèse de Doctorat en physique," Ecole Polytechnique, france2006.

- [16] D. M. Ceperley and B. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Physical Review Letters*, vol. 45, p. 566, 1980.
- [17] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Physical Review B*, vol. 23, p. 5048, 1981.
- [18] L. Hedin and B. I. Lundqvist, "Explicit local exchange-correlation potentials," *Journal of Physics C: Solid state physics*, vol. 4, p. 2064, 1971.
- [19] J. P. Perdew and Y. Wang, *Physical Review B*, vol. 45, p. 13244, 1992.
- [20] J. P. Perdew, J. Chevary, S. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. Singh, and C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Physical Review B*, vol. 46, p. 6671, 1992.
- [21] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical Review Letters*, vol. 77, p. 3865, 1996.
- [22] J. P. Perdew and W. Yue, "Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation," *Physical Review B*, vol. 33, p. 8800, 1986.
- [23] A. Sassi, "Calcul ab initio des propriétés..." Doctorat, Annaba, 2009.
- [24] J. Messud, "Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps avec correction d'auto-interaction," Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2009.
- [25] M. Segall, P. J. Lindan, M. a. Probert, C. Pickard, P. Hasnip, S. Clark, and M. Payne, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 2717, 2002.
- [26] 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.
- [27] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, "" Special points for Brillouin-zone integrations"—a reply," *Physical Review B*, vol. 16, p. 1748, 1977.
- [28] M. Orio, D. A. Pantazis, and F. Neese, "Density functional theory," *Photosynthesis research*, vol. 102, pp. 443-453, 2009.
- [29] S. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis," *Canadian Journal of physics*, vol. 58, pp. 1200-1211, 1980.

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1.Introduction

Ce chapitre est consacré à la discussions de nos résultats sur les propriétés structurales, élastiques électroniques et optique du composé ternaires CaWO_4 dans sa phase scheelite à température et à pression ambiante. L'effet de la pression sur le comportement des propriétés physiques indiquées sera pris en compte pour une gamme de pression allant de zéro jusqu'à huit GPa. Pour réaliser ces calculs nous avons utilisé le code de calcul CASTEP qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[1].

III.2.Méthode de calcul

Les calculs ont été effectués en utilisant la méthode des pseudo-potentiels et des ondes planes (PP-PW) mis en œuvre dans le Code CASTEP (Cambridge Total Energy Package) [1], en utilisant la fonctionnelle Perdew–Wang 91 (PW91) [2]. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité dans l'approximation GGA. La fonctionnelle PW91 est largement utilisé dans la DFT, cette fonctionnelle a été testés dans le calcul des structures électroniques et des propriétés optiques des cristaux et PbWO_4 , CaMoO_4 [3]. Dans le présent calcul on a choisis de travailler avec la fonctionnelle PW91 pour les raisons précédentes en plus il y en a beaucoup de calculs réussis utilisant PW91[2].

Avant de calculer les propriétés élastiques , électroniques et optiques, il faut passer par l'optimisation structurale avec les paramètres de convergence telles que l'énergie de coupure E_{cut} et nombre de point N_{kpt} (l'échantillonnage dans la première zone de Brillouin).

III.3.Convergence en fonction de E_{cut} et N_{kpt}

Dans le présent travail, Nous avons calculé l'énergie totale du système en fonction du paramètre E_{cut} mentionné dans le paragraphe (II.6.4.1), à partir d'une valeur initiale de 530 eV et avec une variation de 50 eV. Selon les résultats présentés dans figure III.1, la convergence de l'énergie totale est atteinte pour une énergie de coupure de **$E_{\text{cut}} = 780\text{eV}$** .

Après avoir fixé la valeur de E_{cut} , nous procédons à l'échantillonnage de la zone de Brillouin ZB en suivons la même procédure de convergence que celle précédente pour déterminer le nombre de points K nécessaires pour effectuer une meilleur convergence.Le nombre des points K ont à été variées de (2 2 1) à (8 8 4). À partir des graphes E (NKPT), une

valeur meilleur est suffisante de l'énergie total est avec un grille de (6 6 3) (l'équivalent d'un nombre de point de 18) est obtenue. Les figures III-1 et III-2 montrent respectivement, la convergence de L'énergie totale en fonction l'énergie de coupure et la convergence de l'énergie totale en fonction K points, respectivement, pour le CaWO_4 .

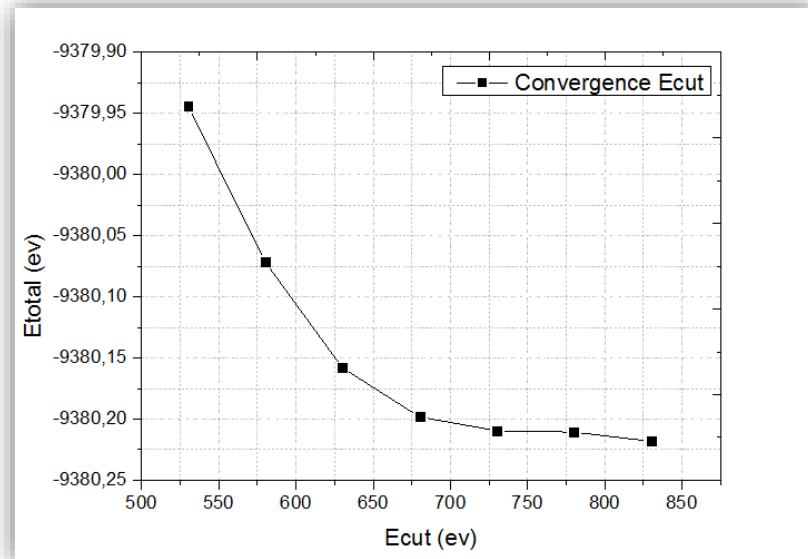


Figure III-1 : Convergence de L'énergie totale de CaWO_4 en fonction l'énergie de coupure (Ecut).

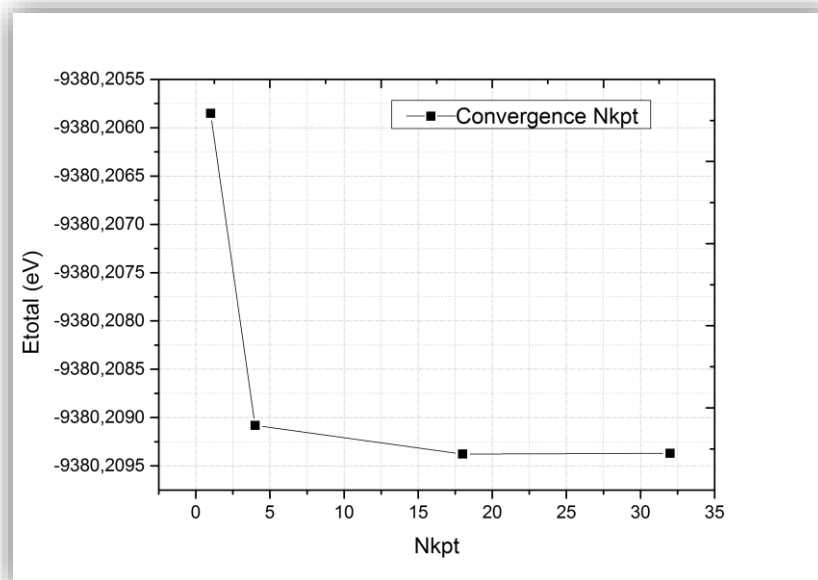


Figure III-2 : Convergence de L'énergie totale de CaWO_4 en fonction de point K (Nkpt).

✓ **Remarque :**

Vue la limite des appareils de calcul offert par le **DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE**, nous tenons à mentionner qu'une valeur de 530 eV pour les Ecut et avec une valeur de (663) pour les Nkpt ont été choisis, au lieu des valeurs trouvées 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 la suite de ce travail, on va présenter nos résultats de calcul avec les paramètres de convergence choisis, les propriétés visées sont les propriétés physiques (structurales, élastiques, électroniques), avec ces paramètres Ecut et Nkpt.

III.4. Propriétés physiques du CaWO₄ en phase scheelite à l'ambiante

III.4.1. Propriétés structurales

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

Le composé ternaire CaWO₄ cristallise dans la phase tétragonale appelée Scheelite. La structure scheelite est caractérisée par le groupe d'espace tétragonal I4₁/a désigné par le N°.88 dans la liste du tableau cristallographique international, avec un nombre de Z=4 [3, 4].

La structure cristallographique du CaWO₄ est représentée dans la figure III-3, l'atome de tungstène entouré par 4 atomes d'oxygène (le plus proche voisin) dans un environnement tétraédrique.

