



كلية العلوم

Faculté des Sciences

Département: Sciences de la Matière

## ***Mémoire de Master***

**Domaine :** Sciences de la matière  
**Filière :** Physique  
**Option :** Physique des matériaux

**Présenté par:**

El-djemai Atallah

### **THEME**

---

Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques,  
élastiques des anti-pérovskites  $M_3SnO$  :(M=Ca, Ba, Sr)

---

Soutenance publique devant le Jury compose de :

Mr. GUBADJ A	Maître de Conférences A	Président
Mr. BENMAMAKHLOUF A	Maître –assistant A	Examineur
Mr. BOUCHNAFA M	Maître –assistant A	Examineur
Mr. HALIT M	Maître de Conférences A	Encadreur

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail*

*La mémoire de mon père qui reste toujours à mon  
cœur.*

*A celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse,  
Qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à  
ma mère.*

*A mes frères et à mes sœurs,*

*A toute la famille,*

*A tous mes amis,*

*A tous qui m'ont aidé de près ou de loin.*

*EL-DJEMAI Atallah*

## REMERCIEMENTS

*Avant tout, je remercie ALLAH qui m'a aidé à réaliser ce travail.*

*Je remercie mon encadreur Monsieur HALIT Mohamed Maître de conférence à l'université de Laghouat, pour m'avoir proposé un sujet de mémoire, ainsi que pour son dirigé et suivi ce travail.*

*Je tiens aussi à remercier l'ensemble des membres du jury.*

*J'adresse toute ma reconnaissance à Monsieur GUBADJ. A, professeur à l'université de Laghouat, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur BENMAKHLOUF. A et Monsieur BOUCHNAFA. M Maîtres de conférences à l'Université de Laghouat d'avoir acceptés d'être examinateurs de ce travail.*

*Mes plus sincères remerciements vont également à monsieur, MAABAD Said et monsieur, BOUCHNAFA Mohamed pour leurs aides.*

*Je remercie également tous mes collègues et mes amis pour leur soutien, leur présence, et leur encouragement.*

*Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.*

## ملخص :

بواسطة برنامج (CASTEP) الذي يستخدم طريقة شبه الكمون والتي تركز على نظرية دالية الكثافة (DFT) قمنا بحساب الخصائص البنيوية والالكترونية والميكانيكية للمركبات  $Ba_3SnO$  ،  $Ca_3SnO$  ،  $Sr_3SnO$  ولقد استعملنا تقريب التدرج المعمم (GGA) لاجل حساب كمون التبادل والترابط ( $V_{xc}$ ) بهدف حساب الخصائص البنيوية (ثابت الشبكة)، الإلكترونية (عصابات الطاقة، وكثافة الحالات) ، الخصائص المرورية (معاملات المرورية، وثوابت المرورية) ومن أجل تحسين حساب بنية عصابات الطاقة استعملنا طريقة تقريب (HSE06) والنتائج المتحصل عليها توافق النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة.

## Résumé :

On a étudié les propriétés structurales (constante de maille), électroniques (structure de bande, et densité d'états), et élastiques (les constantes élastiques, les modules d'élasticités) des composés ( $Ca_3SnO$ ,  $Ba_3SnO$ , et  $Sr_3SnO$ ). On a utilisé le code CASTEP basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), le formalisme du pseudo-potential et des ondes planes (PW-PP). l'énergie d'échange et de corrélation est évaluée dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE).

Pour améliorer le calcul de la structure de bande on utilise l'approximation (HSE06).

## Abstract :

We have studied the structural (grid constant), electronic (band structure and density of states), and elastic properties of compounds ( $Ca_3SnO$ ,  $Ba_3SnO$ , and  $Sr_3SnO$ ). We have used the CASTEP code which is based on the density functional theory (DFT), pseudo-potentials formalism and plane wave method. The exchange correlation energy was estimated under the gradient generalized approximation (GGA-PBE).

to improve the calculation of the band structure is used HSE06 approximation. and the results obtained agree experimental and theoretical results available.

# TABLE DES MATIERES

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

## CHAPITRE I

### LA METHODES AB-INITIO (DFT)

I-1 Introduction.....	3
I-2 L'équation de Schrödinger.....	3
I-2-1 Unités atomiques.....	4
I-2-2 L'approximation de Born-Oppenheimer.....	5
I-2-3 Approximation de Hartree.....	6
I-2-4 Méthode de Hartree-Fock.....	7
I-3 La théorie de la fonctionnelle de la densité.....	8
I-3-1 Introduction.....	8
I-3-2 Les théorème de Hohenberg et Kohn.....	8
I-3-2-1 Théorème 1 .....	9
I-3-2-2 Théorème 2.....	9
I-3-3 L'approche de Kohn-Sham.....	10
I-3-4 L'approximation de la densité locale.....	12
I-3-5 Extension de la LDA pour les systèmes magnétiques, la LSDA.....	13
I-3-6 L'approximation de Gradient généralisé (GGA).....	13
I-4 Théorème de Bloch.....	14
I-5 Echantillonnage de la zone de Brillouin.....	15
I-6 La méthode onde planes.....	15
I-7 L'énergie de coupure.....	15
I-8 Méthode de pseudo potentiel.....	15
I-9 Code de CASTEP.....	16

I-10 Conclusion.....	17
Références .....	18

## CHAPITRE II

### LES ANTI-PEROVSKITES

II-1 Les anti-pérovskites.....	20
II-2 Propriétés structurales et élastiques des matériaux $M_3SnO$ .....	20
II-2-1 Propriétés structurales.....	20
II-2-2 Propriétés élastiques des matériaux $M_3SnO$ .....	22
II-3 Les propriétés électroniques.....	23
II-3-1 La structure des bandes d'énergie.....	23
II-3-1-1 La théorie des bandes.....	23
II-3-1-2 structure des bandes d'un cristal.....	23
II-3-1-3 La bande d'énergie interdite.....	24
II-3-2 La densité d'état électronique.....	25
II-4 Les propriétés élastiques.....	25
II-4-1 Introduction.....	25
II-4-2 La loi de comportement.....	26
II-4-3 Le tenseur de déformation.....	27
II-4-4 Le tenseur des contraintes.....	27
II-4-5 Relation contrainte-déformation.....	28
II-4-6 Propriétés mécaniques.....	29
II-4-6-1 Module de compressibilité.....	29
II-4-6-2 Les conditions de stabilité mécanique.....	30
II-4-6-3 Formules des modules d'élasticité pour des solides polycristallins.....	30
II-4-6-4 Facteur d'anisotropie.....	31
II-4-6-5 Module de Young.....	31

II-4-7 La température de Débye.....	32
II-5 Conclusion.....	32
Références .....	33

## CHAPITRE III

### RESULTATS ET DISCUSSION

III-1 Introduction.....	35
III-2 Propriétés structurales des composés $M_3SnO$ .....	35
III-2-1 Détail de calcul.....	35
III-2-2 Paramètres d'entrée.....	35
III-2-3 Convergence de Ecut et NK-point.....	37
III-2-4 L'optimisation.....	40
III-3 Propriétés électroniques.....	42
III-3-1 La structure de bande.....	42
III-3-2 Densité d'états électroniques.....	46
III-3-3 L'analyse de population de Millikan.....	52
III-3-4 La densité de charge électronique.....	53
III-4 Les propriétés élastiques des composés $M_3SnO$ .....	55
III-4-1 Introduction .....	55
III-4-2 Les constantes élastiques.....	57
III-4-3 Les modules d'élasticité.....	58
III-4-4 L'anisotropie élastique.....	59
III-4-5 Température de Debye.....	61
III-5 Conclusion.....	62
Références .....	64
Conclusion générale.....	65

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I-1 :</b> Relation entre système interactif et un système sans interaction.....	10
<b>Figure I-2 :</b> Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations Kohn et Sham.....	12
<b>Figure I-3 :</b> Illustration Schématise le potentiel de tout-électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes.....	16
<b>Figure II-1:</b> La structure anti-pérovskite des composés $M_3TtO$ .....	21
<b>Figure II-2:</b> Les constantes élastiques de composé $Ca_3SnO$ en fonction de la pression.....	22
<b>Figure II-3:</b> La structure des bandes des électrons dans un cristal.....	23
<b>Figure II-4:</b> La structure de bande de $Ca_3SnO$ .....	24
<b>Figure II-5:</b> L'essai de traction.....	26
<b>Figure II-6:</b> Diagramme de déformation.....	27
<b>Figure II-7:</b> Les composantes de tenseur des contraintes.....	28
<b>Figure III-1:</b> La structure cristalline des composés $M_3SnO$ .....	36
<b>Figure III-2-a:</b> Convergence de l'énergie totale de $Ca_3SnO$ en fonction de l'énergie de coupure ( $E_{cut}$ ).....	37
<b>Figure III-2-b:</b> Convergence de l'énergie totale de $Ca_3SnO$ en fonction du nombre de K point.....	38
<b>Figure III-3-a:</b> Convergence de l'énergie totale de $Ba_3SnO$ en fonction de l'énergie de coupure ( $E_{cut}$ ).....	38
<b>Figure III-3-b:</b> Convergence de l'énergie totale de $Ba_3SnO$ en fonction du nombre de K point.....	39
<b>Figure III-4-a:</b> Convergence de l'énergie totale de $Sr_3SnO$ en fonction de l'énergie de coupure ( $E_{cut}$ ).....	39
<b>Figure III-4-b:</b> Convergence de l'énergie totale de $Sr_3SnO$ en fonction du nombre de K point.....	40
<b>Figure III-5:</b> Première zone de Brillouin pour le réseau cubique (Pm-3m) et les points-k de haute symétrie.....	42
<b>Figure III-6:</b> La structure de bandes $Ca_3SnO$ dans l'approximation GGA-PBE.....	43
<b>Figure III-7:</b> La structure de bandes $Ba_3SnO$ dans l'approximation GGA-PBE.....	43

<b>Figure III-8:</b> La structure de bandes $\text{Sr}_3\text{SnO}$ dans l'approximation GGA-PBE.....	<b>44</b>
<b>Figure III-9 :</b> La structure de bandes $\text{Ca}_3\text{SnO}$ dans l'approximation HSE06.....	<b>44</b>
<b>Figure III-10:</b> La structure de bandes $\text{Ba}_3\text{SnO}$ dans l'approximation HSE06.....	<b>45</b>
<b>Figure III-11:</b> La structure de bandes $\text{Sr}_3\text{SnO}$ dans l'approximation HSE06.....	<b>45</b>
<b>Figure III-12:</b> Le DOS partiel du $\text{Ca}_3\text{SnO}$ dans l'approximation GGA-PBE.....	<b>47</b>
<b>Figure III-13:</b> Le DOS partiel du $\text{Ba}_3\text{SnO}$ dans l'approximation GGA-PBE.....	<b>48</b>
<b>Figure III-14:</b> Le DOS partiel du $\text{Sr}_3\text{SnO}$ dans l'approximation GGA-PBE.....	<b>49</b>
<b>Figure III-15:</b> Le DOS partiel du $\text{Ba}_3\text{SnO}$ dans l'approximation HSE06.....	<b>51</b>
<b>Figure III-16:</b> Densité de charge dans le plan (110) et le plan (200) pour le composé $\text{Ca}_3\text{SnO}$ .....	<b>54</b>
<b>Figure III-17:</b> Densité de charge dans le plan (100) et le plan (200) pour le composé $\text{Ba}_3\text{SnO}$ .....	<b>54</b>
<b>Figure III-18:</b> Densité de charge dans le plan (110) et le plan (200) pour le composé $\text{Sr}_3\text{SnO}$ .....	<b>55</b>
<b>Figure III-19:</b> L'étape de calcul du tenseur élastique.....	<b>56</b>
<b>Figure III-20:</b> L'anisotropie du module de Young pour le composé $\text{Ca}_3\text{SnO}$ .....	<b>60</b>
<b>Figure III-21:</b> L'anisotropie du module de Young pour le composé $\text{Ba}_3\text{SnO}$ .....	<b>61</b>
<b>Figure III-22:</b> L'anisotropie du module de Young pour le composé $\text{Sr}_3\text{SnO}$ .....	<b>61</b>

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I-1</b> : Les unités atomiques utilisées.....	<b>4</b>
<b>Tableau II-1</b> : Les paramètres cristallins des composés $M_3SnO$ .....	<b>21</b>
<b>Tableau III-1</b> : Les paramètres, le groupe d'espace et les nombres atomiques des composé $M_3SnO$ .....	<b>36</b>
<b>Tableau III-2</b> : Les valeurs de convergence de $Ca_3SnO$ , $Ba_3SnO$ , et $Sr_3SnO$ par GGA-PBE.....	<b>40</b>
<b>Tableau III-3</b> : Valeurs des paramètres optimisé par le code CASTEP du matériau $M_3SnO$ .....	<b>41</b>
<b>Tableau III-4</b> : Les forces après l'optimisation des matériaux $M_3SnO$ .....	<b>41</b>
<b>Tableau III-5</b> : L'énergie de gap calculée comparée à d'autres résultats.....	<b>46</b>
<b>Tableau III-6</b> : Les populations et leurs différentes liaisons correspondantes.....	<b>52</b>
<b>Tableau III-7</b> : L'analyse de population de Millikan pour chaque liaison.....	<b>52</b>
<b>Tableau III-8</b> : Les charges partielles des orbitales, charge totale pour chaque atome et la charge transféré e entre les constituants des trois composés $M_3SnO$ .....	<b>53</b>
<b>Tableau III-9</b> : Les modules d'élasticité $C_{ij}$ en (GPa) du $Ca_3SnO$ en GGA-PBE.....	<b>57</b>
<b>Tableau III-10</b> : Les modules d'élasticité $C_{ij}$ en (GPa) du $Ba_3SnO$ en GGA-PBE.....	<b>57</b>
<b>Tableau III-11</b> : Les modules d'élasticité $C_{ij}$ en (GPa) du $Sr_3SnO$ en GGA-PBE.....	<b>58</b>
<b>Tableau III-12</b> : Les modules d'élasticités en GPa.....	<b>59</b>
<b>Tableau III-13</b> : Le facteur d'anisotropie des composés $M_3SnO$ .....	<b>60</b>
<b>Tableau III-14</b> : Calcul de la vitesse longitudinal, la vitesse transversale, la vitesse moyenne, et la température de Debye.....	<b>62</b>

*INTRODUCTION*  
*GENERALE*

## Introduction général

---

Des inverses pérovskites de séries  $M_3XO$  ( $M : Ca, Ba, Sr, Eu ; X = Sn, Pb$ ) cristallisent dans la structure cubique anti-pérovskite (groupe d'espace  $pm\bar{3}-m$ ). Ces anti-pérovskites de la formule générale  $M_3SnO$  où ( $M : Ca, Ba, Sr$ ) ont été synthétisées par la première fois en 1980. Les paramètres de mailles ont dans la gamme (4.8- 5.5 Å°),

Des études ab-initio basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ont été réalisées sur ces composés pour trouver les propriétés structurales, électroniques, élastiques. Les calculs des propriétés électroniques montrent que les structures de bande contiennent un gap énergétique étroit, qui permet d'indiquer un caractère semi-métallique.

On utilise le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package). Ce programme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il a utilisé une technique de couplage entre (PW), l'approche des ondes planes et les pseudo-potentiels (PP). Ce programme permet d'obtenir l'énergie totale à l'état fondamental du système.

Le but de ce travail est de calculer les propriétés structurales, électroniques, et élastiques des composés  $M_3SnO$  ( $M= Ca, Ba, Sr$ ).

Le travail que nous présentons dans ce travail comprend trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous rappelons le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui regarde la densité électronique comme variable fondamentale et toutes les propriétés physiques, notamment l'énergie totale du système d'électrons qui peut être exprimées comme une fonction de celle-ci. Cette densité peut être obtenue par la résolution des équations de Kohn et Sham en utilisant un système d'équation de Schrödinger mono-électroniques avec des approximations dite LDA ou GGA.

Nous avons divisé le deuxième chapitre en deux parties. La première partie concerne l'étude bibliographique des propriétés physiques des anti-pérovskites  $M_3SnO$  et leurs applications à savoir les propriétés électroniques et élastiques. La deuxième partie est consacrée aux formules relatives aux constantes élastiques ainsi des formules des modules d'élasticité avec la température de Debye pour un système cubique.

## Introduction général

---

Le chapitre trois a été consacré à la présentation des résultats de nos calculs avec une discussion parallèle et une comparaison de ceux-ci avec les résultats d'autres travaux théoriques et expérimentaux.

*CHAPITRE I*  
*LA METHODE AB-INITIO*  
*(DFT)*

**I-1. Introduction :**

La théorie quantique des solides a pour objet l'étude des propriétés physiques des solides à partir de leurs constituants microscopiques. Il s'agit de décrire et ou de prédire les propriétés d'un solide à partir de sa structure microscopique et des interactions entre particules élémentaires : les ions et les électrons qui le composent.

La description quantique d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile. Ce problème est impossible à résoudre de manière exacte. Pour cette raison, des approximations doivent être faites.

**I-2. L'équation de Schrödinger :**

Considérons un système cristallin constitué par n électrons et N noyaux atomiques. L'état stationnaire de ces particules est décrit par l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\psi (r_i , R_j) = E\psi (r_i , R_j) \tag{I-1}$$

$\hat{H}$  Est l'opérateur Hamiltonien du cristal, qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et potentiel), E est l'énergie totale du système, et  $\psi$  est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux ( $R_j$ ) et des électrons ( $r_i$ ). Toutes l'information est contenue dans la fonction d'onde  $\psi$  [1].

L'Hamiltonien de ce système cristallin à la forme suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} \tag{I-2}$$

Avec:

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{M_j} \Delta_j : \text{énergie cinétique des noyaux.}$$

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{m_e} \Delta_i : \text{énergie cinétique des électrons.}$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{k>i}^n \frac{e^2}{r_{ik}} : \text{énergie potentiel d'interaction électron-électron.}$$

$$\hat{V}_{eN} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \frac{e^2 Z_j}{r_{ij}} : \text{énergie potentiel d'interaction noyau-électron.}$$

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^n \sum_{l>j}^N \frac{e^2 Z_j Z_l}{R_{jl}} : \text{énergie potentiel d'interaction noyau-noyau.}$$

Dont  $\hbar = h/2\pi$  et :

$h$  : constante de Planck

$m_e$  : Masse de l'électron

$e$  : la charge de l'électron

$M_j$  : Masse du noyau  $j$ ,

$r_{ij}$  : Distance entre l'électron  $i$  et le noyau  $j$ ,

$R_{jl}$  : la distance entre le noyau  $j$  et le noyau  $l$  dont les charges nucléaires sont respectivement  $Z_j$  et  $Z_l$ .

$\Delta_i$  est le Laplacien de  $\Gamma^{\text{ème}}$  particule (électron ou noyau), définit de la manière suivante :

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \tag{I-3}$$

**I-2-1. Unités atomiques :**

Afin de faciliter le calcul, il est plus commode de travailler avec les unités atomiques que les unités du système international SI. Ces unités sont présentées dans le tableau (I-1) :

Grandeur	Symbole	Unité (SI)	Unité atomique
Masse de l'électron	$m_e$	$9.1096 \times 10^{-31}$ kg	1ua
Charge de l'électron	$E$	$-1.6022 \times 10^{-19}$ C	1ua
Longueur (rayon de Bohr)	$a_0$	$0.52918 \times 10^{-31}$ m	1ua=1( Bohr)
Energie	$E_0$	$4.359743 \times 10^{-18}$ J	1ua=1( hartree)
Moment cinétique	$\hbar$	$1.0646 \times 10^{-34}$ J/s	1ua

**Tableau (I-1):** les unités atomiques utilisés.

Avec  $4\pi\epsilon_0 = 1$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{1}{M_j} \Delta_j + \sum_{i=1}^n \sum_{k>i}^n \frac{1}{r_{ik}} - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \frac{Z_j}{r_{ij}} + \sum_{j=1}^N \sum_{l>j}^N \frac{Z_j Z_l}{R_{jl}} \right] \psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) = E \psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) \quad (\text{I-4})$$

La résolution de l'équation de Schrödinger (I-4) est impossible car cette équation contient  $3(z+1)N$  variables. Puisque un  $\text{cm}^3$  d'un solide cristallin contient  $10^{22}$  atomes, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée. On commence par la première approximation qui est celle de Born-Oppenheimer.

**I-2-2. L'approximation de Born-Oppenheimer :**

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger (I-4). Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la différence importante entre la masse de l'électron et celle du noyau (environ 1836 fois moindre de celle du proton) [2].

L'Hamiltonien décrit dans l'équation (I-4) peut être simplifié, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle ( $T_N = 0$ ) et l'énergie d'interaction entre les noyaux devient constante ( $V_{NN} = \text{constante}$ ).

L'Hamiltonien H de (I-4) devient ainsi :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \quad (\text{I-5})$$

L'Hamiltonien électronique s'écrit comme suit :

$$H_{\text{él}} = T_e + V_{ee} + V_{eN} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i + \sum_{i=1}^n \sum_{k>i}^n \frac{1}{r_{ik}} - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \frac{Z_j}{r_{ij}} \quad (\text{I-6})$$

La fonction d'onde est de la forme suivante :

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_{\text{él}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Phi(\mathbf{R}) \quad (\text{I-7})$$

Où  $\Phi(\mathbf{R})$  est la fonction d'onde nucléaire, et  $\psi_{\text{él}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  la fonction d'onde électronique.

Cette fonction d'onde se sépare, donc, en deux parties. Une fonction d'onde dépend de la position électronique et de la position des noyaux. L'autre fonction dépend seulement des positions des noyaux.

Par conséquent, l'équation de Schrödinger de (I-4) se réduit à l'équation électronique qui s'écrit :

$$H_{\text{él}}\psi_{\text{él}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{\text{él}}(\mathbf{R}) \cdot \psi_{\text{él}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{I-8})$$

$E_{\text{él}}$  est l'énergie des électrons.

L'énergie totale est obtenue en ajoutant à  $E_{\text{él}}$  le terme  $V_{\text{NN}}$  de répulsion nucléaire :

$$E_{\text{B.O}} = E_{\text{él}} + V_{\text{NN}} = E_{\text{él}} + \sum_{j=1}^n \sum_{l>j}^N \frac{Z_j Z_l}{R_{jl}} \quad (\text{I-9})$$

Born et Oppenheimer ont aussi montré que le mouvement des atomes est régi par une équation de type Schrödinger où le potentiel dépend de l'énergie électronique évaluée par l'équation (I-10).

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{1}{M_j} \Delta_j + E_{\text{B.O}}(\mathbf{R}) \right] \Phi(\mathbf{R}) = E_{\text{N}} \Phi(\mathbf{R}) \quad (\text{I-10})$$

$E_{\text{B.O}}(\mathbf{R})$  joue donc le rôle d'une énergie potentiel pour le mouvement des noyaux.

L'approximation de Born-Oppenheimer est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger. Elle permet de ramener le problème multi-corps de 'N+n' à un problème de 'N électrons. Malheureusement, ce problème à N électrons reste encore très complexe car l'équation de Schrödinger n'admet pas de solution analytique sauf dans des cas très simple comme celui de l'atome d'hydrogène.

### **I-2-3. Approximation de Hartree :**

La complexité de résoudre l'équation de Schrödinger est due aux interactions électron-électron [3]. Dans l'approximation de Hartree en 1928, on considère les électrons comme indépendants les uns des autres où chaque électron se déplace dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux. Le traitement consiste à réduire le problème de N corps au problème à un seul électron. Cela permet de considérer la fonction du système électronique comme le produit des fonctions d'onde mono-électroniques [4].

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Phi_1(r_1) \cdot \Phi_2(r_2) \dots \Phi_N(r_N) \quad (I-11)$$

Dans cette théorie appelée aussi théorie du champ moyen, la corrélation entre les électrons est supposée nulle.

L'équation de Schrödinger à un seul électron s'écrit donc :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{Hartree} + V_{ext}\right) \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (I-12)$$

Où :  $V_{ext} = -\sum_{j=1}^n \frac{Z_j}{r_{ij}}$  et  $V_{Hartree} = \int n(r') \frac{1}{|r-r'|} d^3r'$

Avec :

$$n(r') = \sum_{j=1}^N \Phi_j^*(r) \Phi_j(r)$$

$V_{ext}$  est le potentiel extérieur des noyaux et  $V_{Hartree}$  est le champ moyen des autres électrons appelé aussi potentiel de Hartree. Par contre,  $n(r')$  représente la densité électronique.

L'énergie totale du système égale à la somme des énergies de tous les électrons. elle est donnée par l'équation suivante :

$$H_{\text{é}l} = \sum_{i=1}^N H_i = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2}\Delta_i + \sum_{k>i}^N \frac{1}{r_{ik}} - \sum_{j=1}^n \frac{Z_j}{r_{ij}}\right) \quad (I-13)$$

$$\text{Avec : } E_e = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (I-14)$$

**I-2-4.Méthode de Hartree-Fock :**

La fonction d'onde donnée par l'équation (I-11) est incomplète, car elle ne prend pas en compte ni l'indiscernabilité des électrons ni le principe d'exclusion de Pauli.

Pour résoudre le précédent problème, Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un «déterminant de Slater » [5].

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Phi_1(x_1)\Phi_2(x_1) & \dots & \Phi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(x_N)\Phi_2(x_N) & \dots & \Phi_N(x_N) \end{bmatrix} \quad (I-15)$$

Les variables  $x_i$  représentent ici les coordonnées d'espace et de spin.  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est le facteur de normalisation,  $N$  étant le nombre d'électrons.

On constate que la fonction d'onde sous la forme de déterminant de Slater respecte le principe de Pauli.

En utilise le principe variationnel [6] La théorie Hartree-Fock permet d'affirmer que, pour l'état fondamental, la valeur de l'énergie associée à n'importe quelle fonction d'onde normalisée et antisymétrique  $\Psi$  sera toujours supérieure ou égale à l'énergie associée à la fonction d'onde exacte  $\Psi_0$  d'où  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle \geq E_0$ ,  $E_0$  représentant la plus basse valeur propre associée à la fonction propre exacte.

### **I-3. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :**

#### **I-3-1. Introduction:**

Le concept fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité électronique. C'est en fait une idée ancienne basée sur le postulat proposé par Thomas [7] et Fermi [8].

Cette théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) a été élaborée pendant les années 1964 et 1965, par Hohenberg-Kohn [9] et Kohn-Sham [10]. Ils ont repris la théorie de Thomas-Fermi. L'objectif est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Le principe consiste à une reformulation du problème à  $N$  corps à l'aide des équations type Schrödinger à une seule particule, nommées les équations de Kohn-Sham [10]. La résolution de ces équations conduit à l'énergie totale  $E[n(r)]$  et à la densité électronique  $n(r)$  de l'état fondamental.

#### **I-3-2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :**

La DFT a pour objectif de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Elle repose sur un théorème fondamental qui se divise en deux parties et démontré par *Hohenberg-Kohn* [9].

**I-3-2-1. Théorème 1 :**

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn s'énonce de la manière suivante :

Le potentiel externe  $V_{ext}(r)$  est déterminé de façon unique, à une constante près, par la densité de l'état fondamental  $\rho(r)$ . Comme  $V_{ext}(r)$  définit à son tour l'Hamiltonien  $H$ , toutes les propriétés de l'état fondamental à plusieurs particules sont déterminées par  $\rho(r)$ .

La démonstration de ce 1<sup>ère</sup> théorème est simple. Soit deux potentiels externes  $V_{ext}$  et  $V'_{ext}$  différents ( $V_{ext} \neq V'_{ext} + cste$ ) donnant lieu à la même  $\rho$  :

$$\rho \rightarrow V_{ext} \rightarrow H = T + V_{ext} + V_{ee} \rightarrow \psi$$

$$\rho \rightarrow V'_{ext} \rightarrow H' = T + V'_{ext} + V_{ee} \rightarrow \psi'$$

Les fonctions d'ondes  $\psi$  et  $\psi'$  sont supposées qu'elles peuvent avoir la même densité de l'état fondamental. En utilisant le principe variationnel [11], nous avons :

$$\begin{aligned} E_0 < \langle \psi' | H | \psi' \rangle &= \langle \psi' | H' | \psi' \rangle + \langle \psi' | H - H' | \psi' \rangle \\ &= E'_0 + \int \rho(r)(V_{ext}(r) - V'_{ext}(r))dr \end{aligned} \quad (I-16)$$

$$\begin{aligned} E'_0 < \langle \psi | H' | \psi \rangle &= \langle \psi | H | \psi \rangle + \langle \psi | H' - H | \psi \rangle \\ &= E_0 + \int \rho(r)(V'_{ext}(r) - V_{ext}(r)).dr \end{aligned} \quad (I-17)$$

L'addition de (1) et (2) conduit à la contradiction suivante:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$$

et par conséquent, notre supposition de départ doit être fausse. Alors, pour un système non dégénéré, il ne peut y avoir deux potentiels externes différents produisant la même densité de l'état fondamental [12].

**I-3-2-2. Théorème 2 :**

Il existe une fonctionnelle universelle de la densité  $F_{HK}[n]$  indépendante du potentiel extérieur  $V$ , qui peut être formellement défini par :

$$F_{HK}[n(r)] = \langle \psi[n] | T + V_{ee} | \psi[n] \rangle = T[n(r)] + V_{ee}[n(r)] \quad (I-18)$$

Où  $T$  et  $V_{ee}$  représentent, respectivement, l'opérateur d'énergie cinétique, l'opérateur d'interaction électron-électron.

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelles de la densité, qui s'écrit :

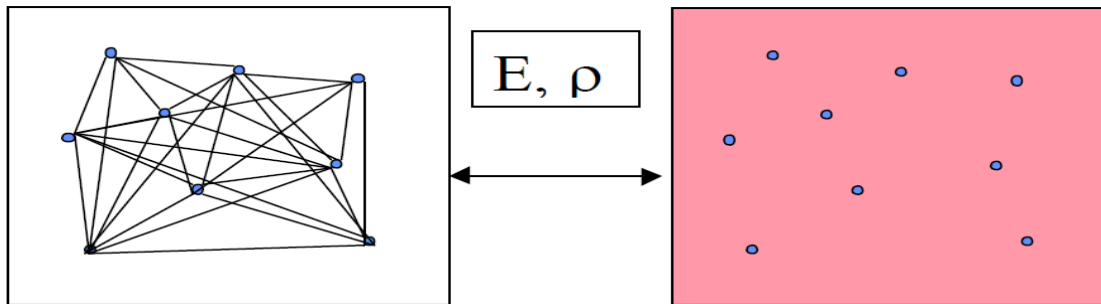
$$E[n] = F_{HK}[n] + \int dr v(r)n(r) \quad (I-19)$$

Le terme  $\int drv(r)n(r)$  représente l'interaction noyaux-électrons.

La fonctionnelle  $E[n]$  est minimale lorsque  $n(r)$  correspond à la densité électronique de l'état fondamental. Cette propriété est connue sous le nom du principe variationnel de Hohenberg et Kohn. L'expression est importante puisqu'elle permet de connaître la fonctionnelle de la densité  $n(r)$  associée à l'état fondamental de n'importe quel système.

**I-3-3. L'approche de Kohn-Sham :**

L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction est inconnue. L'idée de base de l'approche de Kohn-Sham (en 1965) est de remplacer le système réel de  $N$  électrons en interaction, qui est difficile à étudier, par un système fictif de  $N$  électrons indépendants (sans interactions) de même densité électronique que le système réel en interaction [13]. En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte de l'énergie cinétique d'un système de  $N$  électrons non interagissant comme une fonctionnelle de la densité  $T_S[n(r)]$ . La densité du système fictif est alors construite à partir d'une somme de probabilités mono-électroniques. La figure (I-1) représente la relation entre système-interactif et un système sans interaction cette relation est affichée.



**Figure (I-1) :**Relation entre système-interactif (côté gauche)et un système sans interaction (côté droite).

L'énergie de ce système est donc donnée par :

$$T_S[n] = \sum_{i=1}^N \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle \tag{I-20}$$

$$\text{Avec : } n(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \tag{I-21}$$

La fonctionnelle d'un système en interaction est donnée par l'expression suivante :

$$F[N] = T_S[n] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{XC}[n] \quad (I-22)$$

C'est une fonctionnelle universelle qui ne dépend pas explicitement du potentiel extérieur.

Et l'énergie d'échange-corrélation de Kohn-Sham est définie comme suit:

$$E_{XC}[n] = (T[n] - T_S[n]) + (V_{ee}[n] - V_H[n]) \quad (I-23)$$

Avec:

$T[n]$  est l'énergie cinétique du système d'électrons en interaction,

$V_H$  l'énergie électrostatique de Hartree.

$E_{XC}[n]$  Comprend la correction de l'énergie cinétique pour un système en interaction  $T(n)$  et la correction de Hartree dans l'interaction électron-électron.

L'énergie totale du système peut se mettre sous la forme suivante :

$$E[n(r)] = T_S[n(r)] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int dr v(r)n(r) + E_{XC}[n(r)]$$

En appliquant le principe variationnel à cette fonctionnelle on trouve :

$$\frac{\partial E[n(r)]}{\partial n(r)} = \frac{\partial T_S[n(r)]}{\partial n(r)} + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr + v(r) + \frac{\partial E_{XC}[n(r)]}{\partial n(r)} \quad (I-24)$$

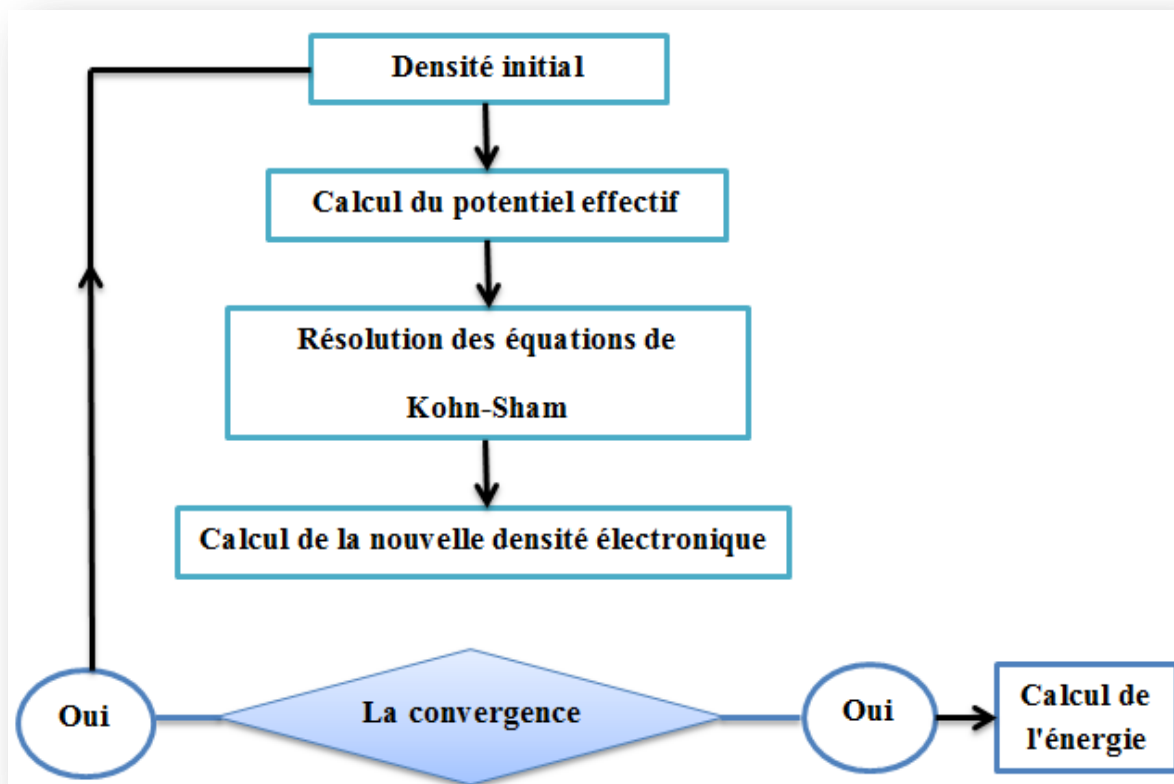
La détermination de l'état fondamentale du système revient alors à résoudre un ensemble d'équations appelées équations de Kohn-Sham.

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(r) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (I-25)$$

Avec :  $V_{eff}(r) = v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr + V_{XC}$  et  $V_{XC} = \frac{\partial E[n(r)]}{\partial n(r)}$

Les équations de Kohn-Sham sont probablement les plus importantes de la DFT à travers lesquelles le traitement du problème à plusieurs électrons en interaction, se réduit à l'étude d'un système d'électrons indépendants plongé dans un potentiel effectif qui contient toutes les interactions entre les électrons.

Le procédé utilisé pour trouver les solutions aux équations de Kohn-Sham est un processus itératif auto-cohérent (self consistent Field). En partant d'une valeur arbitraire de départ, on calcule en boucle les valeurs de densité, potentiel et fonctions d'ondes jusqu'à une situation stable ou ces différentes valeurs n'évoluent plus. (Voir Figure I-2).



**Figure (I-2) :** schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

Pour calculer l'énergie totale, il faut connaître le terme d'échange-corrélation. Malheureusement, il est impossible de donner une expression exacte de  $E_{XC}[n(r)]$ . Il est indispensable de recourir à une approximation pour définir la fonctionnelle  $E_{XC}[n(r)]$ .

#### I-3-4. L'approximation de la densité locale (LDA) :

La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation  $E_{XC}[n(r)]$ . L'approximation local dite « LDA » considère la densité comme étant localement constante [14]. La valeur de la fonctionnelle  $E_{XC}[n(r)]$ , en un point de l'espace, ne dépend que de la densité électronique  $n$  en ce point. On peut alors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante:

$$E_{XC}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}(n)n(r)dr \quad (I-26)$$

Le terme  $\varepsilon_{xc}^{LDA}$  est l'énergie d'échange-corrélation par électron. Sa valeur est calculée directement à partir d'un modèle de gaz d'électron homogène de densité électronique  $n(r)$ . De plus,  $\varepsilon_{xc}^{LDA}(n)$  peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}(n) = \varepsilon_x^{LDA}(n) + \varepsilon_c^{LDA}(n) \quad (I-27)$$

L'idée de base de la LDA est d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale d'un système inhomogène. Cette approximation considérée localement permet de décrire correctement les systèmes ayant une densité électronique variant faiblement dans l'espace.

**I-3-5. Extension de la LDA pour les systèmes magnétiques, la LSDA :**

L'extension de la LDA aux systèmes à spin polarisé est l'approximation de la densité de spin locale (LSDA : *local spin density approximation*), qui consiste essentiellement à remplacer la densité d'énergie d'échange-corrélation par une expression à spin polarisé :

$$E_{XC}^{LSDA} = \int n(r) \cdot \varepsilon_{XC}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] \cdot dr \quad (I-28)$$

$$\text{Avec : } n(r) = n_{\downarrow}(r) + n_{\uparrow}(r) \quad (I-29)$$

$n_{\uparrow}$  : Densité d'électrons de spin Up.

$n_{\downarrow}$  : Densité d'électrons de spin Down.

**I-3-6. L 'approximation de Gradient généralisé (GGA) :**

La plupart des corrections apportées à la LDA sont nées de l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité  $n(r)$  à travers son gradient  $\nabla n(r)$  et cela dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. L'énergie d'échange-corrélation dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) est une fonctionnelle des densités de charges locales et de leurs gradients qui s'écrivent de la forme générale suivante[15] :

$$E_{XC}^{GGA}[n(r)] = \int \varepsilon_{XC}(n(r), \nabla n(r))n(r)dr \quad (I-30)$$

Où  $\varepsilon_{XC}(n(r), \nabla n(r))$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

**I-4. Théorème de Bloch :**

La description des réseaux cristallins est basée sur l'hypothèse que les atomes sont positionnés de manière régulière et périodique et forment une structure qui se répète périodiquement dans les trois directions de l'espace et d'une façon infinie. Le potentiel cristallin agissant sur les électrons possède la périodicité du réseau :

$$V(r + R) = V(r) \tag{I-31}$$

Où  $R = l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3$  est le vecteur de translation du réseau directe, avec  $a_1, a_2$  et  $a_3$  qui sont les vecteurs unitaires déterminant la périodicité du réseau dans les trois directions de l'espace, et  $l_1, l_2$  et  $l_3$  sont des entiers. Notamment, la densité électronique et le potentiel effectif de Kohn-Sham sont ainsi périodiques ayant  $R$  comme vecteur de translation :

$$\rho(r + R) = \rho(r) \text{ et } V_{eff}(r + R) = V_{eff}(r) \tag{I-32}$$

Le théorème de Bloch permet d'écrire la fonction d'onde d'électrons comme un produit d'une onde plane  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$  et d'une fonction  $\Phi_k^n(\vec{r})$  ayant la périodicité du réseau de bravais [16], c'est-à-dire on peut écrire:

$$\psi_k^n(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \Phi_k^n(\vec{r}) \text{ Avec } \Phi_k^n(\vec{r} + \vec{R}) = \Phi_k^n(\vec{r}) \tag{I-33}$$

$K$  est le vecteur d'onde de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin du réseau réciproque et  $n$  est l'indice de bande.