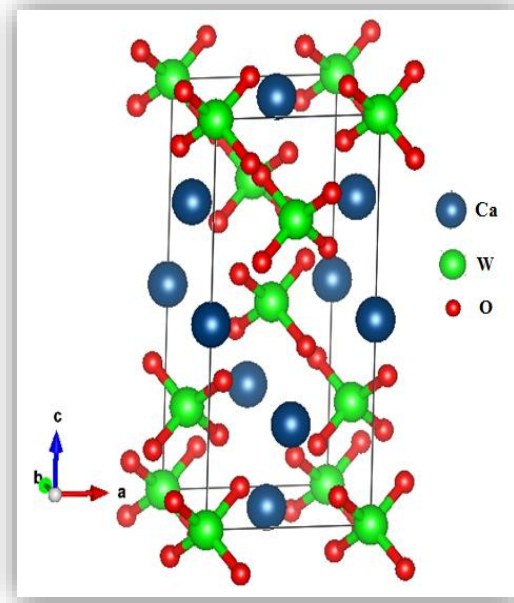


Figure III-3 : La maille conventionnelle de la structure tétragonale scheelite du composé CaWO_4 .

III.4.1.1. Détermination des paramètres de maille

Pour calculer la constante de réseau a_0 à l'équilibre thermodynamique, nous avons utilisé la méthode d'optimisation structurale basée sur technique de minimisation de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [6]. sont considérés comme convergés lorsque l'énergie totale du système est stable. Les critères de stabilité utilisés pour ce calcul sont les suivants : $5 \cdot 10^{-6} \text{ eV/atm}$ et Force maximale $= 0.001 \text{ eV/\text{Å}^\circ}$ et déplacement maximale $= 5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^\circ$.

Les résultats des calculs des paramètres de maille a et c , le rapport c/a et le volume V , à pression nulle sont regroupés dans le tableau III-1 avec les résultats expérimentaux disponibles dans littérature. Nos résultats montrent une déviation des résultats de l'expérience par une valeur de 1.049%, 1.081% et 3.197% pour a , c et V respectivement. Selon les critères de rappoport [7] sur les résultats de la DFT, il est bien clair que nos résultats sont excellents. Et montrent un bon accord avec celles donnés par l'expérience.

Tableau III-1 : Les valeurs des paramètres de maille optimisés pour le CaWO_4 pression 0 GPa. Cal. (résultats de calcul). Exp. (expérience).

	a(Å)	c(Å)	c/a	V(Å ³)
Exp. [5]	5.243	11.374	2.169	312.7
Cal.	5,298	11,497	2.170	322.7
l'erreur $\Delta\%$	1.049	1.081	0.046	3.197

Les valeurs des positions atomiques calculées et leurs valeurs expérimentales sont regroupées dans le tableau III-2. On peut observer la bonne concordance de nos résultats avec celles donné par la mesure. Ces résultats auront une influence sur la précision de notre calcul des propriétés élastiques et électroniques.

Tableau III-2 : les positions atomiques optimisées du composé CaWO_4 à pression nulle.

		x	Y	z
Ca	Exp ^a	0	0	1/2
	Cal.	0	0	1/2
W	Exp ^a .	0	0	0
	Cal.	0	0	0
O	Exp ^a .	0.2413	0.1511	0.0861
	Cal.	0.2422	0.1502	0.0856

^a. [5]

III.4.2. Propriétés électroniques

L'étude des propriétés électroniques d'un composé comprend l'étude de sa structure de bande (BS), sa densité d'états totale (TDOS) et sa décomposition par sites et par orbitales (PDOS). Les spectre (PDOS) permettent de remonter aux différentes contributions des orbitales atomiques dans la conduction électrique et la construction des liaisons.

III.4.2.1. Structure de bande

Dans cette partie nous allons présenter le diagramme de structure de bande d'énergie pour le matériau CaWO_4

Un diagramme de structure de bande est une représentation des variations de l'énergie électronique le long d'un parcours bien déterminé appartenant à la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque qui dépend du vecteur d'onde \mathbf{K} . Ce parcours est tracé par des points de haute symétrie. Le code de calcul CASTEP génère ces points de haute symétrie pour chaque système cristallin.

La figure III-4 illustre la première zone de Brillouin ainsi que les points de haute symétrie du réseau réciproque et le parcours suivi pour le calcul des valeurs propres des énergies électroniques CaWO_4 .

De Z : 0,500 0,500 -0,500 \longrightarrow Γ : 0,000 0,000 0,000

De G : 0,000 0,000 0,000 \longrightarrow X : 0,000 0,000 0,500

De X : 0,000 0,000 0,500 \longrightarrow P : 0,250 0,250 0,250

De P : 0,250 0,250 0,250 \longrightarrow N : 0,000 0,500 0,000

De N : 0,000 0,500 0,000 \longrightarrow Γ : 0,000 0,000 0,000

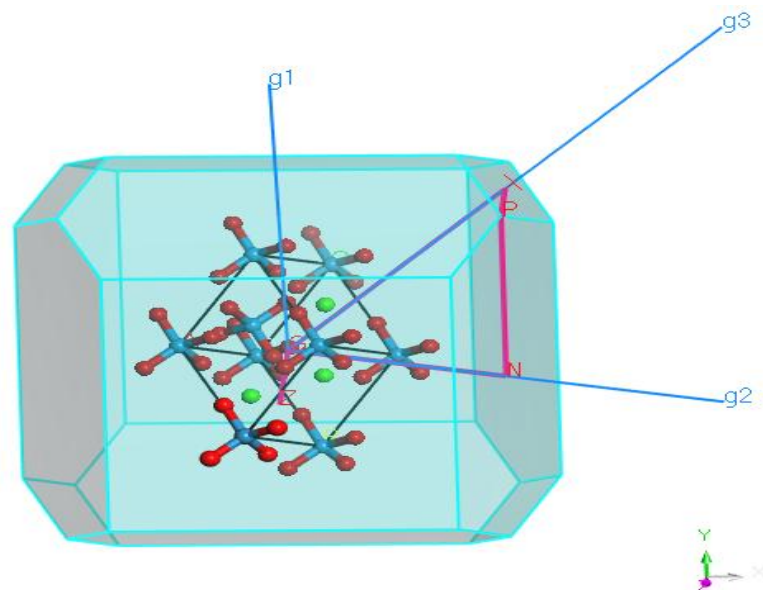


Figure III-4 : La première zone de Brillouin d'un réseau tétragonal du composé CaWO_4 .

Nous avons calculé la structure de bandes du composé CaWO_4 le long des directions liant les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. La figure III-4 montre la structure de bandes d'énergie de CaWO_4 à pression nulle. Le niveau de Fermi E_F est représenté par la ligne horizontale pour $E = 0$ eV. Le maximum de la bande de valence (**MBV**) et le minimum de la bande de conduction (**MBC**) se trouvent au point Γ , donc la

structure de bandes donne un gap direct de 4.059 eV suivant la direction Γ . Ce résultat est en accord avec le résultat expérimentaux (Tableau III-3).

Tableau III-3 : Les valeurs expérimentales et calculés de E_g .

	E_g
Cal.	4.059
Exp.[9]	4.09

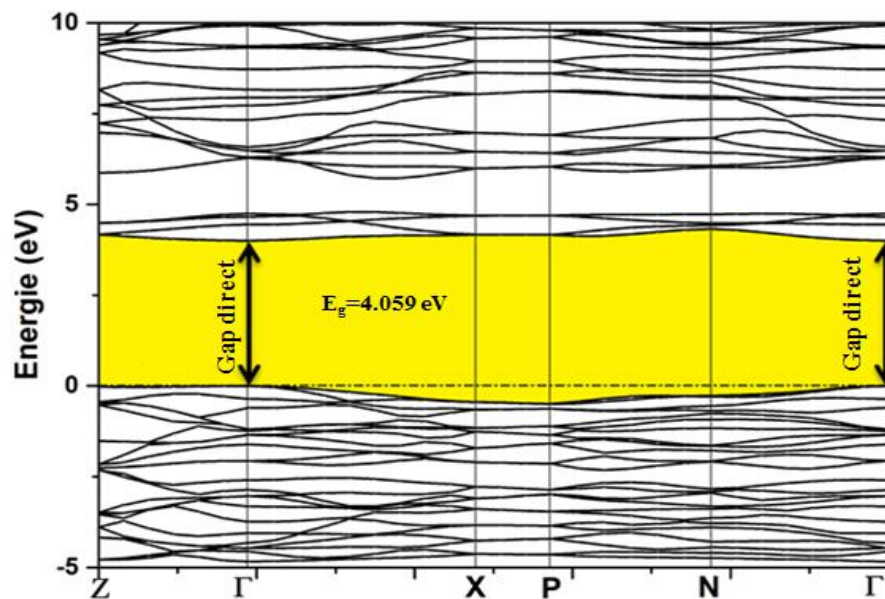


Figure III-5 : Structure de bande du CaWO₄.

III.4.2.2. La densité d'état électronique (DOS)

En Physique du solide la densité d'états électroniques, quantifie le nombre d'état quantique possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. On définit la densité d'états $N(E)$ par le fait que $N(E) dE$ est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre E et $E + dE$ par unité de volume du solide. Pour obtenir une compréhension plus approfondie de la structure électronique qui est une distribution spatiale (le long des points de haute symétrie) des électrons, et les types des liaisons entre les atomes, nous avons analysé la densité d'états des électrons.