La base d'onde est complète et orthonormée. De ce fait, toute fonction continue normalisable peut se développer sur une base d'onde plane. Par conséquent, la fonction périodique  $\Phi_k^n(\vec{r})$  peut-être décomposée sur une base discrète d'onde plane dont les vecteurs d'ondes appartiennent au réseau réciproque :

$$\Phi_k^n(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}}^{n,\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \tag{I-34}$$

$\vec{k}$  et  $\Omega$  représentent, respectivement, le vecteur du réseau réciproque et le volume de cellule de simulation.

### I-5. Échantillonnage de la zone de Brillouin :

En théorie, la résolution des équations de Kohn et Sham doivent être résolue pour chaque vecteur d'onde de la zone de Brillouin et les valeurs propres obtenues seront indexées par  $i$ . La description du système se fera en termes de bande d'énergie  $\varepsilon_i(\vec{k})$ . A chaque état atomique correspond une bande d'énergie dans le solide, que l'on peut décrire par  $\vec{k}$ . D'un point de vue numérique, il n'est pas possible de résoudre les équations monoélectroniques en un nombre infini de points  $\vec{k}$  et les solutions doivent être intégrées sur un nombre fini de points  $\vec{k}$  dans la zone de Brillouin. Cet échantillonnage de la zone de Brillouin est une approximation raisonnable. Donc, les bandes d'énergies calculées de manière self-consistante deviennent plus précise si l'équation de Kohn-Sham est échantillonnée par un grand nombre de points  $\vec{k}$ .

### I-6. La méthode des ondes planes :

L'ensemble des ondes planes est une base de projection des fonctions d'ondes. On les retrouve dans de nombreux codes: CASIEP, CPI\4D, Abinit, VASP,... Dans le cadre de la théorie de la DFT, la base des ondes planes sont associées à des conditions aux limites périodiques.

La décomposition en ondes planes des fonctions d'onde  $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  consiste à exprimer ces fonctions à partir des séries de Fourier :

$$\Phi_{\mathbf{k}}^n(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\vec{r}} \quad (\text{I-35})$$

### I-7. L'énergie de coupure :

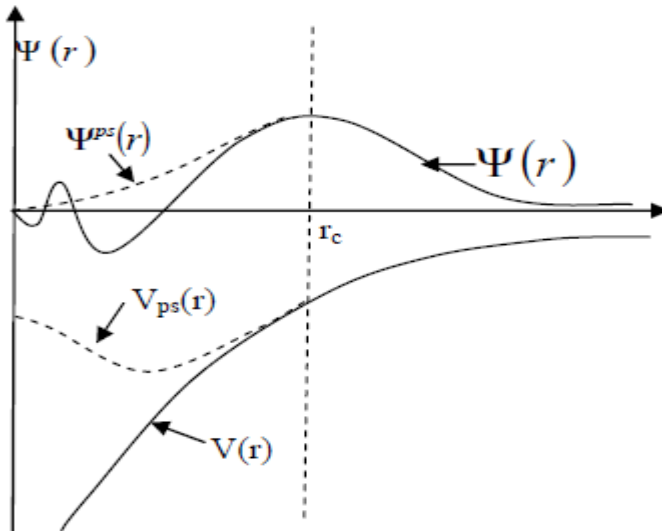
L'énergie de coupure représente un critère d'arrêt correspondant à la minimisation de l'erreur commise au niveau de l'énergie cinétique. L'ensemble d'ondes planes est limité à une sphère dans l'espace réciproque qui représente en termes d'énergie de coupure [17],  $E_{cut}$ , tel que :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{K}| < E_{cut}$$

### I-8. Méthode de Pseudo potentiel :

Dans les molécules et les composées solides, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques. Les électrons de cœurs, qui sont sur les couches les plus internes, proches du noyau, sont très peu sensibles à l'environnement. Ils sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes car ils possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. On peut donc regrouper ces électrons du cœur avec les noyaux pour former des ions rigides dont les états électroniques resteront inchangés quel que soit l'environnement

dans lequel l'atome sera placé [18]. On peut aller plus loin en remplaçant l'interaction des électrons de valence avec l'ensemble (noyaux et électrons de cœur) par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau avec tous les électrons. C'est ce potentiel effectif est appelé pseudo-potentiel, voir figure I-3:



**Figure I-3 :** Illustration schématise le potentiel de tout-électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes [19].

### I-9. Code de CASTEP :

Le code CASTEP (Cambridge Serial Total Ennery Package Software) [20], 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. Il peut calculer la géométrie optimale, les structures des bandes, les spectres optiques et les constantes élastiques.

Ce logiciel a été développé par le professeur K.C .Payne [21]et commercialisé par Accelerys. CASTEP est programme basé sur la mécanique quantique et les calculs sont effectués par l'utilisation de la technique pseudo-potentiel et d'ondes planes (PP-PW) pour la résolution de l'équation de Kohn et Sham dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)Ce code sert à simuler l'énergie totale par l'utilisation de l'intégration de spéciale des K-points dans la première zone de Brillouin avec une base d'ondes Planes.

**I-10. Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons vu que, la théorie de la DFT mise en place par Kohn, Hohenberg et Sham dans les années 60, permet d'approcher la densité électronique de l'état fondamental d'un gaz d'électrons sans avoir à calculer sa fonction d'onde exacte. Cette théorie, très répandue en physique du solide, est utile pour évaluer finement les propriétés des matériaux à l'échelle atomique. Il est important de pouvoir calculer quantiquement l'énergie à l'état fondamental ainsi que des propriétés (électronique, optiques, élastiques..) de tel système à moindre coût grâce à la DFT d'une part et aux méthodes physico-numériques employées d'autre part. Ainsi les pseudo-potentiels permettent de réduire la taille de l'Hamiltonien en évitant de calculer les électrons du cœur de l'atome, c'est à dire en limitant les calculs aux électrons de valence. De plus les bases particulières employées permettent de faciliter les calculs. [22]

## Références

- [1] : P. Kireev, La physique des semiconducteurs, 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [2] : Schrödinger, E. Ann. Phys. 1926, 79, 361. (b) Schrödinger, E. Ann. Phys, **1926**, 79, 489.
- [3] : D. R. Hartree, Proc. *Cambridge Philos. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [4] : P. Kiréev. La physique des semiconducteurs. 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [5] : P. S. Moussounda, *Thèse de doctorat*; Université Louis Pasteur de Strasbourg I, (2006).
- [6] : A. Szabo et N. S. Ostlund, "Modern Quantum Chemistry". McGraw-Hill, New York (1982).
- [7] : L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Sos. 23, 542 (1927).
- [8] : E.Z. Fermi, Phys. 48,73 (1928).
- [9] : P. Hohenberg, W. Kohn, Phy Rev. **B136**, (1964) 864.
- [10] : W. Kohn, L. J. Sham, Phy Rev. A **140**, (1965) 1133.
- [11] : J. Kohanoff, Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules- Theory and Computational Methods (Cambridge University Press UK, 2006).
- [12] : Richard M. Martin, Electronic structure Basic Theory and Practical Methods (CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, UK 2004).
- [13] : W. Kohn, et L.J. Sham, « *SelfConsistent Equations Including Exchange and Correlation Effects* », *Phys. Rev.*, vol. 140, n 4A, 1965, A1133A1138(DOI 10.1103/PhysRev.140.A1133).
- [14] : R.M.Ceperly and B.J.Provincia. Density Functional Theory in Physics, Plenum, New York (1985).
- [15] : W. Kohn, Reviews of Modern Physics, Vol. **71**, (1999) 1253
- [16] : J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-as correlation energy," *Phys. Rev. B* 45:13244-13249, 1992.
- [17] : F.Saad, Thèse de Doctorat " Étude ab initio de la coadsorption de Li et H sur surface et des agrégats de platine". Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou. 2013.
- [18] : U. Von Barth, C.D. Gelatt. *Phys. Rev. B*, **21**, p 2222, (1980).
- [19] : W. E. Pickett, Pseudopotential Methods in Condensed Matter Applications. Elsevier, Science Publishers.
- [20] : M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard; P.J. Hasnip S. J. Clark, M. C. Payne, "First principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code ", *J . Pphys: Coadens. Matter*, 14, 2717 -2743 (2002).
- [21] : M. C- Payne, M. P. Teter, D. C- Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, "Iterative Minimisation Techniques for Ab Initio Total Energy Calculations : Molecular Dynamics.

[22]: P-Yves Prodhomme, Thèse de Doctorat “ Étude ab initio des alignements de bandes dans les empilements métal-oxyde-semiconducteur ” l’Institut National des Sciences Appliquées de Rennes, ( 2008).

*CHAPITRE II*  
*LES ANTI-PEROVSKITES*

## II-1 Les anti-pérovskites :

A l'origine, le pérovskite est un minéral composé d'oxyde de calcium et de titane de formule de  $\text{CaTiO}_3$ . Il fut découvert par Gustave Rose en 1839 dans les montagnes d'Oral, Russie, qui le nomma pérovskite [1]. Le nom de pérovskite a ensuite été étendu à l'ensemble des oxydes de formule générale  $\text{ABO}_3$  présentant la même structure. Actuellement le nom pérovskite est employé communément pour nommer un groupe spécifique de matériaux ternaire de formule générale  $\text{ABX}_3$ , où A est un cation comme alcalinoterreux ou métaux alcalins, B est un cation, généralement un métal de transition, et X est plus souvent un anion simple comme l'oxygène, nitrogène, fluorine présentant des propriétés physiques intéressantes. Généralement ces matériaux comprennent des isolants, semi-conducteurs, métaux, et supraconducteur [2,3].

Les pérovskites inverses, cristallisant dans la structure anti-pérovskite, avec l'occupation inverse de cations et anions,  $\text{M}_3\text{XY}$  (M= métal, X= métalloïde, Y= B, C, N, O), présentent des propriétés physiques intéressantes, telles que la supraconductivité, la dilatation thermique négative, la magnétorésistance géante. Récemment, ces composés ont attiré l'attention comme candidats pour isolants topologiques.

Les composés  $\text{M}_3\text{XO}$  tels que M = Ca, Ba, Sr et X= Sn, Pb ont été synthétisés pour la première fois en 1980 [4].

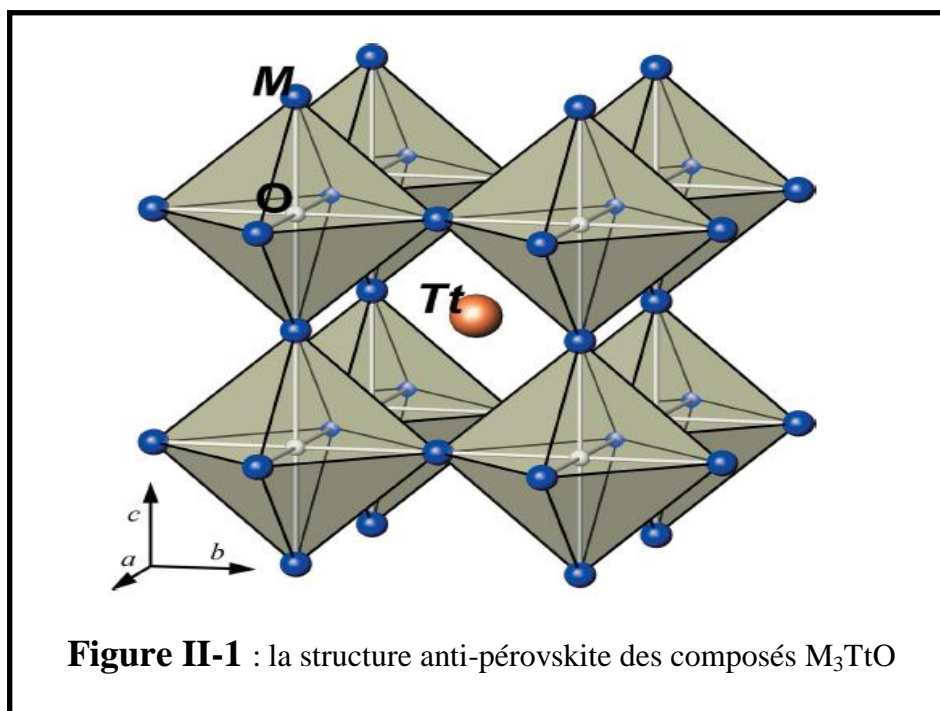
En générale, les composés de  $\text{M}_3\text{XO}$  (X = Sn, Pb) ont une structure de phase-Zintl, Les orbitales p des anions  $\text{Tt}^{4-}$  sont remplies et les orbitales-d vides de cations  $\text{M}^{+2}$  sont très proches en énergie. Effectivement, les bandes de valence et de conduction presque se touchent ou se chevauchent légèrement et la famille des  $\text{M}_3\text{TtO}$  sont supposé être semi-conducteurs ou semi-métal de gap étroit [5].

## II-2-Propriétés structurales et élastiques des matériaux $\text{M}_3\text{SnO}$ :

### II-2-1. Propriétés structurales :

Des expériences de diffraction de rayon-X ont été réalisées pour toute lasérie anti-pérovskites  $\text{M}_3\text{TtO}$  (M= Ca, Sr, Ba, Eu ; Tt = Si, Ge, Sn, Pb) dans la gamme de température 50-500 K. Pour Tt= Sn, Pb, les composés  $\text{M}_3\text{TtO}$  cristallisent dans la structure anti-pérovskite à phase cubique (groupe d'espace  $\text{pm}\bar{3}\text{-m}$ ), et leurs constantes de réseau sont dans la gamme 4.8-5.5 Å.

La structure cristalline (voir figure II-1) montre que les atomes M, Tt et O sont situés, respectivement, sur les  $(1/2,0,0)$  ;  $(1/2,1/2,1/2)$  et  $(0,0,0)$  ; les atomes d'oxygène étant dans les centre octaèdres,. Les angles de liaison O-M-O sont fixés à  $180^\circ$  .L'atomes Tt se trouve dans le centre de la maille, entoure par douze atome sous la forme de cuboctaèdre [5].



Le tableau suivant II-1 : présente les paramètres cristallins des composés  $M_3SnO$  ( $M = Ca, Ba, Sr$ )

Cristal/paramètres	$Ca_3SnO$	$Ba_3SnO$	$Sr_3SnO$
Système cristalline	anti-pérovskite	anti-pérovskite	anti-pérovskite
Groupe d'espace	pm3-m N° 221	pm3-m N° 221	pm3-m N°221
Paramètre de maille	4.827	5.444	5.1394
Angles	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$

**Tableau II.1** : les paramètres cristallins des composés  $M_3SnO$  ( $M = Ca, Ba, Sr$ )

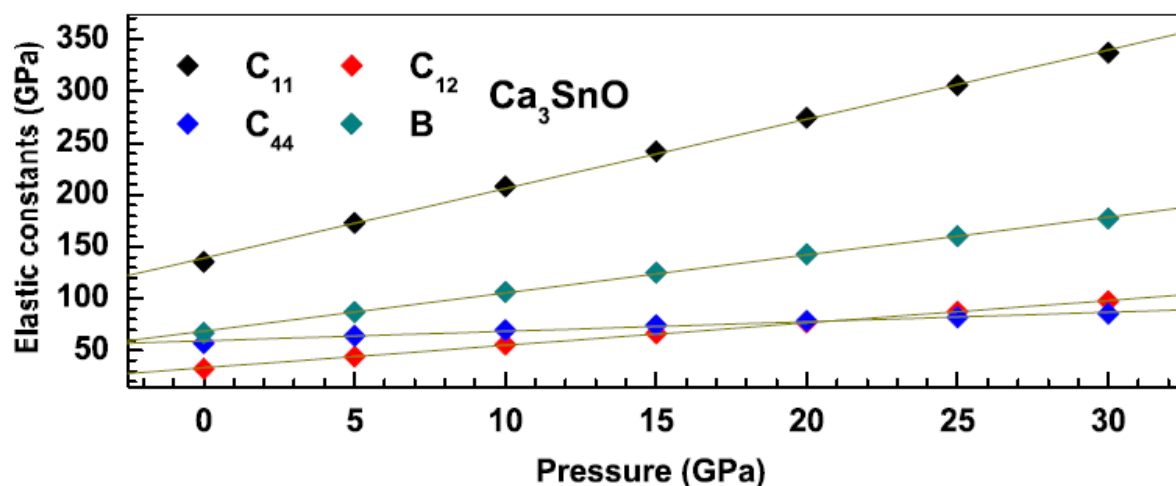
les paramètres de composés  $M_3SnO$  augmente comme suit :  $a(Ca_3SnO) < a(Sr_3SnO) < a(Ba_3SnO)$ , ceci compris que le rayons de l'atome Ba ( $1.61 \text{ \AA}$ ) est grand que le rayon de Sr ( $1.44 \text{ \AA}$ ) et Ca ( $1.34 \text{ \AA}$ ), respectivement.

Les composés  $M_3SnO$  ( $M = Ca, Ba, Sr$ ) ont été étudiés [6], en utilisant les méthodes ab-initio, basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange-corrélation est traité avec l'approximation de la densité locale (LDA), simulée par le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package).[7]

### II-2-2. Propriétés élastiques des matériaux $M_3SnO$ :

En calculant les constantes élastiques des composés  $M_3SnO$ , on constate que les trois constantes indépendantes ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ , et  $C_{44}$ ) sont positives et elles satisfont les trois conditions de stabilité mécanique [6].

Le figure (II-2) présent la variation des constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ , et  $C_{44}$ ) et le module de compressibilité  $B$  pour le composé  $Ca_3SnO$ , en fonction de la pression [6].



**Figure (II-2) :** les constantes élastiques de composé  $Ca_3SnO$  en fonction de la pression.

Dans la gamme de pression utilisée, les courbes de composé  $Ca_3SnO$  montrent une dépendance linéaire. Pour les trois composés, la constante élastique  $C_{11}$  varie sensiblement avec la pression et cela par comparaison avec les autres constantes et  $C_{44}$  est moins sensible avec la variation de la pression.

## II-3 Les propriétés électroniques :

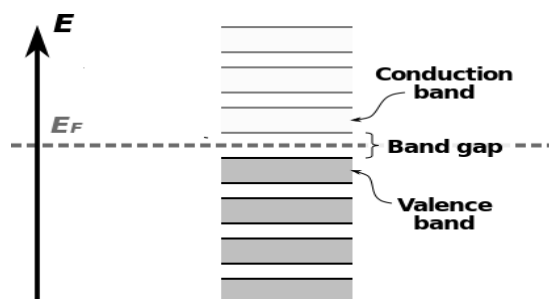
### II-3-1. La structure des bandes d'énergie :

#### II-3-1-1. La théorie des bandes :

La théorie des bandes n'est qu'une modélisation des valeurs d'énergie permises pour les électrons dans un solide. Ces électrons ne peuvent occuper que certaines valeurs d'énergie comprises dans certaines intervalles qui sont eux même séparées par d'autres bandes dites interdites. Cette modélisation nous amène à ce qu'on appelle les bandes d'énergie ou les structures de bandes. Cette modélisation explique clairement la différence de comportement entre les différents matériaux.

#### II-3-1-2. Structure des bandes d'un cristal :

Dans un solide, où les atomes sont arrangés selon un réseau périodique, chaque atome donne naissance à une multitude de niveau très rapprochés qui pourront être occupés par une paire d'électrons de spin opposés. Vu le grand nombre d'états possibles, ces niveaux d'énergie permises se voient comme des bandes continues tout en étant séparées par d'autre interdite correspondant à des niveaux d'énergies qu'un électron ne peut avoir [8], comme le montre la figure (II-3) :



**Figure(II-3) :** la structure des bandes des électrons et d'électrons dans un cristal.

La probabilité d'occupation  $f(E)$  d'un niveau d'énergie  $E$  dans cette structure de bande est donnée par la statistique de Fermi-Dirac [9] :

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - E_f)/KT}} \quad (\text{II-1})$$

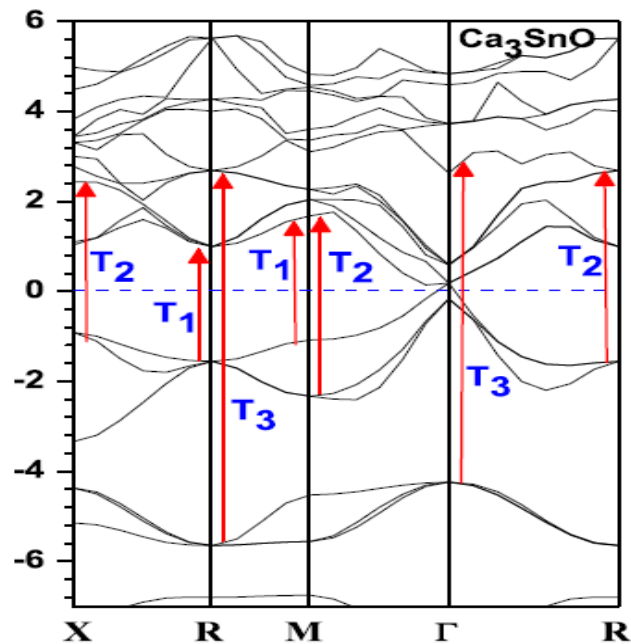
$E_f$  est le niveau de fermi. Sa valeur représente la limite entre les états libres et les états occupés tels que tous les niveaux  $E < E_f$  sont occupés et  $E > E_f$  sont libres au zéro absolu.

### II-3-1-3. La bande d'énergie interdite :

Entre la bande de valence et la bande de conduction se trouve un intervalle d'énergie dans lequel un porteur de charge ne peut pas se retrouver, il s'agit d'une bande interdite. appelée le gap.

Dans les semi-métaux le bord de la bande de conduction a une énergie très légèrement inférieure à celle du bord de la bande de valence. Un léger chevauchement des bandes de conduction et de valence conduit à de faible concentration en trous dans la bande de valence et en électrons dans la bande de conduction [9].

Le calcul de la structure de bande de  $\text{Ca}_3\text{SnO}$  suivant la direction de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, illustre dans la figure II-4 [6].



**Figure II-4** : La structure de bande de  $\text{Ca}_3\text{SnO}$

### II-3-2. La densité d'état électronique :

Un deuxième outil d'analyse des résultats est constitués des courbes de densité d'états électroniques totale (TDOS, *total density of states*) ou de densité d'états électroniques partielle (PDOS, *partial density of states*). La TDOS présente, sous forme d'histogramme, le nombre d'états mono-électroniques en fonction de l'énergie [10].

Les PDOS permettent d'obtenir une identification approximative du type d'orbitales constituant chaque bande, en termes d'orbitales (s, p, d ou f) des atomes constitutifs du système.

La densité d'états pour une bande d'indice n est défini comme suit [9]:

$$N_n(E) = \int \frac{dK}{4\pi} \delta(E - E_n(k)) \quad (\text{II-2})$$

Où  $E_n(k)$  est la dispersion de la bande, la densité d'état totale,  $N(E)$  est obtenue par sommation sur toutes les bandes. L'intégrale de  $N(E)$  de moins l'infini au niveau de Fermi donne le nombre total d'électrons dans la maille unitaire.

La densité d'état **DOS** est une grandeur physique importante à cause des informations qu'elle peut nous fournir comme l'énergie de gap, le transport électronique, la nature des liaisons qui se forme entre les différents éléments, le taux d'occupation de chaque état électronique et le transfert de charge entre les orbitales et les atomes...etc.

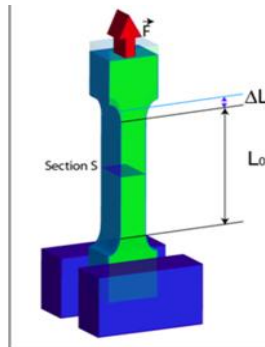
### II-4. Les propriétés élastiques :

#### II-4-1. Introduction :

Les propriétés élastiques des solides sont liées à plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide, telles que la chaleur spécifique, dilatation thermique, la température de Debye, point de fusion. A partir des constantes élastiques, on peut obtenir des informations sur les caractéristiques des liaisons entre les plans atomiques adjacents, et sur le caractère anisotrope de la liaison et de la stabilité structurale.

**II-4-2. La loi de comportement :**

Considérons le cas d'un objet solide soumis à la traction, comme par exemple une pièce de longueur  $L$  et de section  $S$  (Figure II-5). Cette pièce est fixée au mur d'un côté et on applique une force  $F$  de traction sur l'autre côté. Si la force n'est pas trop forte, on observe un allongement  $\Delta L$  qui est proportionnel à  $F$  et  $L_0$  : c'est le régime linéaire. Au delà, la proportionnalité n'est pas respectée.



**Figure II-5** : l'essai de traction

Si l'on relâche la traction et le cylindre revient à sa forme de départ, la déformation est dite élastique. Dans le cas contraire, elle est dite plastique. Si la force est trop forte le corps se casser brutalement [11].

On peut définir la contrainte comme étant de rapport de la force appliquée  $F$  sur la section  $S$ :

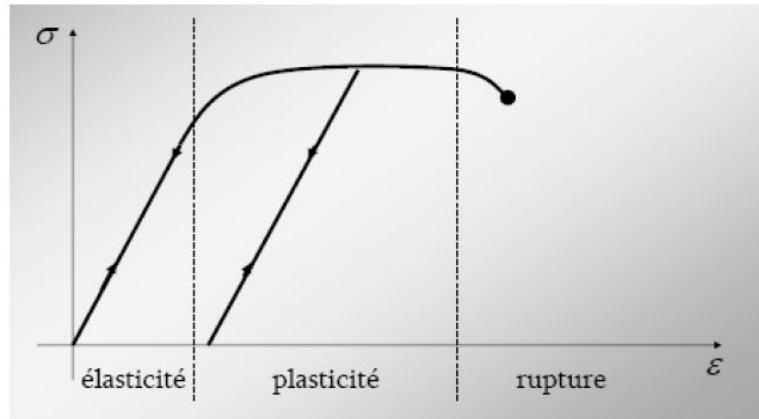
$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (\text{II-3})$$

On peut également définir la notion de déformation relative  $\varepsilon$  qui correspond au rapport de l'allongement  $\Delta L$  sur la longueur initiale de la pièce ( $L_0$ ) soumis à un effort de traction.

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (\text{II-4})$$

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (\text{II-5})$$

La figure (II-6) représente l'allure du comportement d'un matériau.



**Figure II-6** : diagramme de déformation.

### II-4-3. Le tenseur de déformation :

Sous l'action de forces extérieures, les corps solides se déforment [12]. 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  $\varepsilon_{ij}$  sont définis d'une façon générale par la relation suivante :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{II-6})$$

avec  $x_1, x_2, x_3$  les coordonnées avant déformation e,  $X_1 = x_1 + u_1$ ,  $X_2 = x_2 + u_2$ ,  $X_3 = x_3 + u_3$  sont les coordonnées après déformation et les  $u_i$  représentent le champ de déplacement.

Le tenseur de déformation symétrique s'écrit :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{II-7})$$

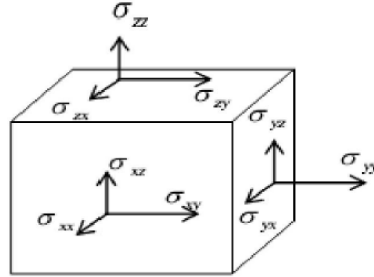
Les éléments diagonaux de ce tenseur définissent les déformations d'élongation, et expriment un changement de longueur dans les directions  $x, y$  ou  $z$  alors que les déformations notées  $\varepsilon_{xy}, \varepsilon_{yz}, \varepsilon_{zx}$  représentent les variations d'angles entre les axes  $Ox, Oy$  et  $Oz$ .

### II-4-4. 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  $\sigma$ , est également représenté par une matrice  $3 \times 3$  symétrique, comme le tenseur des déformations.

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{II-8})$$

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 II-7)



**Figure II-7 :** Les composantes de tenseur des contraintes.

Les composantes  $\sigma_{ii}$  sont appelées contraintes normales, car elles agissent perpendiculairement à une facette de normale  $Ox$ ,  $Oy$  ou  $Oz$ . Les éléments  $\sigma_{ij}$  avec  $j \neq i$  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. [13]

**II-4-5. Relation contrainte-déformation :**

Deux tenseurs d'ordre 2 peuvent être définis : le tenseur des contraintes  $\sigma_{ij}$  et le tenseur des déformations  $\epsilon_{ij}$ . Ils sont tous les deux symétriques, c'est à dire que  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$  et  $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$ .

En théorie de l'élasticité linéaire, il existe une relation linéaire entre  $\sigma_{ij}$  et  $\epsilon_{ij}$  donnée par la loi de Hooke généralisée [14] :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (\text{II-9})$$

$C_{ijkl}$  est un tenseur d'ordre 4 appelé tenseur de rigidité élastique et il définit les constantes élastiques du matériau. Le nombre de combinaisons possibles est de  $3^4 = 81$  éléments. Dans le cas le plus général, et par raison de symétrie de  $\sigma_{ij}$  et de  $\epsilon_{kl}$  et en appliquant la relation de Maxwell  $C_{ijkl} = C_{klij}$  [14], les éléments  $C_{ijkl}$  se réduisent à 21 éléments indépendants. En outre, la symétrie du solide cristallin réduit notablement ce nombre [15]. Les constantes  $C_{ijkl}$  sont donc notées par une nouvelle notation (notation de Voigt), à savoir  $C_{\alpha\beta}$ , telles que les indices  $ijkl$  sont abrégés en remplaçant chaque paire d'indices initialement quadruplés par un seul indice  $\alpha$  ou  $\beta$ . Ainsi, les abréviations seront comme suit :

$$\begin{array}{ll}
 \mathbf{11} \rightarrow \mathbf{1} & \mathbf{32 \text{ ou } 23} \rightarrow \mathbf{4} \\
 \mathbf{22} \rightarrow \mathbf{2} & \mathbf{31 \text{ ou } 13} \rightarrow \mathbf{5} \\
 \mathbf{33} \rightarrow \mathbf{3} & \mathbf{21 \text{ ou } 12} \rightarrow \mathbf{6}
 \end{array}$$

La loi de Hooke généralisée peut s'écrire sous la forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} \\ \varepsilon_{12} \end{pmatrix} \quad (\text{II-10})$$

Le nombre total des constantes élastiques est de 36. Ce nombre se réduit selon la symétrie du cristal .Il croit avec la symétrie qui se réduit (3 constante élastiques pour un cristal cubique, 5 pour un cristal hexagonal, 9 pour un cristal orthorhombique ...etc.)

Pour les cristaux à symétrie cubique, le tenseur des constantes élastiques se simplifie par symétrie et prend la forme suivante :

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{II-11})$$

**II-4-6. Propriétés mécaniques :**

**II-4-6-1. Module de compressibilité :**

Le volume du corps ne pouvant diminuer que lorsqu'on augmente la pression. Les variations du volume V et de la pression P sont donc inversement proportionnelles. Par ailleurs, une compression sous une pression P permet de définir le module de compressibilité B (B est appelé aussi *Module de rigidité à la compression*), qui peut s'exprimer comme suit [16]:

$$B = -V \frac{dP}{dV} \quad (\text{II-12})$$

Où V est le volume du corps à une pression appliquée P.

Le module de compressibilité mesure, donc, la résistance à une modification du volume dans les solides. Plus Le module de compressibilité B augmente plus le matériau est peu compressible.

Pour le système cubique, le module de rigidité  $B$  peut être exprimé comme une combinaison linéaire des deux constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{12}$ :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{II-13})$$

#### II-4-6-2. Les conditions de stabilité mécanique :

Pour la symétrie cubique, la stabilité mécanique traditionnelle conditionne des constantes élastiques dans les cristaux cubiques. Cette stabilité doit être vérifiée par les conditions suivantes :

$$\begin{cases} C_{11} - C_{12} > 0 \\ C_{11} > 0 \\ C_{44} > 0 \\ C_{11} + 2C_{12} > 0 \\ C_{12} < B < C_{11} \end{cases} \quad (\text{II-14})$$

#### II-4-6-3. Formules des modules d'élasticité pour des solides polycristallins :

Pour obtenir les grandeurs élastiques des solides polycristallins on utilise souvent deux approches de Voigt et de Reuss. Les modules de Voigt correspondent à faire une moyenne sur les  $C_{ij}$  dans toutes les orientations possibles des grains alors que les modules de Reuss correspondent à la moyenne sur la relation inverse en 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 [17] 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 :

$$B_R \leq B \leq B_V \quad (\text{II-15})$$

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

$$\begin{cases} G = \frac{G_V + G_R}{2} \\ B = \frac{B_V + B_R}{2} \end{cases} \quad (\text{II-16})$$

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

$$\begin{cases} E = \frac{9GB}{G+3B} \\ \nu = \frac{1}{2} \left[ \frac{(B - \frac{2}{3}G)}{B + \frac{1}{3}G} \right] \end{cases} \quad (\text{II-17})$$

Pour la symétrie cubique les formules qui nous permet de calculer le module de cisaillement et de rigidité sont données par les relations suivantes : [18]

$$\begin{cases} G_R = \frac{5(C_{11}-C_{12})C_{44}}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \\ G_V = \frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5} \end{cases} \quad (\text{II-18})$$

Ainsi le module de rigidité est :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{II-19})$$

#### II-4-6-4. Facteur d anisotropie :

Par définition le facteur d'isotropie  $A$ , et les coefficients de Cauchy  $C_a$ , et de Born  $B_o$  de la structure cubique peuvent être exprimés en fonction des constantes élastiques  $C_{ij}$ . Ils sont donnés par les équations : [19, 20]

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad (\text{II-20})$$

$$C_a = \frac{C_{12}}{C_{44}} \quad (\text{II-21})$$

$$B_o = \frac{(C_{11}+C_{12})^2}{4C_{11}(C_{11}-C_{44})} \quad (\text{II-22})$$

Mais, D. H. Chung et al [21] ont défini un autre facteur d'anisotropie  $A^*$ , qu'est donné en fonction du facteur d'anisotropie usuel, et qu'est définit comme suit :

$$A^* = \frac{3(Z-1)^2}{[3(Z-1)^2+25Z]} \quad (\text{II-23})$$

Avec :

$$Z = \frac{2C_{44}}{(C_{11}-C_{12})} : \text{est appelé facteur d'anisotropie usuel de Zener.}$$

Généralement  $A^*$  est égale à zéro pour un cristal élastiquement isotrope. Pour un cristal anisotrope  $A^*$  est usuellement positif [22].

Dans un cristal cubique, si  $Z < 1$ , le cristal est plus rigide le long des axes  $\langle 100 \rangle$  et quand  $Z > 1$ , il est plus rigide le long des diagonales  $\langle 111 \rangle$ .

#### II-4-6-5. Module de Young:

Le module de Young ou coefficient d'élasticité  $E$  caractérise la résistance du solide à la déformation uni-axiale. Ce module dépend de : [23]

- L'énergie des liaisons entre atomes
- La nature des forces de rappel élastiques.
- La structure du matériau (amorphe, cristallin).

Pour le système cubique, le module de Young est donné par la relation suivante :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{II-24})$$

#### II-4-7. La température de Debye :

La température de Debye est un paramètre fondamental important lié à plusieurs propriétés physiques telles que la chaleur spécifique et la température de fusion. Le calcul de la température de Debye  $\theta_D$ , à partir de la vitesse moyenne du son  $v_m$  [24], est donnée par l'équation suivante :

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left[ \frac{3n}{4\pi v_a} \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (\text{II-25})$$

Où  $h$  est la constante de Planck,  $K_B$  est la constante de Boltzmann et  $V_a$  est le volume de la maille conventionnelle.

La vitesse moyenne du son est donnée par l'équation suivante :

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{II-26})$$

Où  $v_l$  et  $v_t$  sont, respectivement, la vitesse longitudinale et la vitesse transversale, et elles sont données par les expressions suivantes :

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad \text{et} \quad v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}$$

#### II-5. Conclusion:

La DFT permet le calcul ab-initio des propriétés structurales, électroniques, et élastiques, tels que les constantes élastiques des milieux cristallins. La stabilité mécanique du cristal face aux déformations peut aussi être estimée à partir de ces constantes. Finalement les  $C_{ij}$  permettent aussi, par les formules de Voigt et de Reuss, le calcul des modules d'élasticité tels que les modules compression, de cisaillement et de Young ainsi que le coefficient de Poisson des solides poly-cristallins.

## Références

- [1] : T. Wolfram, S. Ellialtıog˘ Lu, *Electronic and Optical Properties of d-band Perovskites*, Cambridge University Press, 2006.
- [2] : A. Bouhemadou, F. Djabi, R. Khenata, *Phys. Lett. A.* 372 (2008) 4527–4531.
- [3] : Bo Wu, Matvei Zinkevich, Fritz Aldinger, Wenqing Zhang, *J. Phys. Chem. Sol.* 68 (2007) 570–575.
- [4] : A. Widera, H. Schaefer, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 1805–1809.
- [5] : Juergen Nuss, a\* Claus Muhle, a Kyouhei Hayama, b Vahideh Abdolazimia and Hidenori Takag. Tilting structures in inverse perovskites, M3TiO. Received 19 December 2014 Accepted 26 March 2015.
- [6] : Djellal Cherrad, M. Maouche, M. Maamache, L. Krache (*university of setif algeria*).
- [7] : M.D. Segall, P.J. D Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, *J. Phys : Condens. Matter* 14 (2002) 2717.
- [8] : Francis Lévy, ‘physique et technologie des semiconducteurs ‘, edition première, 1995, lauzzane.
- [9] : C. Kittel, *Introduction à la physique de l’état solide*. Dunod (1972).
- [10] : R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 23, (1955) 183.
- [11] : par jean-sébastien RAUL thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg (2007).
- [12] : A. Gicquel, *Diamond and Related Materials*, 20(7) (2011) 875.
- [13] : T. Ouisse; D. Chaussende; L. Auvray, *J. Appl. Cryst.*, 43 (2010) 122.
- [14] : E. Dieulesaint, D. Royer. *Ondes élastiques dans les solides. Application au traitement du signal*. Ed. Masson, Paris 6, 1974, 407 p.
- [15] : P. Pavlov, A. Khokhlov. *Physique du solide*. Ed. Mir, Moscou, 1989, 416 p.
- [16] : S. Adachi, *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*, (John Wiley & Sons, New York, 2005).
- [17] : R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London* 65, 350 (1952).
- [18] : K. B. Panda and K. S. R. Chandran, *Acta Mater* 54, 1641 (2006).
- [19] : S. Adachi, *Physical properties of III-V semiconductor compounds* (John Wiley & Sons, New York, 1992)
- [20] : S. Adachi, *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*, (John Wiley & Sons, New York, 2005)
- [21] : D. H. Chung and W. R. Buessem, *J. Appl. Phys.* 38, 2010 (1967).

[22] : L. Bing, L. R. Feng, Y. Yong, and Y. X. Dong, *Chinese. Phys. B.* **19**(7), 076201 (2010).

[23] : C. Kittel, *Physique de l'étatsolide* (DunodUniversité, Paris, 1983), 5th ed.

[24] : M.r HADDADI KHELIFA, thèse doctorat université ferhat Abbas de SETIF (2013).

*CHAPITRE III*  
*RESULTATS ET*  
*DISCUSSION*

**III-1. Introduction :**

Dans ce chapitre, nous discutons et nous présentons les résultats de nos calculs telles que les propriétés structurales, électroniques, élastiques des composés  $M_3SnO$  ( $M= Ca, Sr, Ba$ ), dans le cadre de la DFT (Density Functional Theory) [1]. Les calculs ont été réalisés par le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) en utilisant la méthode pseudo-potentielle (PP-PW). Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation GGA-PBE.