Dans la figure III-6, sont présentées les contributions atomiques (les PDOS) et la densité d'états totale (TDOS) du composé CaWO_4 , dans la gamme d'énergie considérée, la bande de valence est constituée de 5 parties (bandes) séparées V_1, V_2, V_3, C_1, C_2 .

- ✓ Le premier intervalle V_1 localisée entre -20 et -15 eV est divisé en deux régions ; un premier pic centré alentours de 19 eV formé principalement des orbitales p-Ca. Un deuxième pic centré a -16 eV avec une contribution dominante des états s-O.
- ✓ Le deuxième intervalle V_2 est limité entre -5 et -2.5eV. Il provient d'une forte hybridation des états de (p-O) et (d-W).
- ✓ Le troisième intervalle V_3 est limité entre 2.5 et le niveau de fermi 0 eV. Il provient d'une domination des états (p-O).
- ✓ Le quatrième intervalle dans la bande de valence, C_1 est limité entre 4 et 7.5eV. Il provient d'une mixture des états (p-O) et des états (d-W).
- ✓ Le cinquième intervalle C_2 est limité entre 7.5 et 10 eV, provient d'une domination des d-Ca et faible contribution des d-W et P-O.

Nous avons remarqué que dans l'intervalle énergétique V_2 : -5 et -2.5eV contient une distribution transversal de l'orbital des atomes d-W et p-O cette distribution montre qu'il y a des liaisons dans cette intervalles tandis que dans l'intervalle V_1 entre -20 et -15eV la forme des pics de la densité électronique de p-Ca et s-O montre qu'il y a aucune liaisons dans cette intervalle énergétique.

Il est à remarquer que la bande interdite E_{gap} est formé à partir de Le maximum de la bande de valence qui site aux inférieur à l'énergie de fermi p-O et le minimum de la bande de conduction qui est la première distribution supérieur le niveau de fermi d-W.

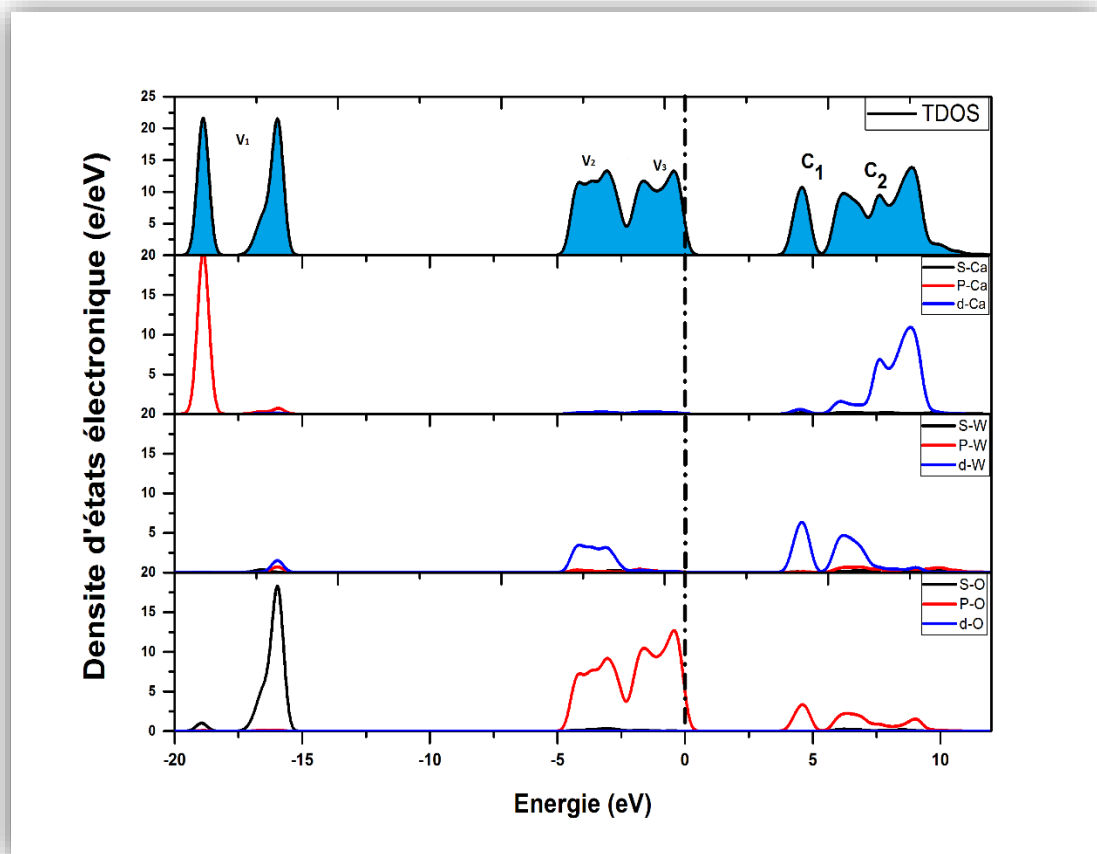


Figure III-6 : Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour CaWO_4 .

III.4.3. Propriétés élastiques

III.4.3.1. Les constantes élastiques

Les constantes élastiques des solides relient les propriétés mécanique et le comportement dynamique des cristaux et donnent des informations importantes sur la nature des forces exercées dans les solides. Les 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 mécanique de la structure [10].

Les constantes élastiques sont déterminées à partir d'ajustement linéaire contrainte-déformation selon la loi de Hooke 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 calculés des C_{ij} du composé CaWO_4 sont illustrés dans le tableau III-4.

Tableau III-4 : Les modules d'élasticité C_{ij} à 0 GPa.

	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{16}
Cal.	132.39	114.22	28.03	35.89	51.78	43.97	-12,17
Exp.[5]	143.87	130.10	33.60	45.07	63.50	56.17	-16.33

Les constante élastiques C_{11} et C_{33} détermine la résistance à la compression linaires dans les directions (a-, b-) et l'axe c 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] [3].

On peut remarquer que les valeurs de C_{11} et C_{33} sont de même ordre de grandeur des résultats expérimentaux et leurs valeurs expliquent la grande résistivité de ce matériau à l'attraction axial. L'analyse de tableau III-4 montre 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 CaWO_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 structure cristalline a été particulièrement formulée par Born et Huang [11-13] . 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 [3] .

$$\left\{ \begin{array}{l} (C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{66}) > 0 \\ C_{11} - C_{12} > 0 \\ C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0 \\ 2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} > 0 \end{array} \right.$$

III.4.3.2. Les modules d'élasticité

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 poly-cristallin, les grains monocristallins sont orientés de façon aléatoire. à grande échelle, ces matériaux peuvent être considérés

comme 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 reliés à B et G par les formules présentées au chapitre I :

$$E = \frac{9B_0G}{3B_0+G} \quad \text{(III-1)}$$

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

Le seul moyen pour établir les modules d'élasticité des poly-cristaux 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 en se basant sur la mécanique statique [11]. Les méthodes les plus souvent utilisées pour calculer les modules d'élasticité isotropes à partir des C_{ij} sont la méthode de Voigt [14], méthode de Reuss [15] et méthode de Hill [16]. Tableau III-5.

Dont le but de classifier les composés comme des matériaux fragiles ou 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 de supérieur à 1.75 C.-à-d. (fragile < 1.75 < ductile)[17]. 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) uniaxiale, habituellement utilisé pour fournir une mesure de la rigidité du solide. La valeur trouvée pour notre matériau est de $E = 86.559 \text{ GPa}$.

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 et la différence entre B et G : $G=0.6B$. Pour les matériaux covalents ν est petit ($\nu= 0.1$) et la différence entre B et G : $G=1.1B$, tandis que pour les matériaux métalliques $\nu= 0.33$ la différence entre B et G : $G=0.4B$ [18]. La valeur de 0.30 pour le CaWO_4 permet de dire que la nature ionique de liaison dans ce matériau est dominante [19].

Tableau III-5 : Le module de compressibilité (B, en GPa), le module de cisaillement (G, en GPa) et le rapport B/G et le module de Young et le coefficient de poisson du composé CaWO₄ calculé avec la PW91 à pression zéro. V, R et H désignent les méthodes de Voit, Reus et Hill, respectivement.

	B(GPa)			G (GPa)			B/G	E	ν
	B _V	B _R	B _H	G _V	G _R	G _H			
Cal.	73.16	72.53	72.84	34.34	32.13	33.24	2.191	86.55	0.30
Exp.	85.09 ^b	--	72 ^a	28.73 ^b	--	--	--	--	--

^a. [5], ^b. [10]

Les résultats des calculs des constantes élastiques et du module de rigidité sont illustrés dans les tableaux III-4 et III-5 en comparaison avec les mesures expérimentales disponibles. Les valeurs calculées sont en bon accord avec les résultats expérimentaux avec un écart maximum qui ne dépasse pas 1.17% pour B ce résultat de cette méthode la prédiction la validité du choix PW91 pour décrire le comportement mécanique d'une structure.

III.4.3.3. Propriété d'anisotropie élastique

En physique, l'anisotropie implique qu'une propriété physique dépend des directions cristallographiques de la structure. Donc, il est nécessaire d'évaluer l'anisotropie élastique d'un solide pour comprendre la variation de ces propriétés mécanique dans les différentes directions. 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 fermée qui représentent la dépendance du module de Young E dans une direction dans le cristal ayant une structure tétragonale sont décrites par la relations suivantes[20] :

$$(l_1^4 + l_2^4)s_{11} + l_3^4 s_{33} + l_1^2 l_2^2 (2s_{12} + s_{66}) + l_3^2 (1 - l_3^2) (2s_{13} + s_{44}) + 2l_1 l_2 (l_1^2 - l_2^2) s_{16} \quad (\text{III-3})$$

Dans les équations (III-3), les S_{ij} sont les constants élastiques de compliances et l_1, l_2 et l_3 , sont les cosinus directeur par rapport aux axes 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 dans le cas de la structure scheelite CaWO_4 sont illustrés dans la figure III-7. On peut facilement observer que la forme de la surface du module de Young diffère considérablement de la sphère, ce qui indique que ce composé est caractérisé par une forte anisotropie. La section transversale des surfaces 3D du module linéaire de Young selon le plan (XY) représentée sur la figure III-7 montre clairement l'anisotropie élastique du matériau étudié dans ce plan. Par contre les sections transversales des surfaces 3D sur des plans (YZ) et (XZ) présentent une faible anisotropie.

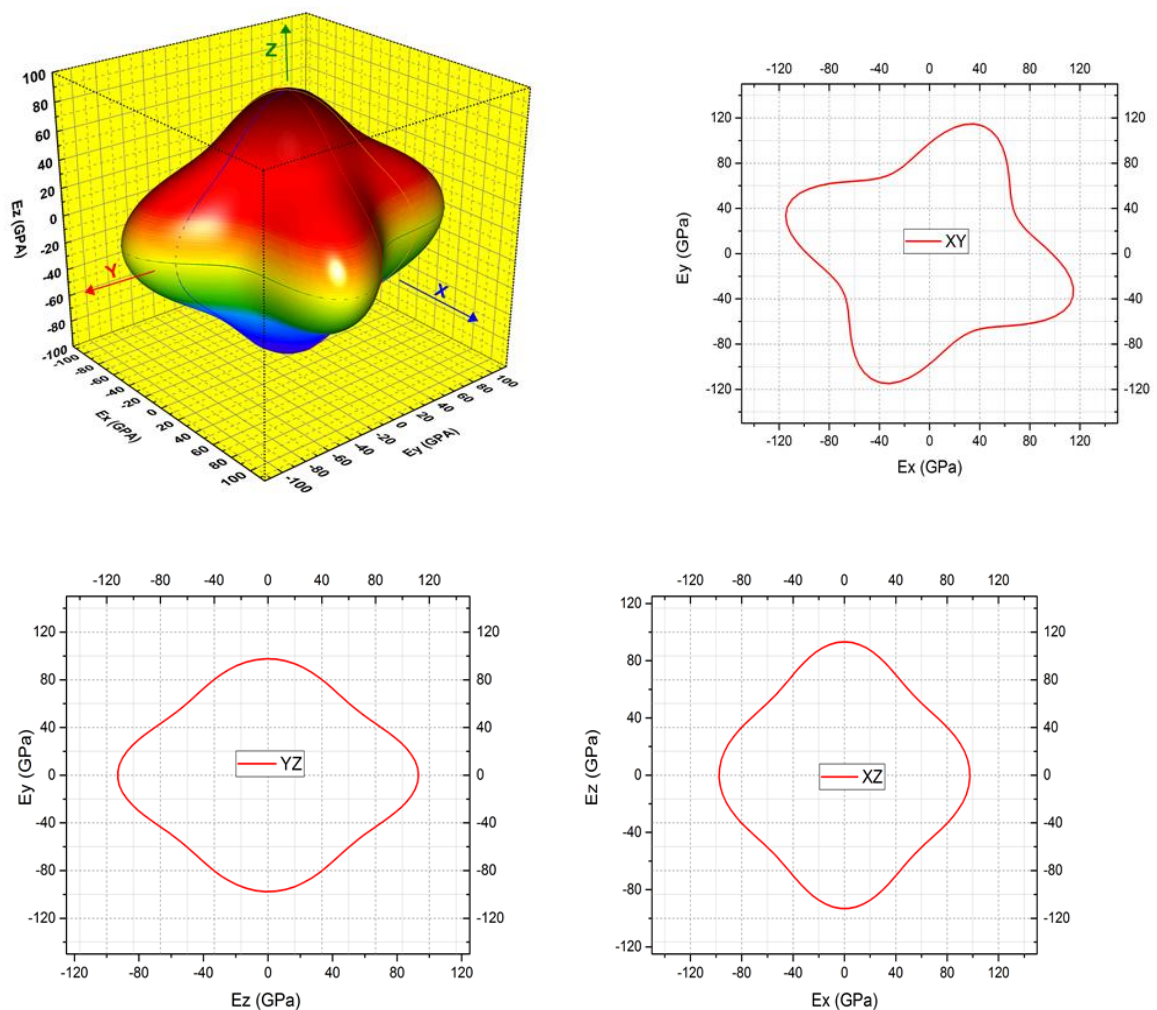


Figure III-7 : Représentation 3D de la dépendance directionnelle du module de Young avec une projection sur des plans choisis pour la structure CaWO_4 .

III.5.Effet de pression sur les propriétés pyhsiques de la structure Scheelite CaWO₄

III.5.1. Introduction

Dans ce paragraphe nous allons étudiés le comportement des propriétés physiques l'effet de pression à température nulle du matériau CaWO₄, sous l'effet de pression juqu'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. Lors de cette étude, une description mathématique de ces propriétés comme une fonction de la pression a été établiste et des paramètres ont été retenues.

III.5.2. Effet de pression sur les propriétés structurals du CaWO₄

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 calculer 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 de calculs de l'effet de pression sur la variation des paramètres de maille a et c et le volume V sont illustrés dans les figures III-8 et III-9, respectivement.

Il est claire 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 fite de la fonction quadratique ajusté par la méthode des moindres carrés. L'équation III-4, des 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.

$$a(P) = a_0 + \alpha P + \beta P^2 \quad (\text{III-4})$$

Tableau III-6 :coefficients linéaires et quadratique pour les paramètre de maille en fonction de la pression.

	a₀	α	β
a	5.29797	-0.02032	4.46429 10 ⁻⁴
c	11.49629	-0.05974	9.10714 10 ⁻⁴
V	322.67771	-4.13056	0.08984 10 ⁻⁴

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. La figure III-9 montre que le changement du paramètre c est importante que celle de a . Ce résultats reflète les valeurs des constantes élastiques C_{11} et C_{33} ($C_{33} < C_{11}$).

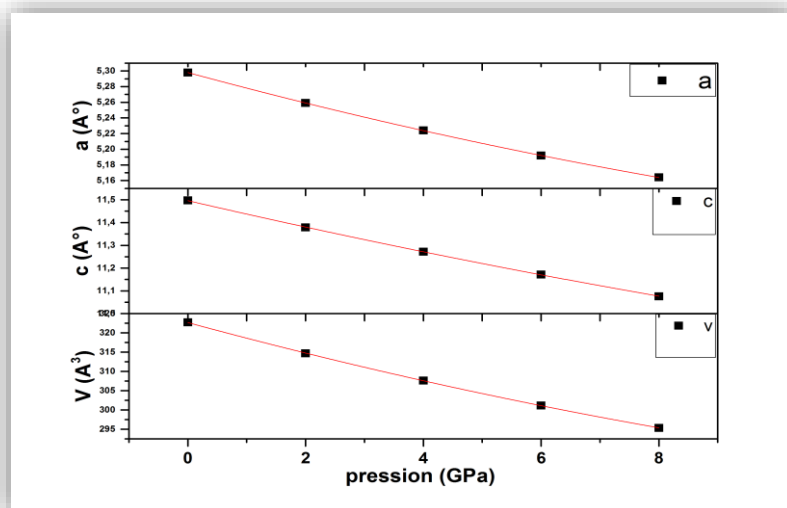


Figure III-8 : Graphiques montrant l'évolution des paramètres de mailles a et c et le volume V en fonction de la pression pour la structure CaWO_4 dans sa phase scheelite calculer avec l'approche GGA.