**III-2. Propriétés structurales des composés  $M_3SnO$  :**

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

**III-2-1. Détail de calcul :**

Nos calculs ab-initio sont exécutés avec la technique pseudo-potentielle couplée avec la méthode de la base des ondes planes [2] (PW-PP) et cela afin de résoudre les équations de Khon-Sham. Cette technique est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT où la fonctionnelle d'énergie d'échange- corrélation est traité avec l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE). De plus, et pour les propriétés électroniques seulement, nous avons utilisé l'approximation (HSE06) pour améliorer les calculs de la structure de bande et trouver des bonnes valeurs d'énergie de gap.

Le code CASTEP est capable de simuler la relaxation électronique à l'état fondamental pour des métaux, des isolants, ou des semi-conducteurs. Il calcule les forces agissantes sur les atomes et l'effort sur la maille primitive. Les forces peuvent être employées pour trouver la structure d'équilibre.

**III-2-2. Paramètres d'entrée :**

Des données d'entrées sont indispensables pour le code tels que :

Les éléments dans les matériaux (noms des atomes)

Le système cristallin réseau de bravais, (groupe d'espace).

Les paramètre de maille ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ )

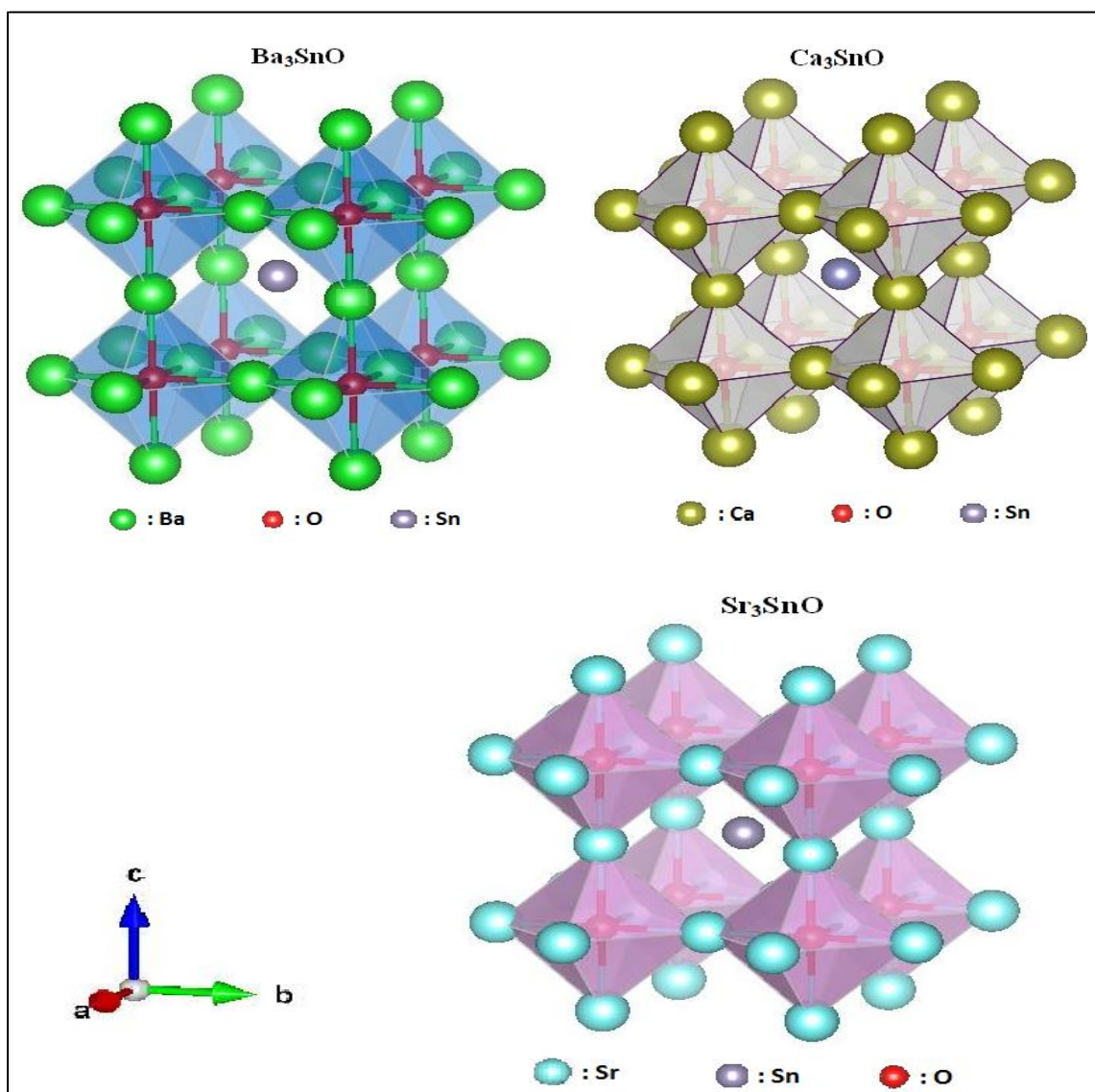
Les positions des atomes.

Ces paramètres d'entrée sont regroupés dans le tableau III-1

**Tableau III-1** : les paramètres, le groupe d'espace et les nombres atomiques du composé  $M_3SnO$ .

Composé	paramètre (Å)	Angle	Groupe d'espace	Z	Etats de valence
Ca <sub>3</sub> SnO	a= 4.827 [3]	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Pm-3m N° 221	Ca : 20 Sn : 50 O : 8	Ca: $4s^2$ Sn : $5s^25p^2$ O : $2s^2p^4$
Ba <sub>3</sub> SnO	a= 5.444 [3]	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Pm-3m N° 221	Ba : 56	Ba : $5p^66s^2$
Sr <sub>3</sub> SnO	a= 5.13940 [3]	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Pm-3m N° 221	Sr : 38	Sr : $4p^65s^2$

La structure cristalline des composés  $M_3SnO$  est représentée dans la figure III-1.



**Figure III-1** : la structure cristalline des composés  $M_3SnO$

Avant l'optimisation de la structure et de calculer les propriétés élastiques, et électroniques, il faut trouver les paramètres de convergence telles que l'énergie de coupure  $E_{cut}$  et l'échantillonnage de la zone de Brillouin.

### III-2-3. Convergence de $E_{cut}$ et NK-point :

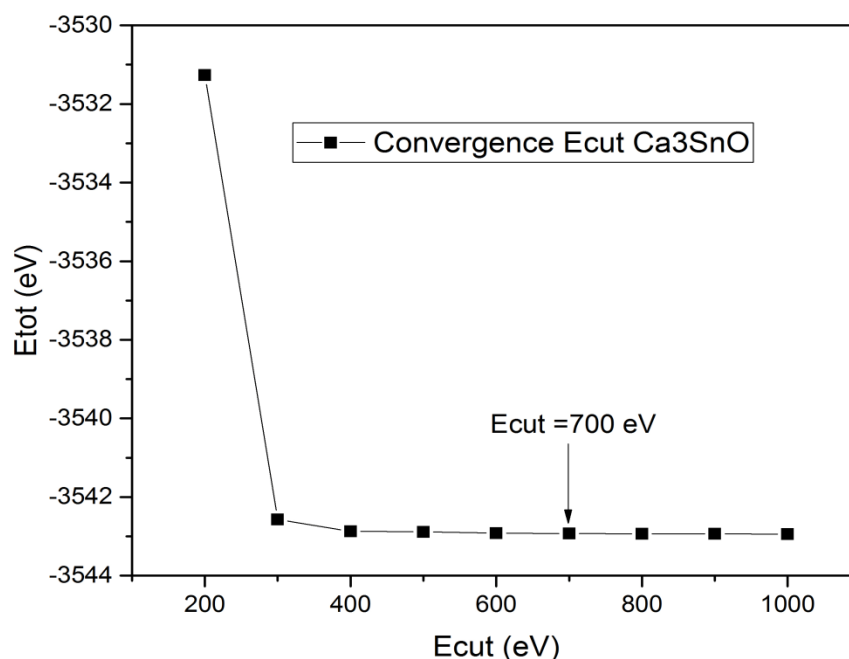
Dans la pratique, il faut toujours tester la convergence des résultats par rapport à l'énergie de coupure  $E_{cut}$  et par rapport à la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin, appelée K-points. Deux procédures sont suivies :

- 1) Nous varions l'énergie ( $E_{cut}$ ) de 200 à 1000 (eV) pour tous les composés  $M_3SnO$  ( $M= Ca, Sr, Ba$ ). Pour chaque valeur de  $E_{cut}$ , nous calculons l'énergie totale, et nous traçons la courbe de variation de l'énergie  $E_{tot}$  en fonction de  $E_{cut}$ .
- 2) après avoir fixé la valeur de  $E_{cut}$ , nous procédons à la variations le nombre des points K, Pour les composés  $Sr_3SnO$  et  $Ca_3SnO$ , les points K sont variés de (2 2 2) à (9 9 9) alors que ,pour le composé  $Ba_3SnO$ , les k point sont variés de (2 2 2) à (13 13 13).

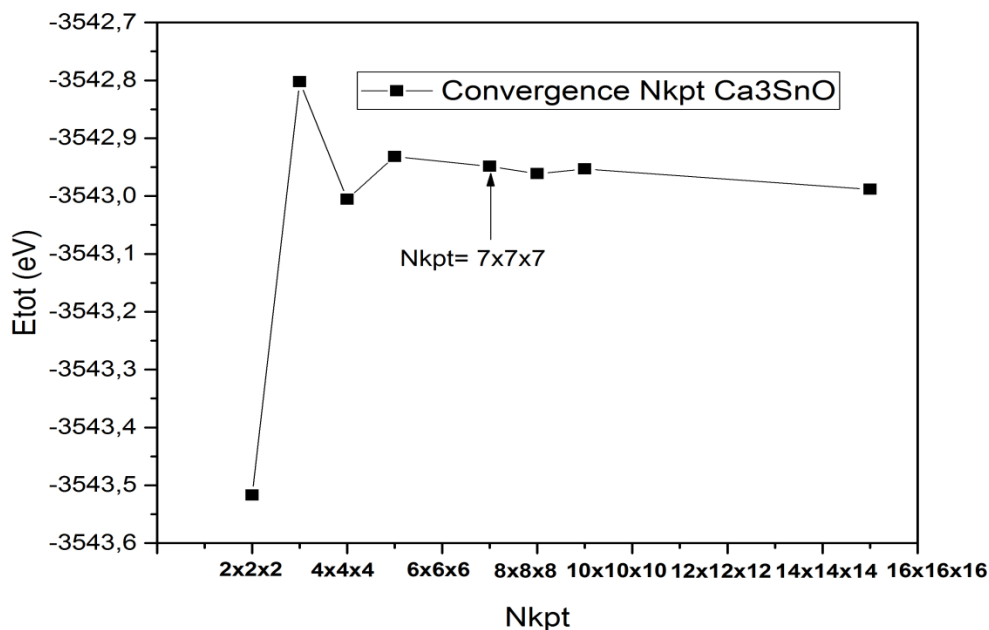
Pour chaque valeur de K point, nous avons calculé l'énergie totale et nous avons tracé la courbe de variation d'énergie totale en fonction de Nkpt

Les figures III-2-a, III-2-b, III-3-a, III-3-b, et, III-4-a, III-4-b, illustrent la convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure et la convergence de l'énergie totale en fonction des NK-points, des composés  $M_3SnO$ , en utilisant l'approximation GGA-PBE.

#### ❖ le composé $Ca_3SnO$ :

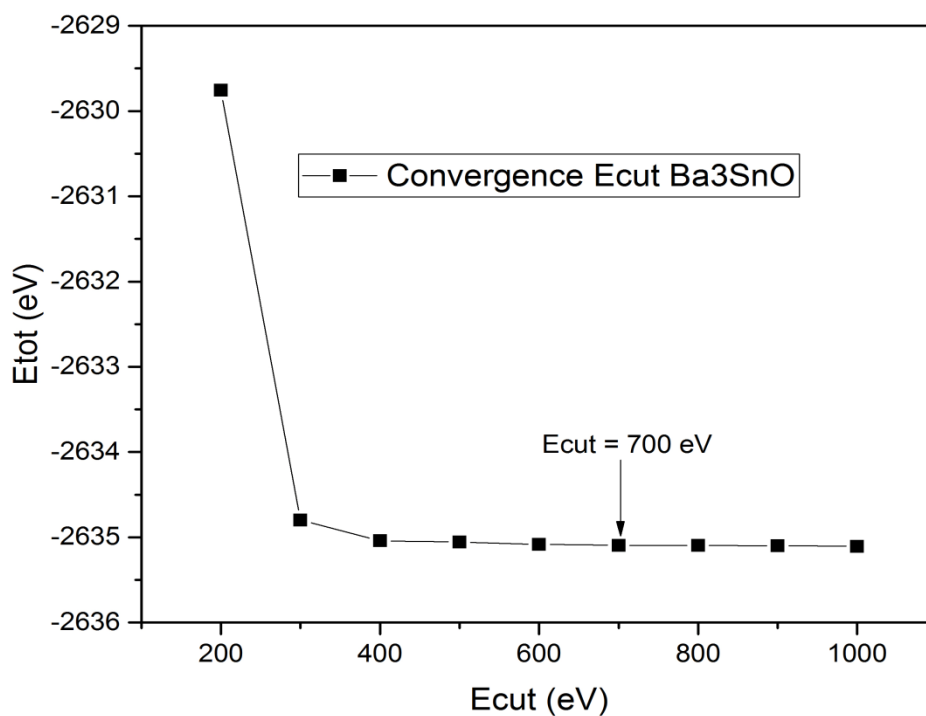


**Figure III-2-a :** Convergence de l'énergie totale de  $Ca_3SnO$  en fonction l'énergie coupure ( $E_{cut}$ ) pour Nk-points (5 5 5).

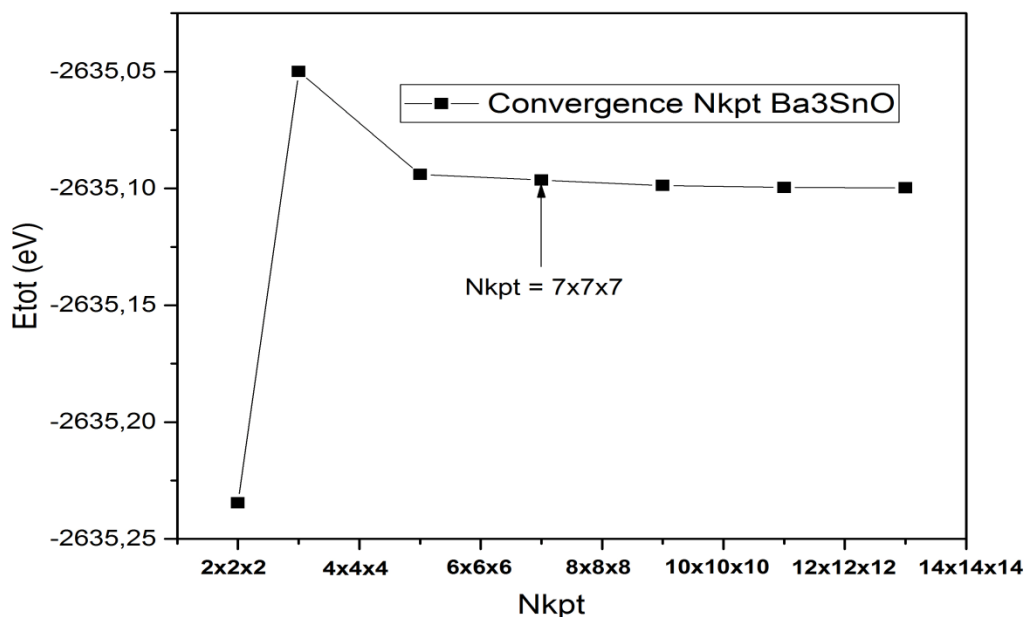


**Figure III-2-b :** convergence de L'énergie totale de Ca<sub>3</sub>SnO en fonction du nombre de K point pour Ecut=700eV.

❖ le composé Ba<sub>3</sub>SnO :

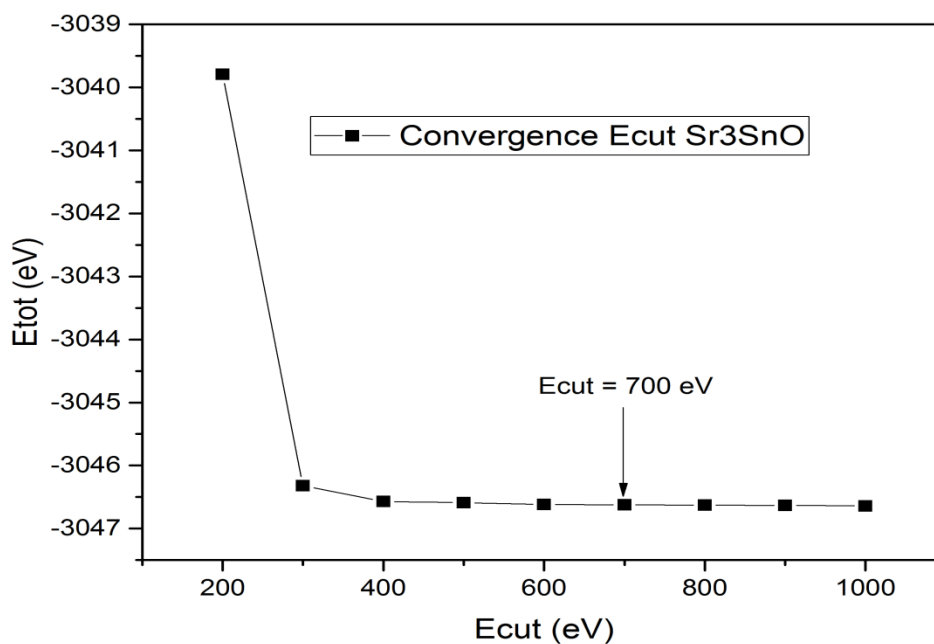


**Figure III-3-a :** Convergence de l'énergie totale de Ba<sub>3</sub>SnO en fonction l'énergie de coupure (Ecut) pour Nk-points (5 5 5).

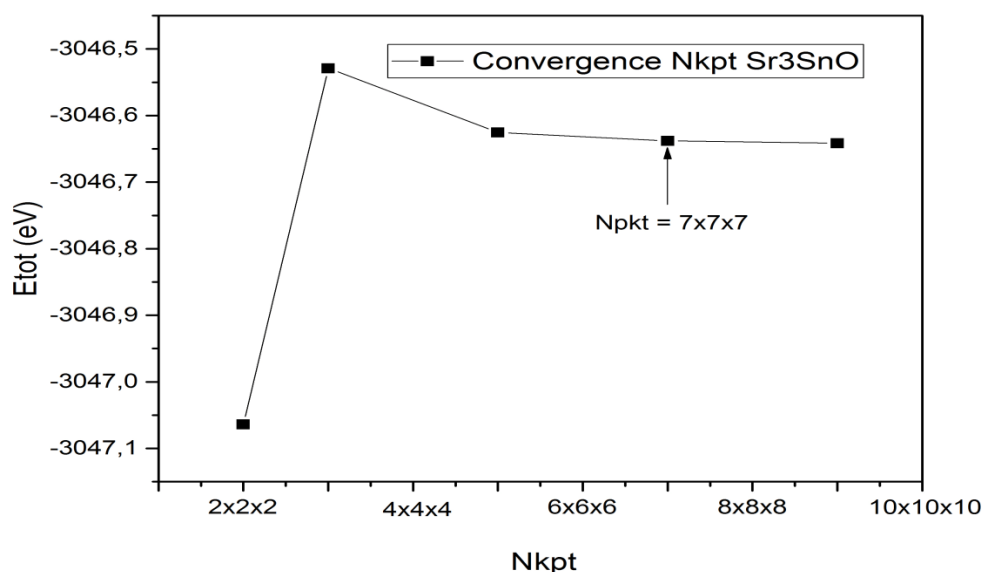


**Figure III-3-b :** convergence de L'énergie totale de Ba<sub>3</sub>SnO en fonction du nombre de K point pour Ecut=700eV.

❖ **Le composé Sr<sub>3</sub>SnO :**



**Figure III-4-a :** Convergence de l'énergie totale de Sr<sub>3</sub>SnO en fonction l'énergie de coupure (Ecut) pour Nk-points (5 5 5).



**Figure III-4-b** : convergence de L'énergie totale de  $\text{Sr}_3\text{SnO}$  en fonction du nombre de

K point pour  $E_{\text{cut}}=700\text{eV}$ .

Pour optimiser la structure on prend un critère de convergence de l'énergie totale qui égale à  $10^{-6}$  eV ainsi que l'énergie cinétique de coupure  $E_{\text{cut}}$  et un nombre de point K obtenus lors de convergence. Les résultats de convergence sont données dans le tableau III-2.

**Tableau III-2**: Les valeurs de convergence de  $\text{Ca}_3\text{SnO}$ ,  $\text{Ba}_3\text{SnO}$ , et  $\text{Sr}_3\text{SnO}$  par (GGA-PBE).

Composé	$E_{\text{cut}}$ (eV)	Nkpt
$\text{Ca}_3\text{SnO}$	700	7x7x7
$\text{Ba}_3\text{SnO}$	700	7x7x7
$\text{Sr}_3\text{SnO}$	700	7x7x7

### III-2-4. L'optimisation :

Après avoir obtenu les paramètres de convergence ( $E_{\text{cut}}$  et k point) „nous procédons à l'optimisation par la relaxation des atomes (c'est à dire minimiser les composantes des forces exercés sur chaque atome). On doit varier les paramètres cristallins de la maille en fonction de l'énergie totale. La valeur minimale de cette énergie correspond aux paramètres de maille et les positions optimales. Le code du calcul CASTEP utilise l'algorithme de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno « BFGS » [4].

Dans le cadre de l'optimisation, le code CASTEP utilise les critères suivants

Force maximal =  $0,001 \text{ eV/\text{Å}}$

Energie =  $1.10^{-6} \text{ eV/atm}$  « GGA-PBE »

Déplacement maximal =  $5.10^{-4} \text{ \AA}$

Le tableau IV-3 regroupe les résultats des opérations d'optimisations des composés  $M_3SnO$  utilisant l'approximation GGA-PBE.

**Tableau III-3 :** Valeurs des paramètres optimisé par le code CASTEP des matériaux  $M_3SnO$ .

Matériau	avant l'optimisation	Après l'optimisation
<b>Ca<sub>3</sub>SnO</b>	a= 4.827A°	Nos calculs: a= 4.841871 A° Autre calcul[5] : a= 4.842 A°
<b>Ba<sub>3</sub>SnO</b>	a= 5.444A°	Nos calculs: a= 5.504747 A° Autre calcul[5] : a= 5.328 A°
<b>Sr<sub>3</sub>SnO</b>	a= 5.13940 A°	Nos calculs : a= 5.171621 A° Autre calcul [5] : a= 5.017 A°

Les valeurs de paramètre de maille est généralement en bon accord avec celles calculées par d'autres auteurs [5].

Les valeurs des forces après l'optimisation de chaque élément des composés  $M_3SnO$  pour l'approximations GGA-PBE sont données dans tableau III-4.

**Tableau (III-4) :** les forces après l'optimisation des matériaux  $M_3SnO$  (M : Ca, Ba, Sr).

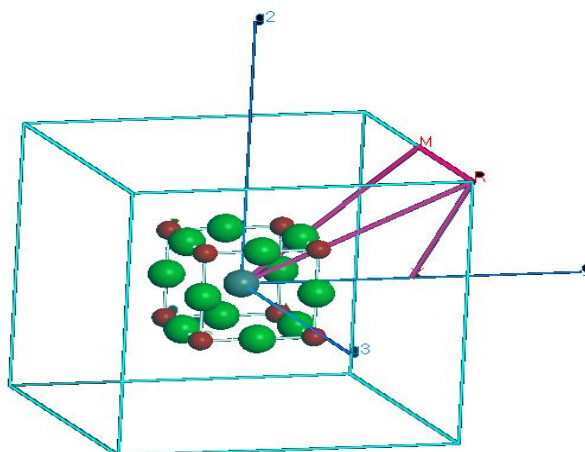
Composé	élément	Fx	Fy	Fz
Ca <sub>3</sub> SnO	Ca 1	0	0	0
	Ca 2	0	0	0
	Ca 3	0	0	0
	Sn 1	0	0	0
	O 1	0	0	0
Ba <sub>3</sub> SnO	Ba 1	0	0	0
	Ba 2	0	0	0
	Ba 3	0	0	0
	Sn 1	0	0	0
	O 1	0	0	0
Sr <sub>3</sub> SnO	Sr 1	0	0	0
	Sr 2	0	0	0
	Sr 3	0	0	0
	Sn 1	0	0	0
	O 1	0	0	0

### III-3. Propriétés électroniques :

#### III-3-1. La structure de bande :

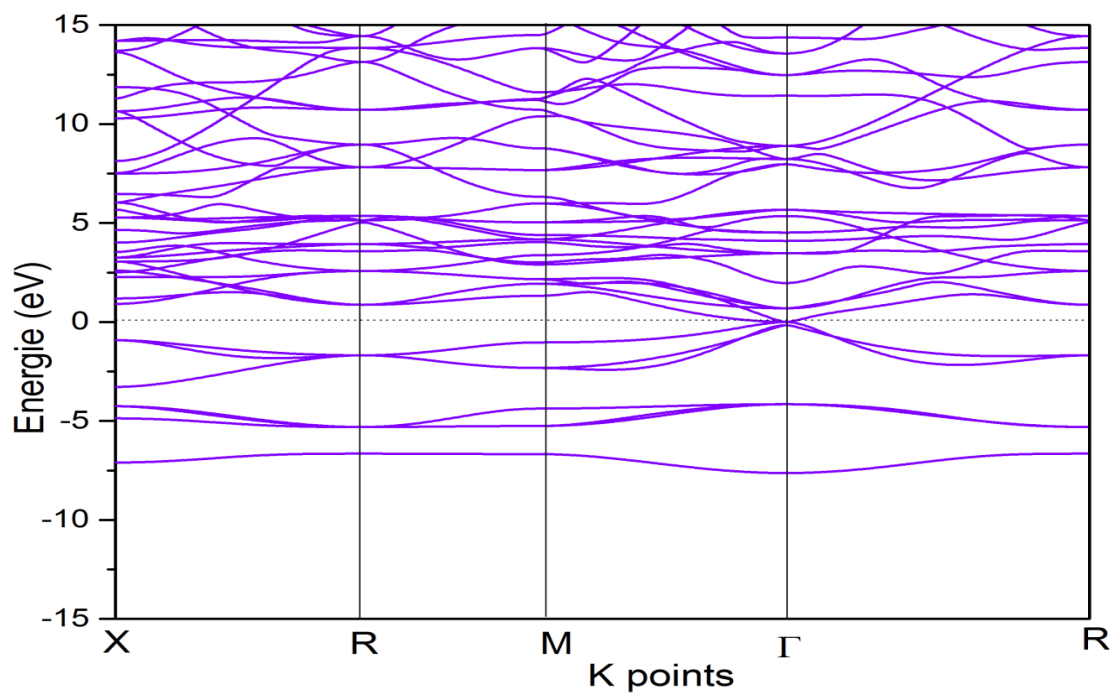
Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde  $K$ . Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque [6]. Nous avons calculé les bandes d'énergies des composées  $M_3SnO$  ( $M= Ca, Ba, Sr$ ) suivant les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin, en utilisant les deux approximations (GGA-PBE) et (HSE06). Les calculs ont été effectués en utilisant les paramètres de maille optimisés par l'approximation (GGA-PBE). Une des raisons les plus importantes pour calculer la structure de bandes électroniques est de déterminer la bande interdite (le gap d'énergie), i.e. la différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence supérieure et la bande de conduction inférieure.

La figure (III-5) illustre la zone de Brillouin liée à la structure cubique pour les composés  $M_3SnO$ , avec les points-K de haute symétrie, utilisées dans les calculs de structure de bande. Les quatre points K de haute symétrie de la ZB pour le réseau cubique sont les coordonnées suivantes :  $\Gamma(0\ 0\ 0)$  ;  $R(0.5\ 0.5\ 0.5)$  ;  $M(0.5\ 0.5\ 0)$  et  $X(0.5\ 0\ 0)$ . La figure (III-5) illustre cette zone de Brillouin pour le réseau cubique

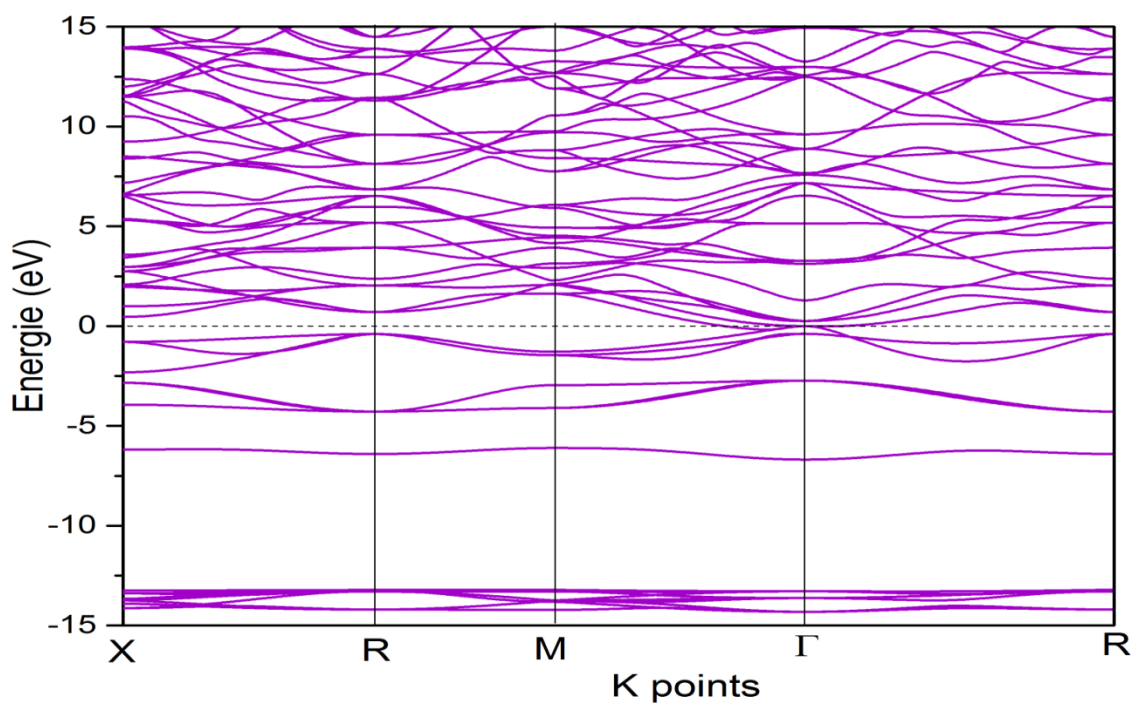


**Figure III-5** : Première zone de Brillouin pour le réseau cubique (Pm-3m) et les points-k de haute symétrie. ( $g_1$ ,  $g_2$  et  $g_3$  sont les vecteurs du réseau réciproque).

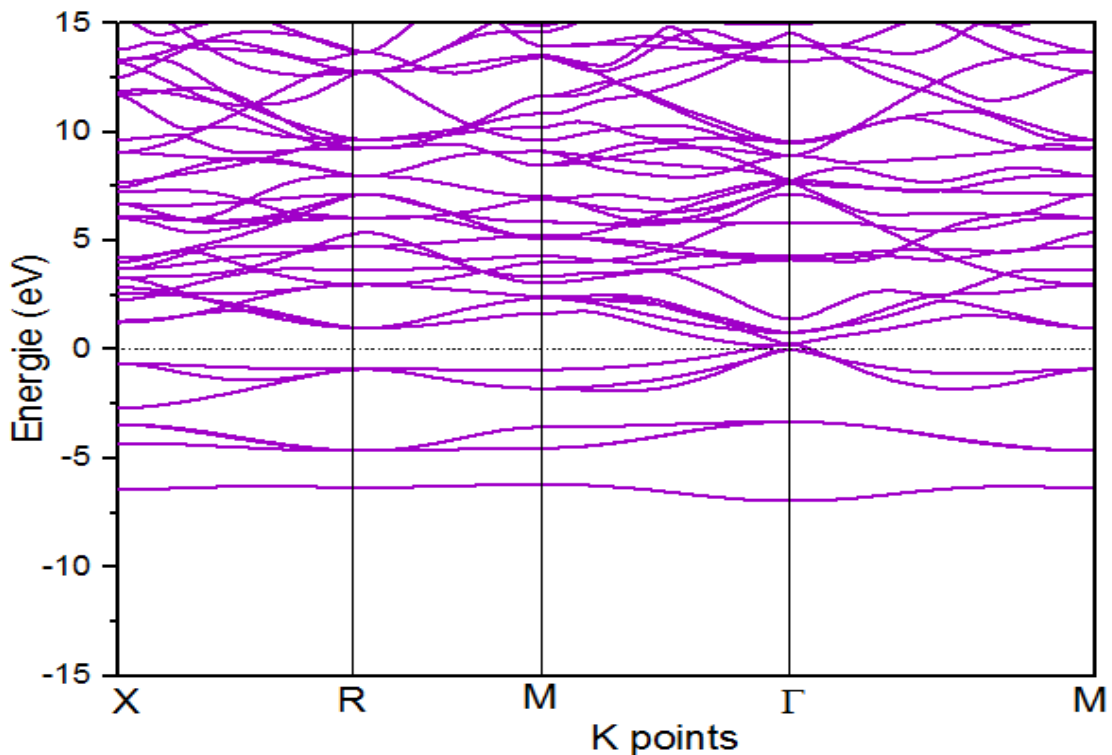
Les figures III-6, III-7, III-8 et III-9, III-10, et III-11 représentent les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin pour les composés  $M_3SnO$  ( $M= Ca, Ba, Sr$ ) calculées par deux approximations (GGA-PBE) et (HSE06).



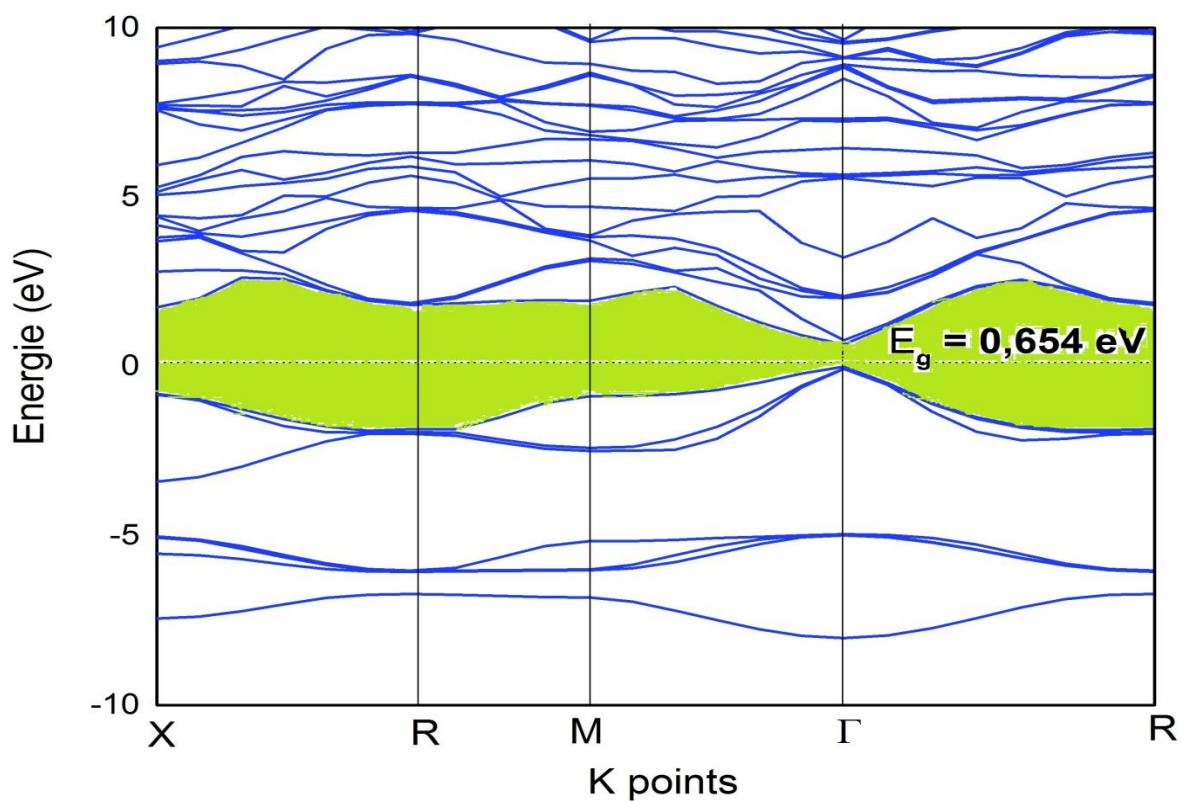
**Figure III-6** : la structure de bandes  $\text{Ca}_3\text{SnO}$  dans l'approximation GGA-PBE.



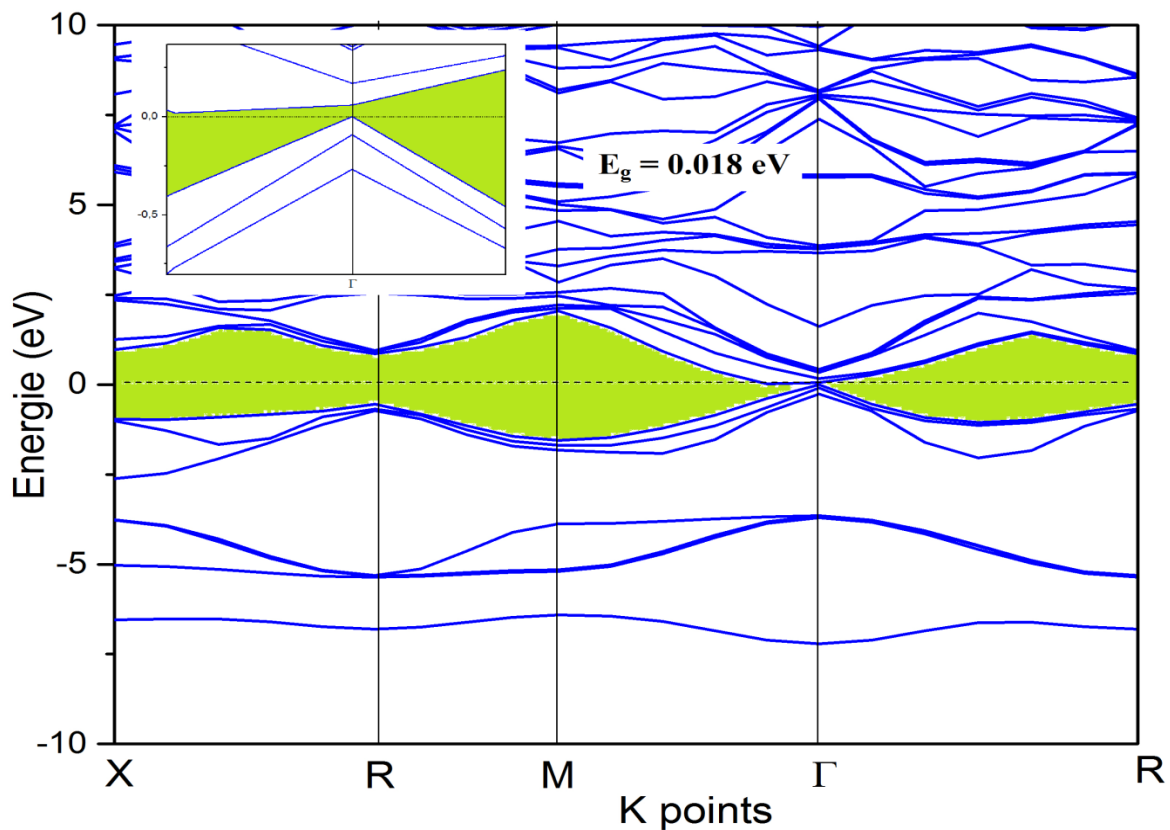
**Figure III-7** : la structure de bandes  $\text{Ba}_3\text{SnO}$  dans l'approximation GGA-PBE.