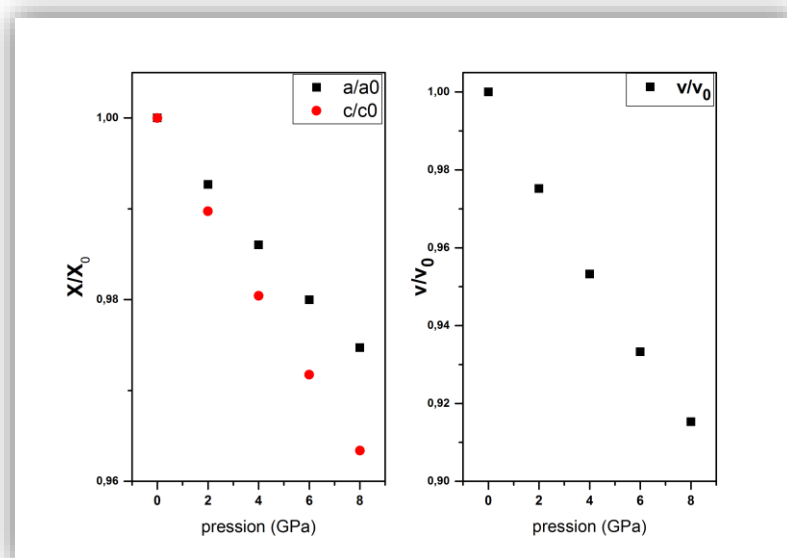


Figure III-9 : Variation de la proportion a/a_0 et c/c_0 et V/V_0 avec la pression pour la structure CaWO_4 dans sa phase scheelite calculer avec l'approche GGA.

Le tableau III-7. représente les valeurs des paramètre a , c , c/a et V optimisés sous l'effe pression avec les valeur expérimental disponibles.

Tableau III-7 : Les paramètres de maille de CaWO_4 sous pression de 0-8 GPa et les paramètres expérimentaux.

	$a(\text{Å})$		$c(\text{Å})$		c/a		$V(\text{Å}^3)$	
	Cal	Exp[22]	Cal	Exp[22]	Cal	Exp[22]	Cal	Exp[22]
0 GPa	5,294	5.243	11,497	11.374	2.170	2.169	322.707	312.7
2 GPa	5,25	5.1936	11,379	11.255	2.163	2.167	314.709	303.6
4 GPa	5,224	5.160	11,272	11.142	2.157	2.157	307.618	296.7
6 GPa	5,192	--	11,172	--	2.151	--	301.162	--
8 GPa	5,164	--	11,076	--	2.144	--	295.362	--

La figure III-10 représente les distances interatomiques de la structure scheelite CaWO_4 . Il est à remarquer que la distance entre proches voisins W-O diminue faiblement en fonction de la pression en comparaison avec les distances longues entre proche voisins Ca-O, ont conclu que la liaison W-O est plus rigide que la liaison Ca-O.

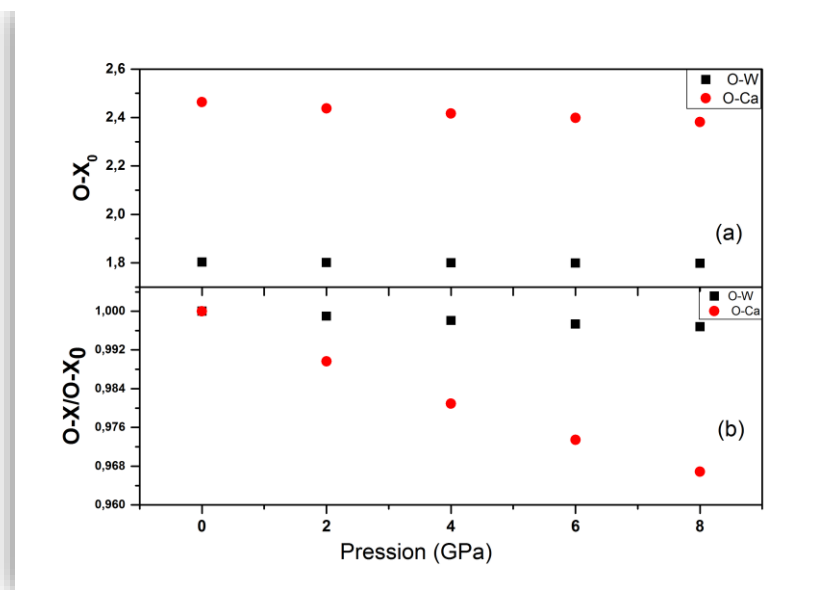


Figure III-10 : (a) La distances de liaisons Ca-O et W-O, (b) le rapport de la variations des liaisons de CaWO_4 dans phase Scheelite sous l'effet de pression.

La faible variation de la distance de la liaison W-O par rapport à celle de Ca-O est due à l'environnement tétrahydrique des atomes de tungsten avec ses proches voisins atomes d'oxygène qui forme des liaisons covalentes fortes décrites par une population de 0.75, tandis que la distance Ca-O ne forme aucune liaison forte (figure III-11). Nous prédisons que cette variation entre W-O va influencer sur les autres propriétés telles que la valeur du gap et les constantes élastiques ...etc.

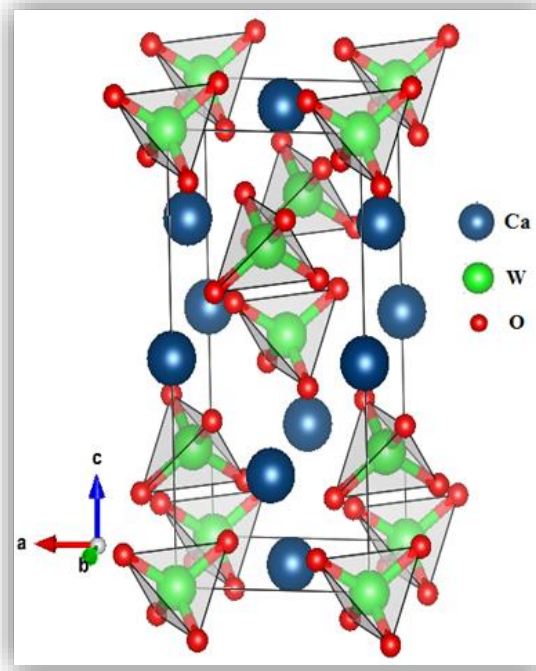


Figure III-11 : la structure tétragonale sous pression. Les atomes W sont au centre tétraédrique entourés de 4 atomes O.

III.5.3. Effet de pression sur les Propriétés électroniques du CaWO_4 :

Selon les figures III-12 et III-13 qui représentent les bandes d'énergie et la variation de la valeur du gap de CaWO_4 sous effet de pression, respectivement, on constate que :

- ✓ Toutes les structures de bande entre (MBV) et (MBC) se trouvent toujours situées au point Γ , donc le gap du composé reste direct dans la gamme de pression donnée.
- ✓ Une dépendance linéaire de E_g avec la pression et la pente de variation E_{g1} est très faible de l'ordre de (milli électron Volt).
- ✓ Si on relie les deux remarques précédentes, l'on peut dire que l'effet de pression sur les propriétés électroniques de la structure CaWO_4 est négligeable.

Ce résultat s'explique par la rigidité de la liaison W-O (voir figure III.12), sachant que le gap se situe entre MBV construit de la contribution de l'orbital p-O et MBC qui vient des orbital d-W.

La forme linéaire de la variation de l'énergie de gap en fonction de la pression est décrite par l'équation III-5, et les leurs valeurs des coefficients de l'équation tirées du fitting sont données dans tableau III-8.

$$E_g(p) = E_{g0} + \alpha p \quad \text{(III-5)}$$

Tableau III-8 : Les coefficients de l'équation de variation E_{gap} en fonction de pression.

	E_{g0}	α
E_g	4.0596	-0.0067

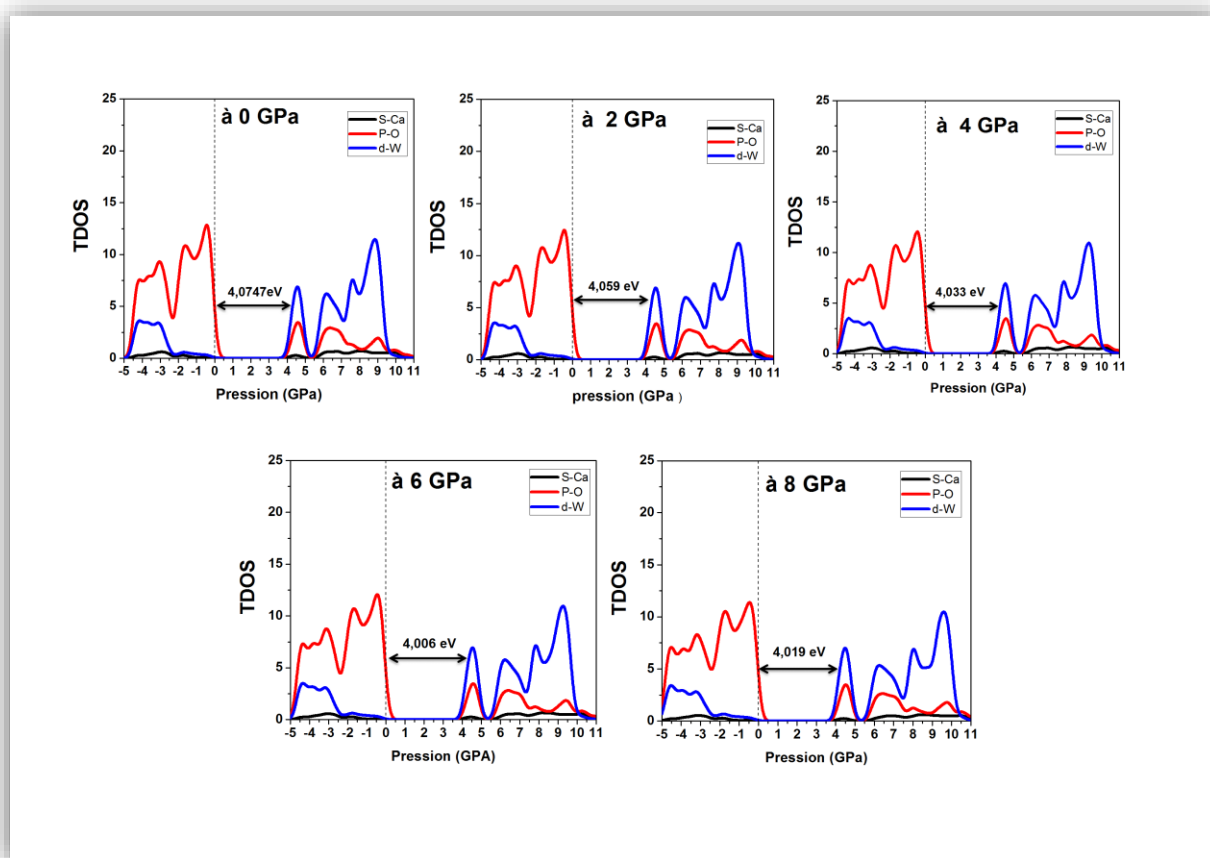


Figure III-12 : densité d'état total avec la pression pour CaWO_4 .

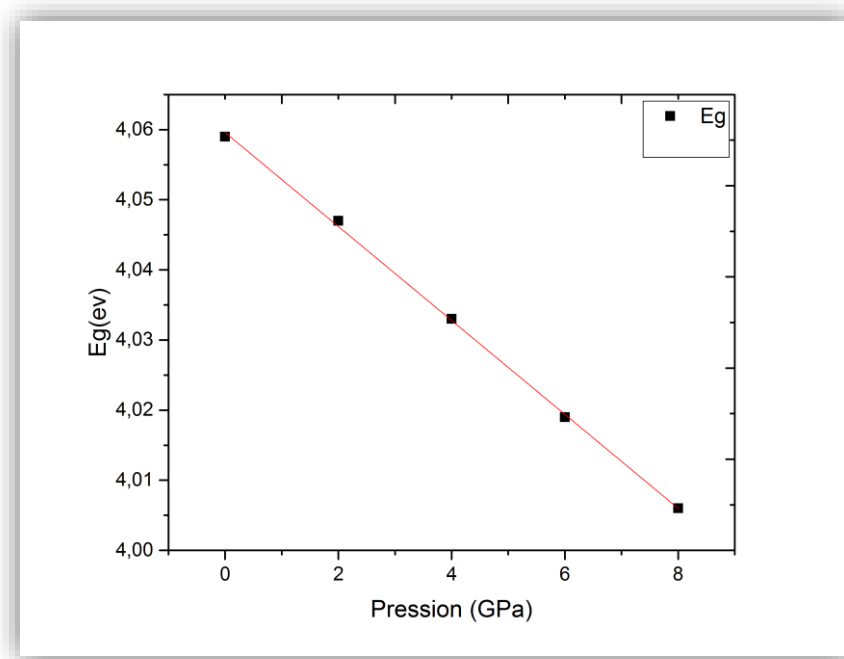


Figure III-13 : Variation de l'énergie de gap CaWO_4 en fonction de la pression.

III.5.3. Effet de pression sur les propriétés élastiques du CaWO_4 :

III.5.4.1. Introduction :

Afin d'analyser le comportement élastique de CaWO_4 dans sa phase scheelite sous l'effet de la pression hydrostatique, nous calculons la variation des différents paramètres, présentés précédemment à pression nulle ; les C_{ij} , les modules d'élasticité, en fonction de la pression hydrostatique jusqu'à 8 GPa.

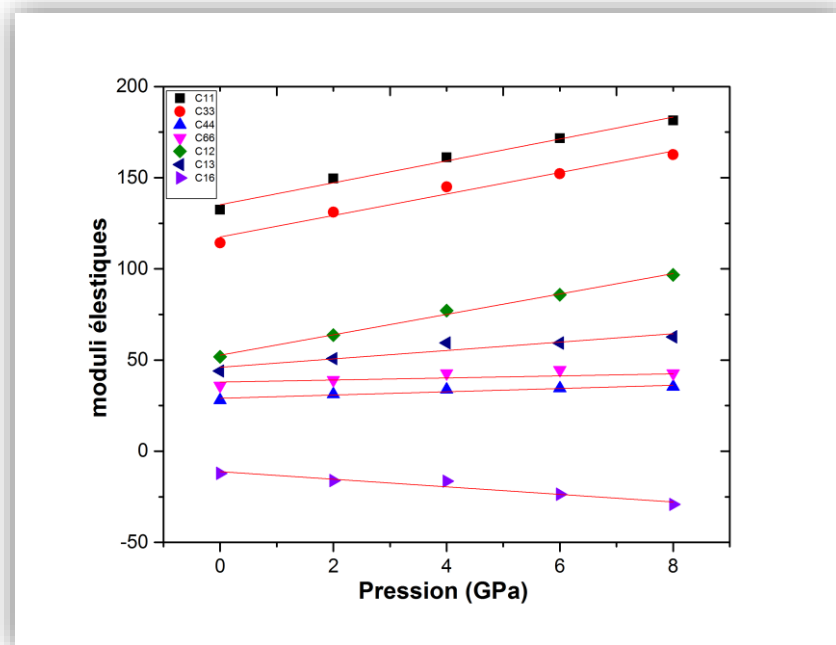
III.5.4.2. Effet de la pression sur les constantes élastique C_{ij} :

La figure III-14, présente la variation des sept constantes élastique indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} ...etc. sous l'effet de pression. Les valeurs obtenues des différentes constantes élastiques sous l'effet de pression affichent généralement un comportement linéaire. La représentation mathématique de ces lignes est donnée par l'équation III-6, et les valeurs de ces paramètres sont rassemblées dans le tableau III-9. On peut remarquer que C_{11} , C_{33} et C_{12} augmente plus rapidement avec la pression comparée à C_{44} , C_{66} et C_{13} .

$$C_{ij}(P) = \alpha + \beta \cdot P \quad \text{(III-6)}$$

Tableau III-9 : Les coefficients de l'équation de variation C_{ij} en fonction de pression.

	C11	C33	C44	C66	C12	C13	C16
α	135.20	117.48	29.034	37.928	52.669	46.035	-11.19
	$\pm 2,02$	$\pm 2,629$	$\pm 0,824$	$\pm 2,627$	$\pm 1,099$	$\pm 2,220$	$\pm 1,60$
β	6.006	5.892	0.893	0.565	5.595	2.300	-2.080

**Figure III-14** : Variation des constantes élastiques C_{ij} avec la pression pour CaWO_4 . Les résultats sont obtenus avec la GGA.

La variation de la réponse des C_{ij} du cristal sous l'effet de pression d'une constantes à une autre est la conséquence de la distribution des tétraèdres WO_4 qui varie dans les différentes directions x , y et z . Les directions qui contiennent plus de tétraèdres sont les directions les plus dures par rapport aux autres.

L'analyse de variation de module de compressibilité B en fonction des distances interatomiques, des semi-conducteurs (SC) les plus connus les SC de colonne IV, III-V et II-VI montre que le module augmente si la distance est diminuée par exemple, pour le diamant le

SC le plus dure avec une valeur de 1.54 \AA , $B = 450 \text{ GPa}$. Cette valeur diminue en fonction de la distance interatomique pour les autres SC de même types, figure III-15.

On remarque que notre matériau CaWO_4 se comporte de la même façon concernant. Une diminution de la distance W-O sous l'effet de pression influe sur les autres propriétés telle que les constantes élastique figure III-14, module de compressibilité B , figure III-17 et aussi les propriétés électroniques.