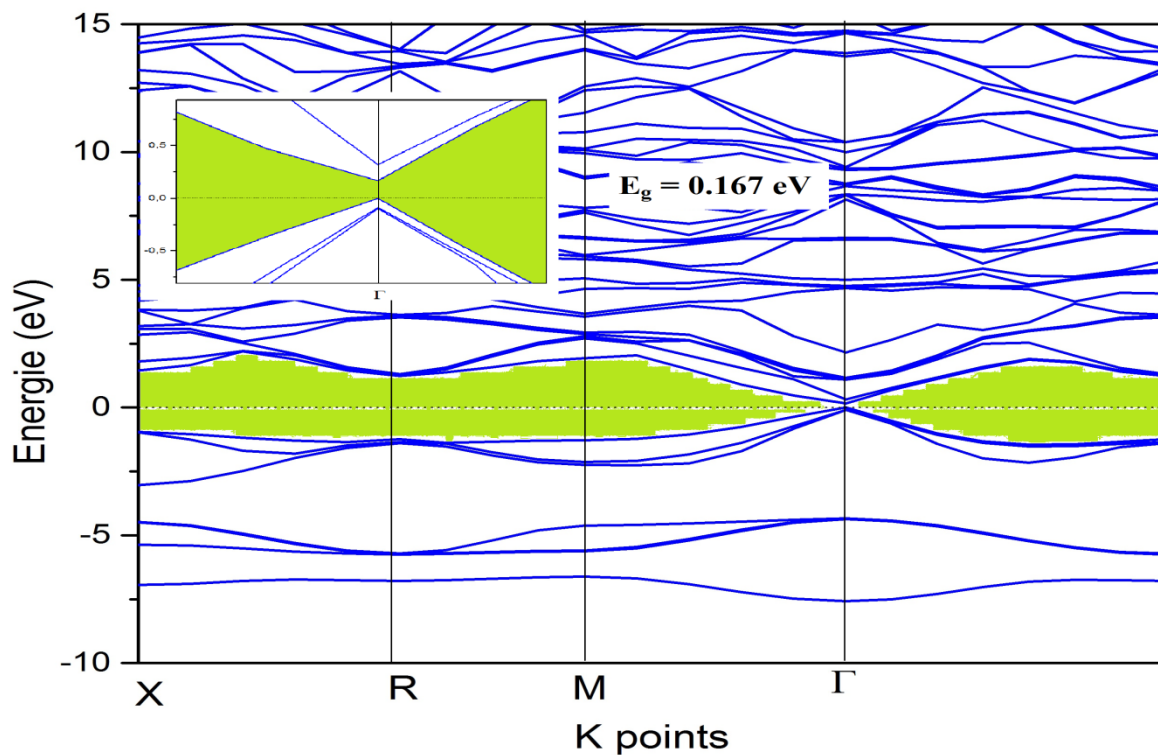
**Figure III-8** : la structure de bandes  $\text{Sr}_3\text{SnO}$  dans l'approximation GGA-PBE.



**Figure III-9** : la structure de bandes  $\text{Ca}_3\text{SnO}$  dans l'approximation HSE06.



**Figure III-10** : la structure de bandes Ba<sub>3</sub>SnO dans l'approximation HSE06.



**Figure III-11** : la structure de bandes Sr<sub>3</sub>SnO dans l'approximation HSE06.

D'après les figures (III-6), (III-7) et (III-8), on peut remarquer une ressemblance dans les structures des bandes des anti-pérovskites  $M_3SnO$  ( $M = Ca, Ba, Sr$ ) obtenues par l'utilisation de l'approximation GGA-PBE. Les bandes de valence et de conduction se chevauchent au point  $\Gamma$ . Nous constatons l'absence de gap d'énergie, résultant ainsi une densité d'état non nulle au niveau de Fermi ( $N(E_F) \neq 0$ ) dans les trois anti-pérovskites  $M_3SnO$ .

Pour améliorer le calcul de la structure de bande on utilise l'approximation (HSE06). La structure de bande de chaque composé montre l'existence d'un gap étroit, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvant au point de symétrie  $\Gamma$ . Par conséquent, ces composés possèdent un gap direct ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ). Les valeurs d'énergie de gap sont reportées dans le tableau III-5 et sont comparées à d'autre étude théorique

**Tableau III-5** : l'énergie de gap calculée comparée à d'autres résultats

Composé	Gap (eV)	Nos calcule (HSE06)	Autre calcule [5]
<b>Ca<sub>3</sub>SnO</b>	direct	0.654	0.304
<b>Ba<sub>3</sub>SnO</b>	direct	0.018	0.031
<b>Sr<sub>3</sub>SnO</b>	direct	0.167	0.199

Par comparaison, nos calculs des valeurs d'énergies de gap avec les calculs de [5] est presque la même avec un pourcentage de 41% et 16%, sauf pour le composé Ca<sub>3</sub>SnO qui présente un pourcentage de 53 % par rapport aux autre calculs. D'après ces petites valeurs énergétiques de gap, on peut dire que ces composés possèdent un caractère semi-métalliques,

### III-3-2. Densité d'état électronique :

La densité d'état électronique (DOS) donne une information sur l'occupation des bandes électronique d'un matériau [7]. Nous avons calculé les densités d'états partielles (PDOS) des composés  $M_3SnO$  ( $M = Ca, Ba, Sr$ ), en utilisons les deux approximations (GGA-PBE) et (HSE06).

Les figures (III-12), (III-13) et (III-14), représentent les densités d'états partielles des composés Ca<sub>3</sub>SnO, Ba<sub>3</sub>SnO, et Sr<sub>3</sub>SnO dans l'approximation (GGA-PBE), le niveau de Fermi étant pris comme origine des énergies.

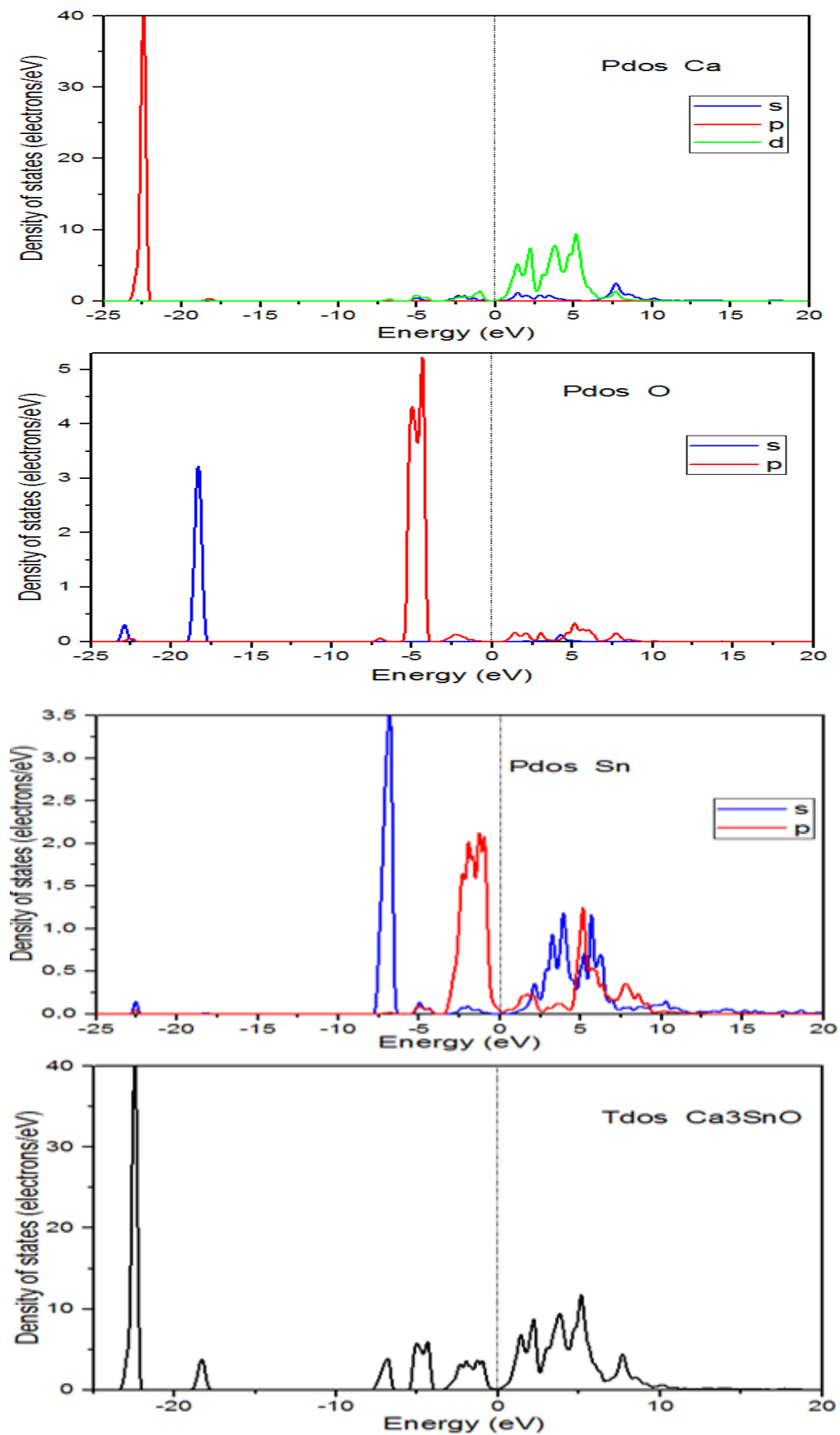


Figure (III-12) : le DOS total du  $\text{Ca}_3\text{SnO}$  dans l'approximation «GGA-PBE».

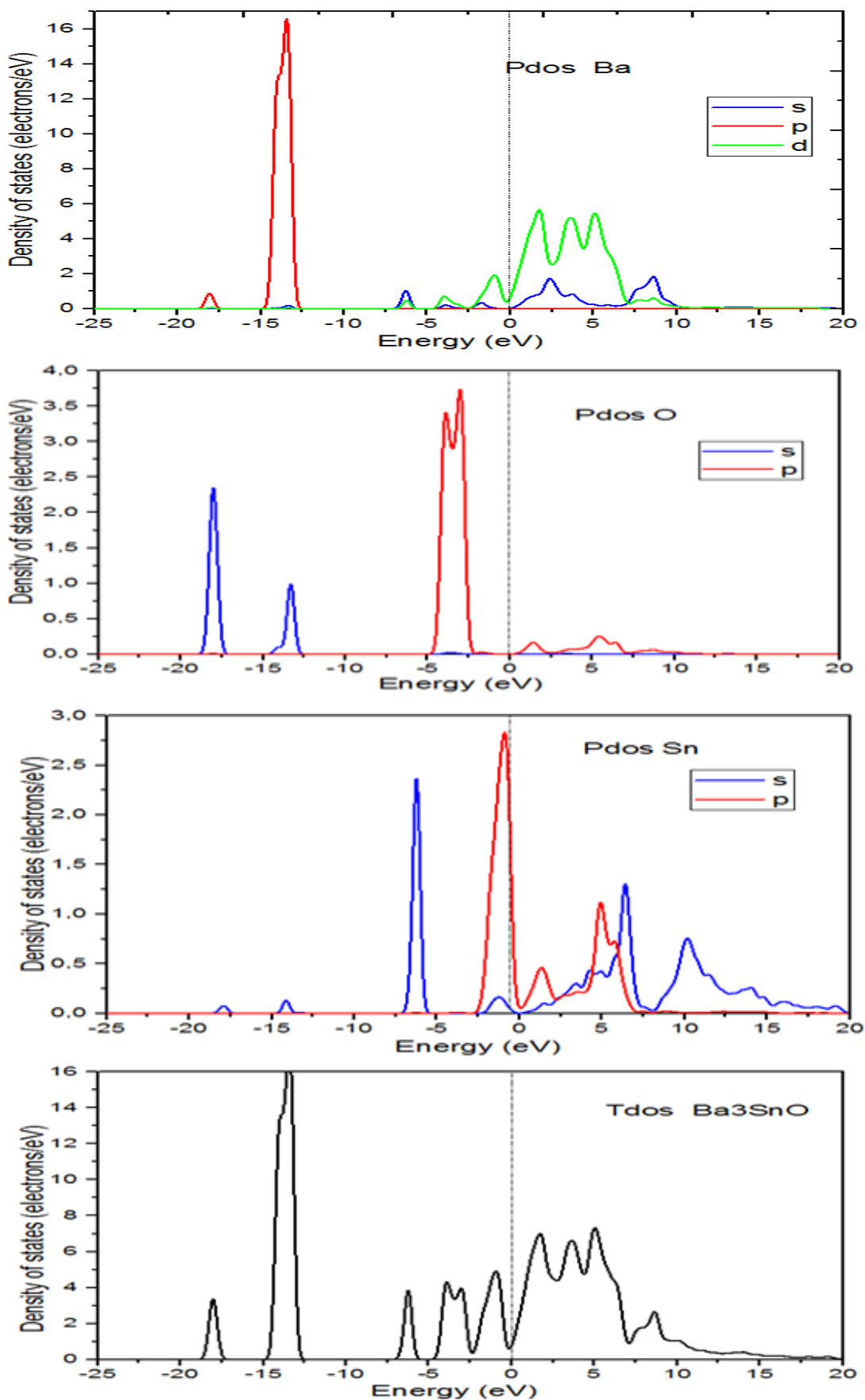


Figure (III-13) : le DOS total du Ba<sub>3</sub>SnO dans l'approximation «GGA-PBE».

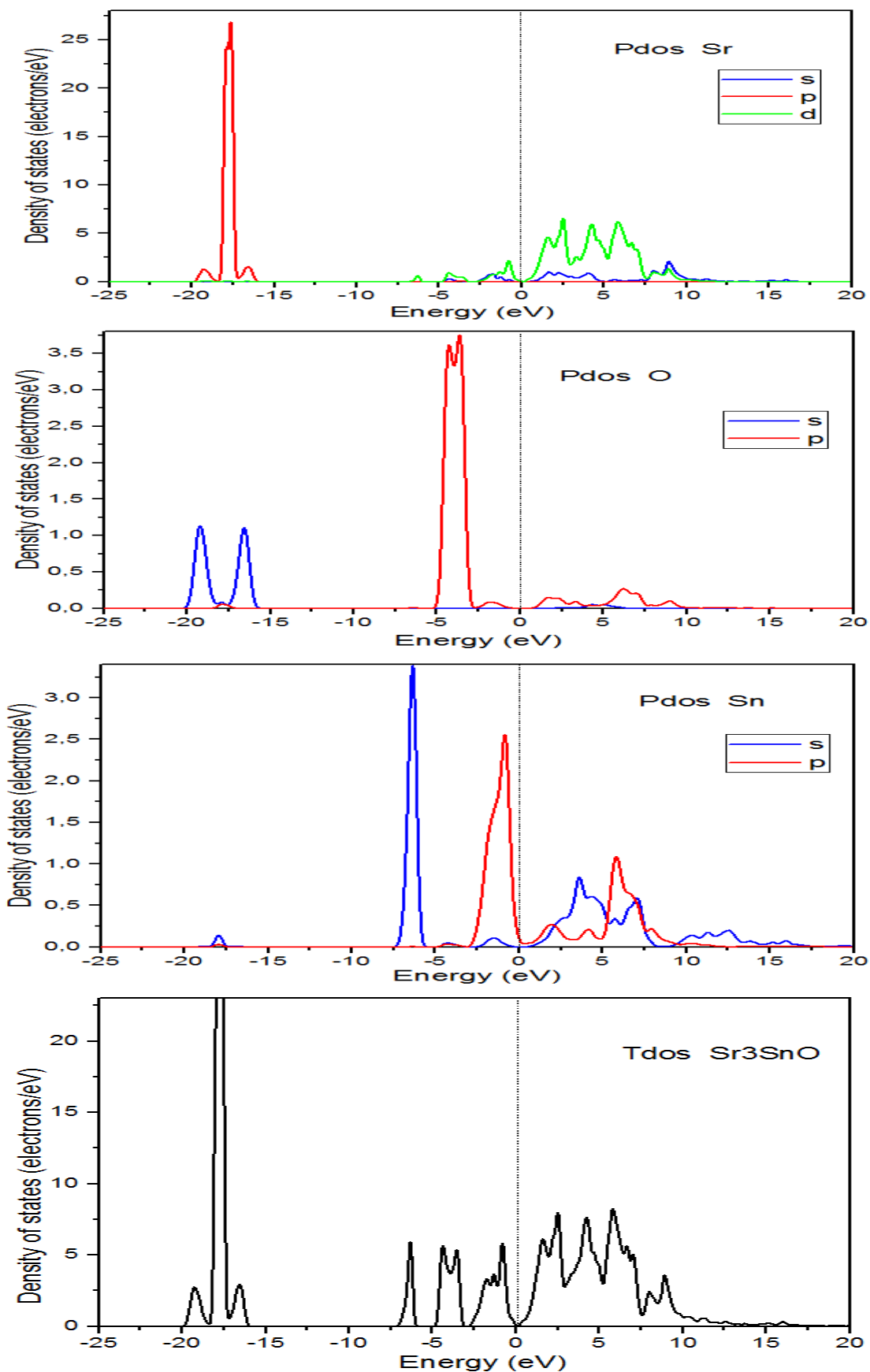


Figure (III-14) : le DOS total du Sr<sub>3</sub>SnO dans l'approximation «GGA-PBE».

- Pour  $\text{Ca}_3\text{SnO}$  la première région de valence est localisée à environ  $[-23 \text{ eV}, -22 \text{ eV}]$ . Cette région est composée entièrement des états p de Ca avec une faible contribution des états s de O. La deuxième région comprise entre  $[-18.5, -17.5]$  est dominée par l'état s de O avec une faible contribution des états p de Ca. La troisième région comprise entre  $[-7.5, -6.25]$ , est constituée par l'état s de Sn avec une faible contribution des états d de Ca et les états p de O. La quatrième région  $[-5.5, -4]$  est dominée par l'état p de O avec une faible contribution des états s et d de Ca. La dernière région  $[0, 20 \text{ eV}]$ , est une bande de conduction constitué principalement par des états s et d de Ca et les états s et p de Sn.
- Pour  $\text{Ba}_3\text{SnO}$  la première région de valence est localisée à environ  $[-18.5 \text{ eV}, -17.5 \text{ eV}]$ . Cette région est composée entièrement des états s de O et les états p de Ba. La deuxième région comprise entre  $[-15, -12.5]$  est dominée par les états s de O et les états p de Ba. La troisième région comprise entre  $[-7.5, 0]$ , est constituée par les états s et p de Sn et p de O et les états d de Ba. La dernière région  $[0, 20 \text{ eV}]$ , est une bande de conduction constitué principalement par les états s et d Ba et les états p de Sn.
- Pour  $\text{Sr}_3\text{SnO}$  la première région de valence est localisée à environ  $[-20 \text{ eV}, -16.25 \text{ eV}]$ . Cette région est composée entièrement des états s de O et les états p de Sr, La deuxième région comprise entre  $[-7.5, -6]$  est dominée par les états s de Sn avec une faible contribution des états d de Sr. La troisième région  $[-5, -3]$  est dominée par les états p de O avec une faible contribution des états s et d de Sr. La quatrième région  $[-2.8, 0]$  est dominée par des états p de Sn et les états s et d de Sr. La dernière région  $[0, 17.5 \text{ eV}]$ , est une bande de conduction constitué principalement par des états s et p de Sn et les états s et d de Sr.

La figure (III-15) représente la densité d'états partielle de composé  $\text{Ba}_3\text{SnO}$  dans l'approximation (HSE06).