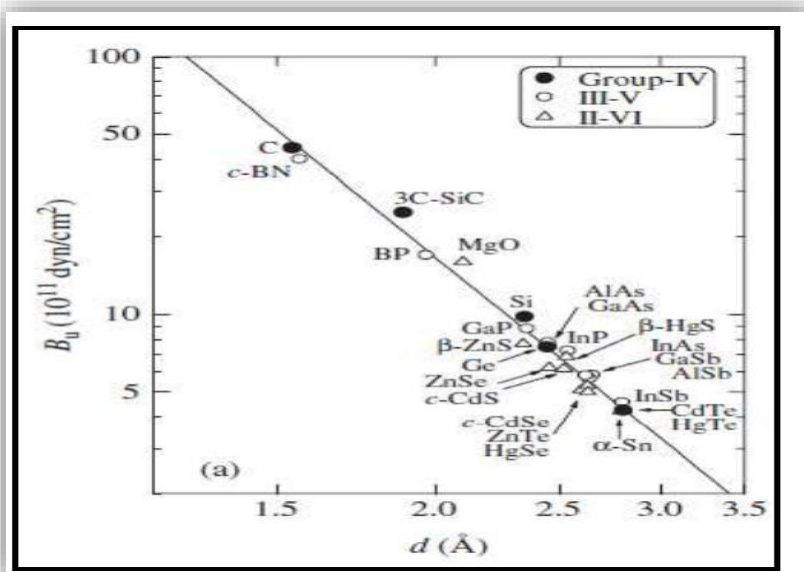


Figure III-15 : La variation du module de compressibilité on fonction des distances interatomiques de quelque SC IV, III-V et II-VI.

III.5.4.3. Stabilité mécanique de CaWO_4 sous pression :

La stabilité mécanique de la structure tétragonale sous l'effet de la pression pour un tel système nécessite que ses 7 constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{66} , C_{12} , C_{13} et C_{16} réalisent les conditions de stabilité suivantes qui sont différentes par rapport aux conditions à 0 GPa :

$$M_1 = C_{11} - P > 0$$

$$M_2 = C_{11} - P - |C_{12} + P| > 0$$

$$M_3 = (C_{33} - P)(C_{11} + C_{12}) - 2(C_{13} + P)^2 > 0$$

$$M_4 = C_{44} - P > 0$$

$$M_5 = C_{66} - P > 0$$

$$M_6 = (C_{66} - P)(C_{11} - C_{12} - 2P) - 2(C_{16})^2 > 0$$

La figure III-16 représenté l'évolution des conditions de stabilité mécanique en fonction de la pression pour la structure CaWO_4 .

Les critères de stabilité mécaniques M_1 , M_2 , M_3 , M_4 , M_5 et M_6 sont positives dans l'intervalle considérée pour la pression [0 ; 8 GPa]. En conséquence, CaWO_4 est stable dans la structure scheelite au cours de cette gamme de pression.

Nous pouvons remarqué aussi la décroissance de M_2 , M_4 et M_5 et M_6 avec la pression pour CaWO_4 , cela indique qu'à haute pression ($P > 8$ GPa) le matériau étudié peut devenir instable dans la structure scheelite cette prédiction est justifié par les résultats expérimentales qui montre l'établissement d'une nouvelle structure dite fergusonite, donc on peut dire que la pression de transition de la phase scheelite vers la phase fergusonite[23] est au alentours de 8 GPa pour le composé CaWO_4 .

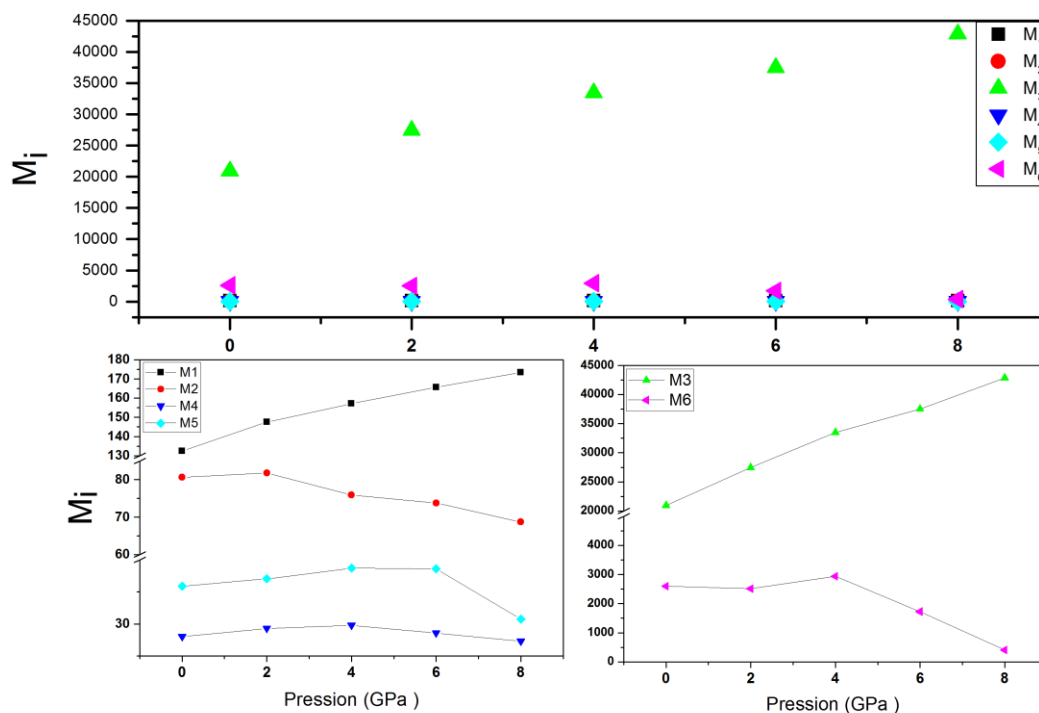


Figure III-16 : Evolution des conditions de stabilité mécanique en fonction de la pression pour la structure CaWO_4 dans sa phase scheelite.

III.5.4.4. Les modules d'élasticité sous pression

Les variations des valeurs des modules d'élasticité (B et G) pour CaWO_4 en fonction de la pression sont présentées sur le figure III-17. On observe clairement une dépendance linéaire dans la courbe des modules d'élasticité. La dépendance de B en fonction de la pression p est présentée par l'équation III-7 et leurs valeurs sont données dans tableau III-10.

$$B(p) = B_0 + B' \cdot P \quad (\text{III-7})$$

Le module B est caractérisé par une augmentation linéaire plus rapide par rapport à G sous l'effet de pression appliquée. Le comportement linéaire est plus remarquable dans le cas de B comparée au cas de G.

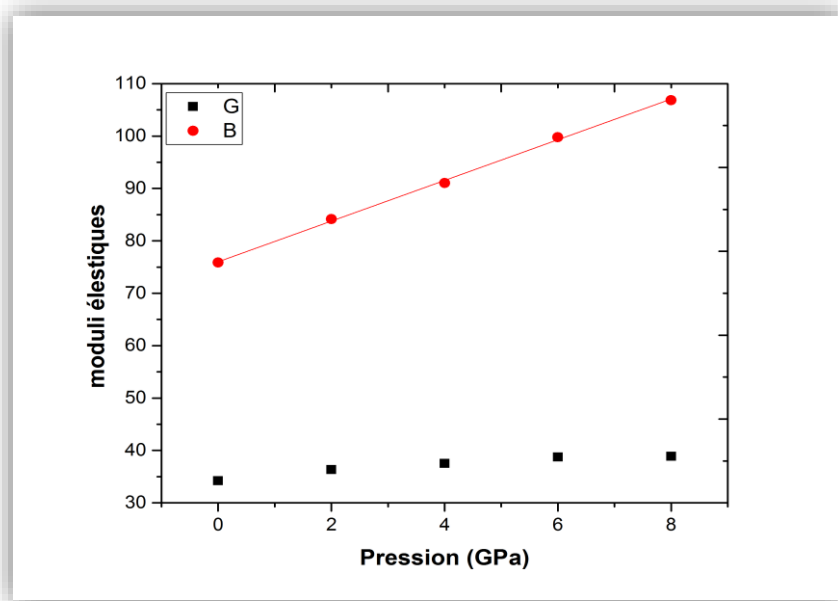


Figure III-17 : Variation des Modules d'élasticité isotropes (B et G) avec la pression pour CaWO_4 , calculés par la GGA.

Tableau III-10 : Les coefficients de l'équation de variation B en fonction de pression P .

Le coefficient	B_0	B'
Cal.	76.00	3.883
Exp.	77 ^a	4.9 ^a
	74 ^b	3.89 ^b

^a[24], ^b[25]

En outre, sur la figure III-18 nous avons tracé l'évolution du rapport B/G en fonction la pression. Nous trouvons que la valeur de B/G augmente graduellement avec l'accroissement de la pression exercée. Le rapport B/G supérieur à la valeur ($B/G > 1.75$), et par conséquent, ceci signifie que notre matériau est ductile et vient de plus en plus ductile sous l'effet de pression de 2.2 jusqu'à 2.8 B/G, on peut remarquer cette variation important est liée à la variation des valeurs B de 72GPa jusqu'à plus de 105GPa.

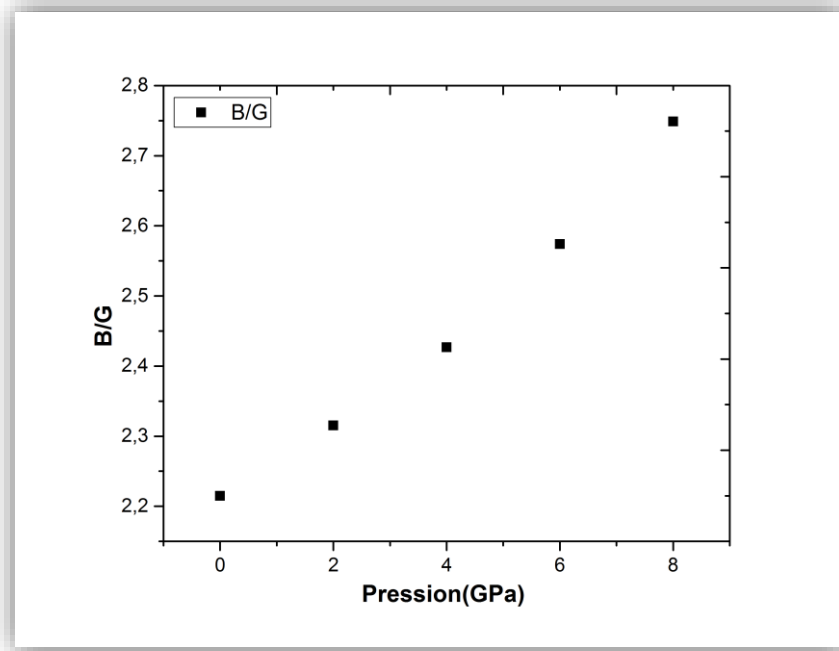


Figure III-18 : Variation des Module de B/G, en fonction de la pression, pour CaWO_4 . Les résultats sont obtenus avec la GGA.

Référence

- [1] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. Probert, K. Refson, and M. C. Payne, "First principles methods using CASTEP," *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, vol. 220, pp. 567-570, 2005.
- [2] J. P. Perdew, J. Chevary, and S. Vosko, "K. Jackson A., Pederson MR, Singh DJ, et Fioljais. C., "Atoms, molecules, solids and surfaces: Applications of generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Phys. Rev. B*, vol. 46, p. 6671, 1992.
- [3] A. Benmakhlouf, A. Bentabet, and B. Deghfel, "First Principles Study of Structural and Elastic Properties of BaWO₄ Scheelite Phase Structure under Pressure," *Analysis*, vol. 2044, p. 10001143, 2015.
- [4] A. Sleight, "Accurate cell dimensions for ABO₄ molybdates and tungstates," *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, vol. 28, pp. 2899-2902, 1972.
- [5] A. Senyshyn, H. Kraus, V. Mikhailik, and V. Yakovyna, "Lattice dynamics and thermal properties of Ca W O₄," *Physical Review B*, vol. 70, p. 214306, 2004.
- [6] T. H. Fischer and J. Almlof, "General methods for geometry and wave function optimization," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 96, pp. 9768-9774, 1992.
- [7] D. Rappoport, N. R. M. Crawford, F. Furche, and K. Burke, "Approximate Density Functionals: Which Should I Choose?," in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [8] J. Blakemore, "Semiconducting and other major properties of gallium arsenide," *Journal of Applied Physics*, vol. 53, pp. R123-R181, 1982.
- [9] Y. Zhang, N. Holzwarth, and R. Williams, "Electronic band structures of the scheelite materials CaMoO₄, CaWO₄, PbMoO₄, and PbWO₄," *Physical Review B*, vol. 57, p. 12738, 1998.
- [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] H. KHELIFA, "Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XNca₃," Université Ferhat Abbas de Sétif 1, 2013.
- [12] M. Born, "On the stability of crystal lattices. I," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1940, pp. 160-172.

- [13] M. Born and K. Huang, "Dynamical Theory of Crystal Lattices, édité par Clarendon," ed: Oxford, 1956.
- [14] W. Voigt, "Lehrbuch der Kristallphysik (Teubner, Leipzig, 1928)," *There is no corresponding record for this reference*, 1908.
- [15] A. Reuss, "Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle," *ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, vol. 9, pp. 49-58, 1929.
- [16] R. Hill, "The elastic behaviour of a crystalline aggregate," *Proceedings of the Physical Society. Section A*, vol. 65, p. 349, 1952.
- [17] S. Pugh, "XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 45, pp. 823-843, 1954.
- [18] J. Haines, J. Leger, and G. Bocquillon, "Synthesis and design of superhard materials," *Annual review of materials research*, vol. 31, pp. 1-23, 2001.
- [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. F. Nye, "Physical properties of crystals," 1957.
- [21] A. Benmakhlof, 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. M. Hazen, L. W. Finger, and J. W. Mariathan, "High-pressure crystal chemistry of scheelite-type tungstates and molybdates," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 46, pp. 253-263, 1985.
- [23] 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 $CaWO_4$ and $SrWO_4$," *Physical Review B*, vol. 72, p. 174106, 2005.
- [24] D. Errandonea, M. Somayazulu, and D. Häusermann, "Phase transitions and amorphization of $CaWO_4$ at high pressure," *physica status solidi (b)*, vol. 235, pp. 162-169, 2003.

- [25] A. Grzechnik, W. A. Crichton, M. Hanfland, and S. van Smaalen, "Scheelite CaWO_4 at high pressures," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, p. 7261, 2003.

Conclusion générale

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé CaWO_4 en phase scheelite sous pression, en utilisant l'approximation GGA paramétrée par la fonctionnelle de Perdew Wang (PW91) dans le cadre de la DFT comme il est implémentée dans le code CASTEP.

- ✓ Nos résultats concernant les propriétés structurales, calculés à pression nulle, sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Sous l'effet de pression les paramètres de mailles a , c et V diminuent et montre une dépendance quadratique avec la pression.
- ✓ La liaison W-O entre proches voisins W et O est plus rigide que celle de Ca-O.
- ✓ L'analyse de la structure de bande et la densité d'état (TDOS) et (PDOS) montre que le composé CaWO_4 est un semi-conducteur à large bande de gap direct. Il a été démontré que l'influence de la pression sur les propriétés électroniques est négligeable.
- ✓ Le calcul des constantes élastiques montre que le CaWO_4 est un matériau rigide, et stable mécaniquement à pression nulle selon les critères de Pugh. dans la gamme d'énergie de 0 à 8 GPa, l'analyse des critères de stabilité généralisées iniquement que le composé CaWO_4 est stable dans cette gamme de pression. Une dépendance linéaire a été identifiée entre les constantes élastiques C_{ij} , le module de compressibilité B est la pression.

Nous souhaitons que ce modeste travail présente une explication du comportement des propriétés physiques du composé CaWO_4 sous l'effet de pression et sera in guide pour comprendre les futurs résultats expérimentaux.

ملخص

أجريت أول مبادئ الحسابات في إطار نظرية دالية الكثافة لإستكشاف الخصائص الهيكلية، الإلكترونية والمرونية للبنية scheelite رباعي الزوايا CaWO_4 تحت ضغط يصل الي 8 GPa. لقد قمنا بحساب المعلمات الهيكلية للتوازن ; ثوابت الشبكة (a و b) وحجم V. CaWO_4 تظهر البنية الإلكترونية سلوك أشباه الموصلات مع وجود فجوة كبيرة مباشرة. نظرا لصلابة الرابطة W-O، الذي هو أصل من هذه الفجوة، فقد تبين أن تأثير الضغط على خصائص الإلكترونية يكاد لا يذكر. و بالإضافة إلى ذلك، فإننا نقدم دراسة خصائص المرونة لهذا المركب باستخدام نظرية اضطراب الكثافة الوظيفية (DFPT). وتبين لنا أن هذه المرحلة هي مستقرة ميكانيكيا ما يصل إلى 8GPa ، بعد تحليل ثابت المرونة المحسوبة.

Abstract

First-principles calculations in the framework of density functional theory have been conducted to explore the structural, electronic and elastic properties of the tetragonal scheelite structure CaWO_4 under pressure up to 8 GPa. We have calculated all of the equilibrium structural parameters; the lattice parameters (a and c) and the volume V. The CaWO_4 compound demonstrate semiconducting behavior with direct large band gap. Because of the rigidity of the W-O bond, which is the origin of the gap, it has been demonstrated that the influence of the pressure effect on the electronic property is negligible. Moreover, we present the investigation of the elastic properties of this compound using the density functional perturbation theory (DFPT). It is shown that this phase is mechanically stable up to 8 GPa after analyzing the calculated elastic constants.

Résumé

Des calculs du premier principe dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité ont été menés pour explorer les propriétés structurales, électroniques et élastiques de la structure tétragonale scheelite CaWO_4 sous pression jusqu'à 8 GPa. Nous avons calculé les paramètres structurales d'équilibre ; les paramètres de maille (a et c) et le volume V. Le composé CaWO_4 montre un comportement semi-conducteur avec un grand gap direct. En raison de la rigidité de la liaison W-O, qui est à l'origine du gap, il a été démontré que l'influence de l'effet de pression sur les propriétés électroniques est négligeable. De plus, nous présentons l'étude des Propriétés élastiques de ce composé à l'aide de la théorie des perturbations de la densité fonctionnelle (DFPT). On montre que cette phase est mécaniquement stable jusqu'à 8 GPa, après avoir analysé les constants élastiques calculés.