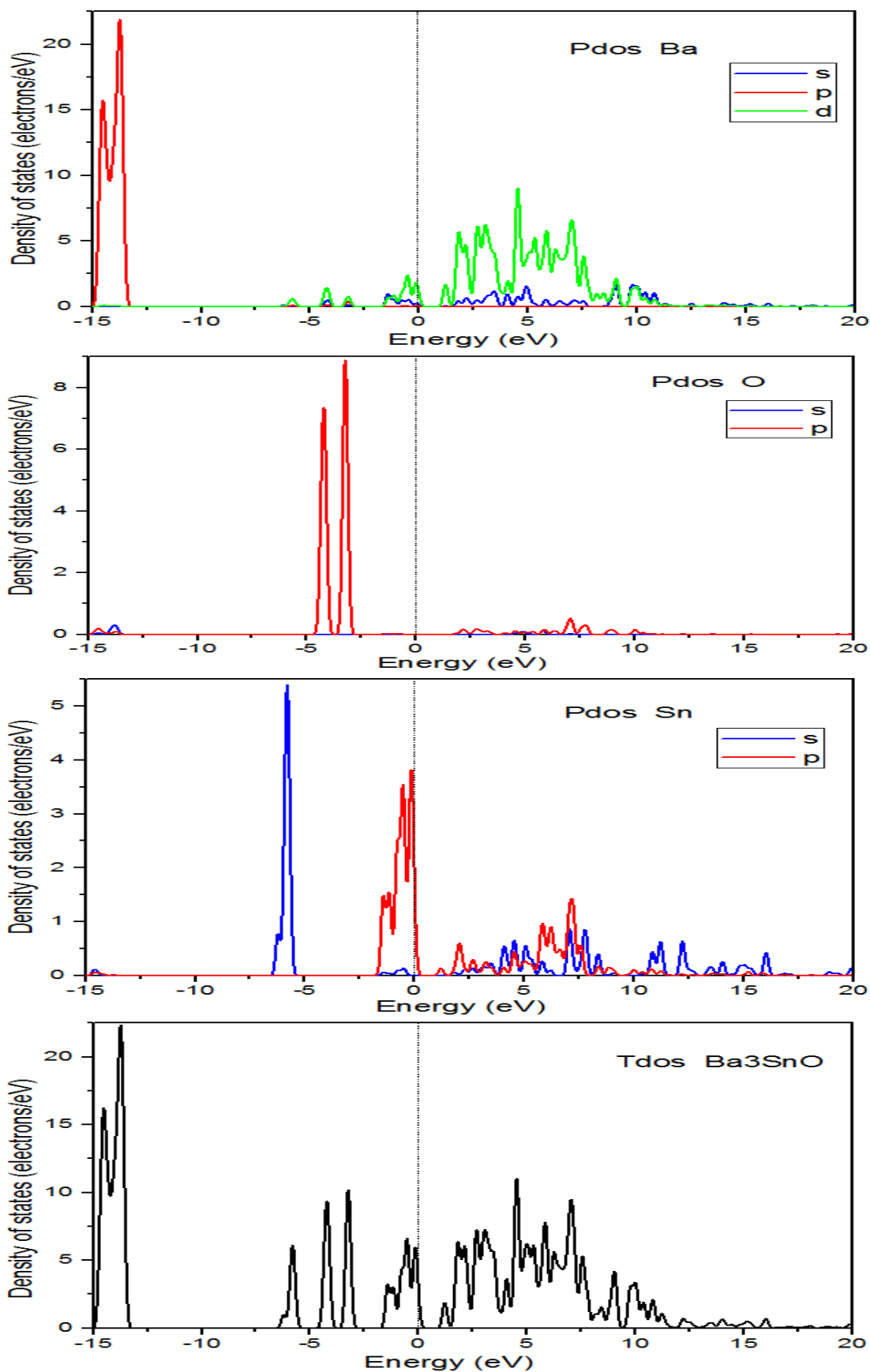


Figure (III-15) : le DOS total du Ba<sub>3</sub>SnO dans l'approximation «HSE06».

L'allure des densités d'états (DOS) obtenues pour chaque composé par l'utilisation les approximations (HSE06) et (GGA-PBE) est presque la même sauf que le gap d'énergie est différent (pas de gap pour GGA-PBE).

### III-3-3. L'analyse de population de Mulliken :

L'analyse de population exprime la nature de liaison entre deux atomes, elle prend une valeur comprise entre 0 et 1. La tendance vers le 0 indique que la liaison ionique est dominante, et la tendance vers l'unité indique que la liaison est dominée par la nature covalente. L'intervalle intermédiaire présente une liaison mixte.

Le tableau (III-6) présente le caractère de population dans différents matériaux: les intervalles de population et les natures des liaisons correspondantes.

**Tableau (III-6) :** les populations et leurs différentes liaisons correspondantes.

Ionique	Ionique forte	Proche d' ionique	Proche de covalente	Covalente forte	covalente
0	0 - - -0.32	0.32 - - -0.5	0.5 - - -0.75	0.75 - - -1	1

Nous avons calculé les valeurs de population pour les trois composés  $\text{Ca}_3\text{SnO}$ ,  $\text{Ba}_3\text{SnO}$ , et  $\text{Sr}_3\text{SnO}$  en utilisant l'approximation (GGA-PBE). Ces valeurs sont présentées dans le tableau (III-7).

**Tableau (III-7) :** l'analyse de population de Millikan pour chaque liaison.

Composé	Bond	Population	Length (Å)
$\text{Ca}_3\text{SnO}$	O – Ca	Notre calcul 0.24	Notre calcul 2.42094
		Autre calcul 0.22[5]	Autre calcul 2.34915[5]
$\text{Ba}_3\text{SnO}$	O – Ba	Notre calcul -1	Notre calcul 2.75237
		Autre calcul -2.06[5]	Autre calcul 2.66448[5]
$\text{Sr}_3\text{SnO}$	O – Sr	Notre calcul 0.25	Notre calcul 2.58581
		Autre calcul 0.22[5]	Autre calcul 2.50888[5]

D'après ces valeurs de population, on peut dire que les deux composés  $\text{Ca}_3\text{SnO}$ , et  $\text{Sr}_3\text{SnO}$  possèdent une liaison ionique forte entre O – Ca et O – Sr, respectivement. D'autre part, il y a une interaction anti-liante entre les deux atomes de O et Ba dans le composé  $\text{Ba}_3\text{SnO}$  (c-à-dire, aucune liaison chimique entre ces deux atomes).

Le tableau (III-8) montre les calculs des charges partielles des orbitales, charge totale pour chaque atome et la charge transférée entre les constituants des trois composés  $\text{M}_3\text{SnO}$  (M = Ca, Ba, Sr).

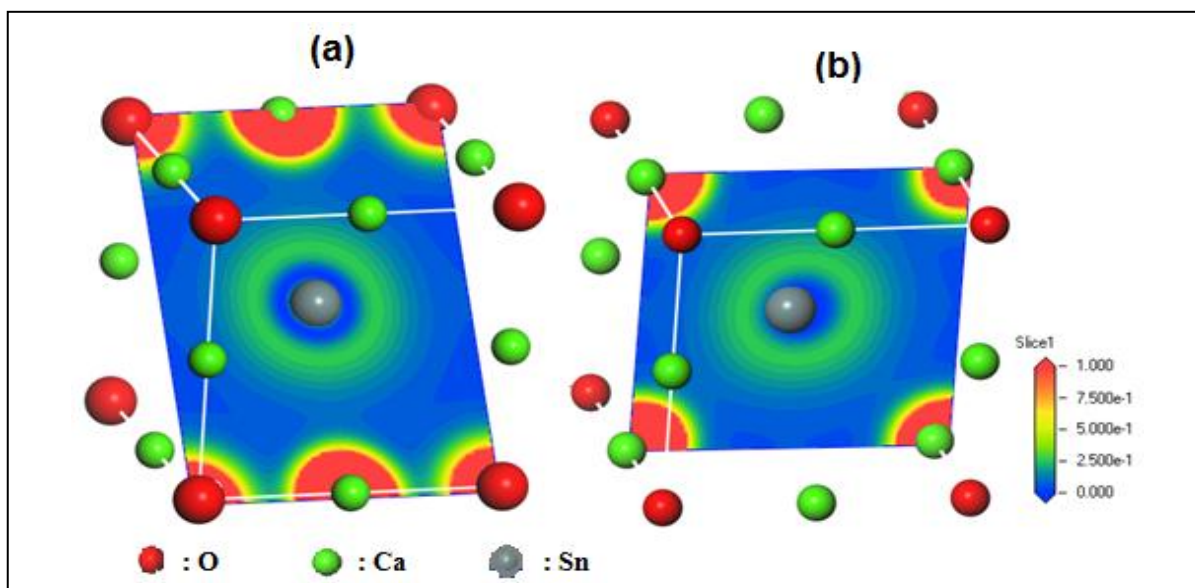
Composé		s (e)	p (e)	d (e)	Totale (e)	Charge (e)
$\text{Ca}_3\text{SnO}$	O	1.89	5.13	0.00	7.01	-1.01
	Ca	2.30	5.99	0.81	9.11	0.89
	Sn	1.87	3.78	0.00	5.65	-1.65
$\text{Ba}_3\text{SnO}$	O	2.09	5.28	0.00	7.38	-1.38
	Sn	1.07	3.53	0.00	4.59	-0.59
	Ba	2.29	6.00	1.04	9.34	0.66
$\text{Sr}_3\text{SnO}$	O	1.88	5.07	0.00	6.95	-0.95
	Sr	2.27	5.99	0.99	9.25	0.75
	Sn	1.86	3.43	0.00	5.29	-1.29

Ce tableau montre que, les charges de X(Ca/Ba/Sr) sont transférées vers Sn et O. pour le composé  $\text{Ca}_3\text{SnO}$ .

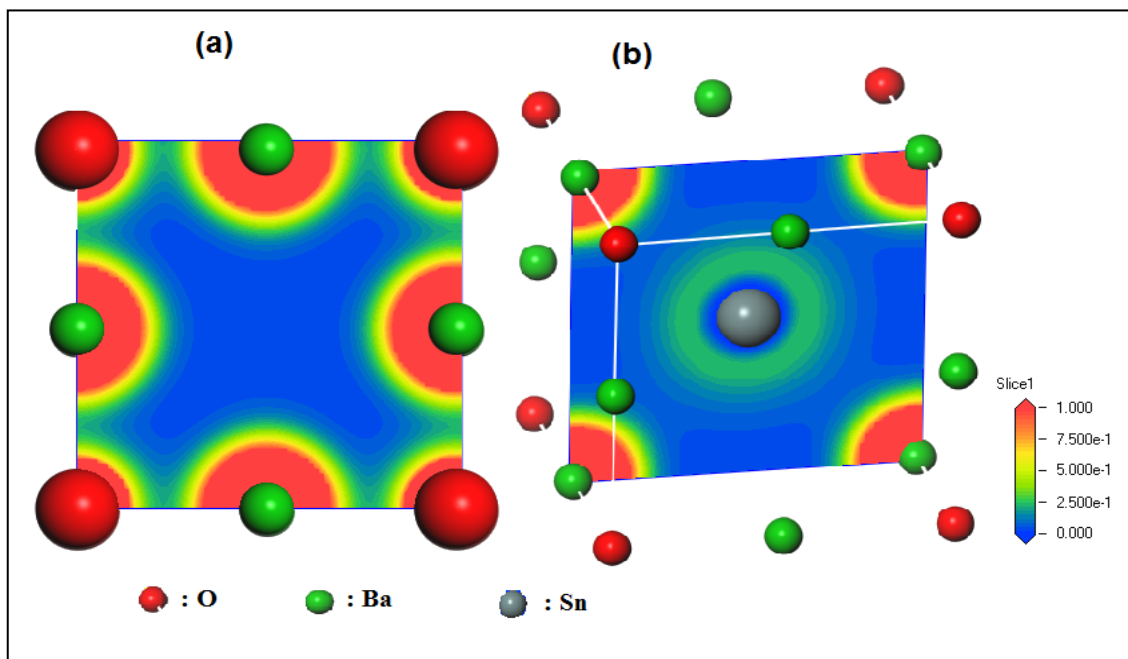
### III-3-4. La densité de charge électronique :

Le calcul de la densité de charge électronique qui est présenté généralement dans un plan ou selon une direction, nous donne des informations sur le transfert de charge et par conséquent sur la nature de la liaison.

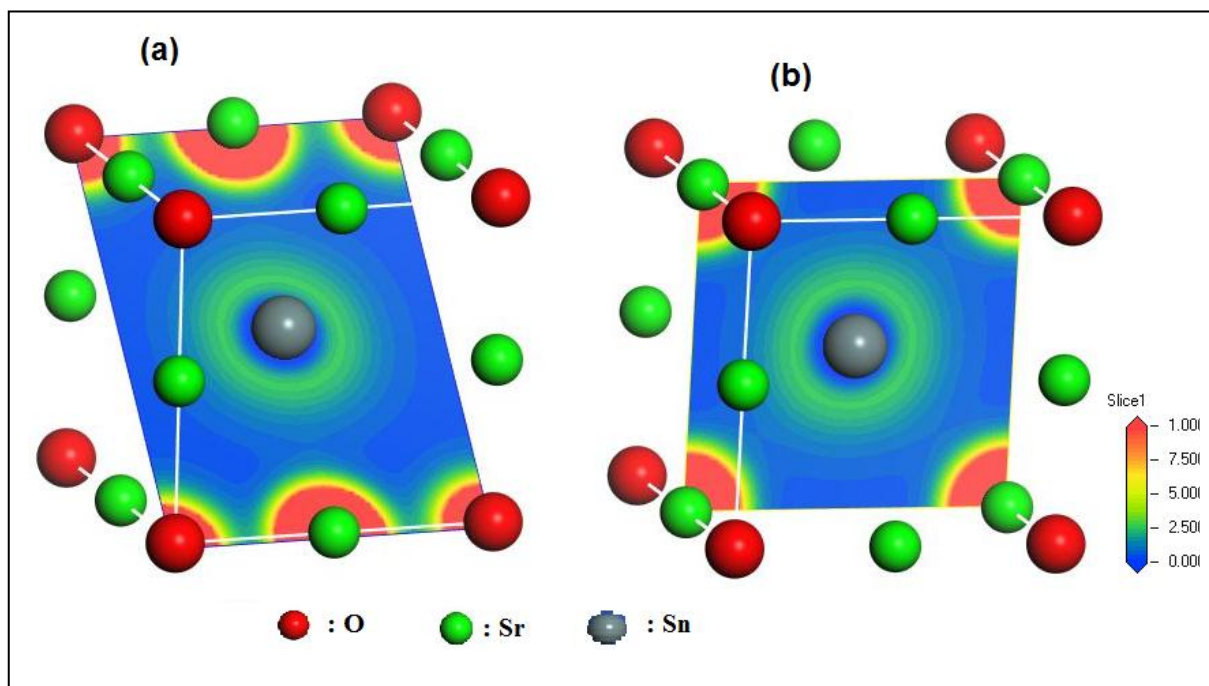
Les figures III-16, III-17, et III-18, montrent la distribution de la densité de charge électronique dans le plan (110) et (100) pour les composés  $\text{Ca}_3\text{SnO}$ ,  $\text{Ba}_3\text{SnO}$ , et  $\text{Sr}_3\text{SnO}$  respectivement.



**Figure (III-16)** : densité de charge dans le plan (110) (a) et le plan (200) (b) pour le composé  $\text{Ca}_3\text{SnO}$ .



**Figure (III-17)** : densité de charge dans le plan (100) (a) et le plan (200) (B) pour le composé  $\text{Ba}_3\text{SnO}$ .



**Figure (III-18)** : densité de charge dans le plan (110) (a) et le plan (200) (B) pour le composé  $\text{Sr}_3\text{SnO}$ .

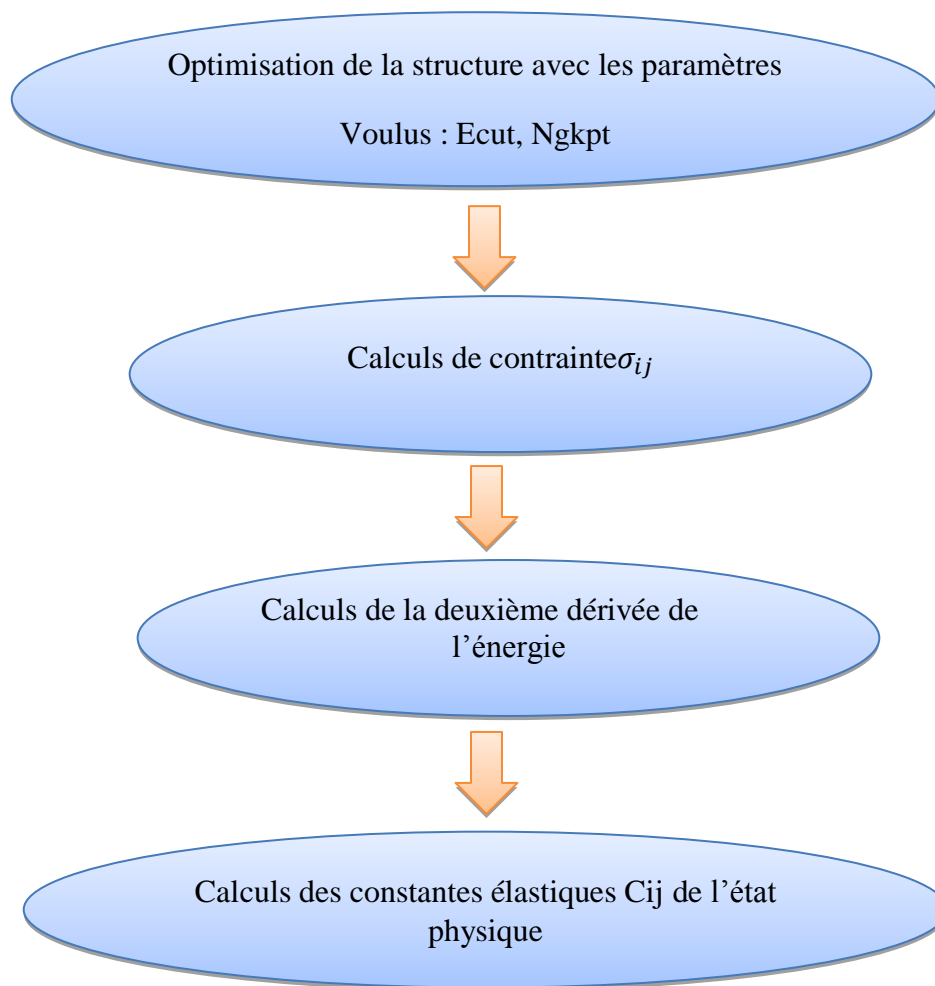
D'après ces figures, on observe de charge quasi-sphérique autour de Sn, O et (Ca/Ba/Sr) et les densités de charge entre ces atomes sont très faibles. On déduit que les liaisons entre ces atomes ont un caractère ionique.

### III-4. Les propriétés élastiques des composés $\text{M}_3\text{SnO}$ (M : Ca, Ba, Sr)

#### III-4-1. Introduction :

Les constantes élastiques sont calculées par la méthodologie de Nye [8] et Aschcroft et Mermin [9]. Elles sont déterminées à partir d'ajustement linéaire effort–contraire selon la loi de Hook après optimisation de la géométrie.

Dans nos calculs, nous avons effectué une étude de convergence de ces constantes par rapport au nombre de points d'échantillonnage de la première zone de Brillouin Ngkpt. La figure III-10 illustre les différentes étapes pour calculer les constantes élastiques.



**Figure (III-19) :** L'étape de calcul du tenseur élastique.

**III-4-2. Les constantes élastiques :****❖ Le composé  $\text{Ca}_3\text{SnO}$  :**

Le tableau III-9 donne les valeurs des  $C_{ij}$  calculées par GGA-PBE pour le composé  $\text{Ca}_3\text{SnO}$ .

**Tableau III-9 :** Les modules d'élasticité  $C_{ij}$  en (GPa) du  $\text{Ca}_3\text{SnO}$  en GGA-PBE.

Méthode	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
<b>GGA-PBE</b>	113.49335	29.16109	53.67275
<b>Autre calculs [5]</b>	135.24535	32.44560	57.22495

D'après ces résultats, on remarque que cette structure est stable mécaniquement vue les trois conditions de stabilité mécanique du (dans le chapitre II-4-6-2) pour un système cubique. On remarque les valeurs de  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  est très proche de les résultats théorique de référence [5].

**❖ Le composé  $\text{Ba}_3\text{SnO}$  :**

Le tableau III-10 donne les valeurs des  $C_{ij}$  calculées par GGA-PBE pour le composé  $\text{Ba}_3\text{SnO}$ .

**Tableau III-10 :** Les modules d'élasticité  $C_{ij}$  en (GPa) du  $\text{Ba}_3\text{SnO}$  en GGA-PBE.

Méthode	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
<b>GGA-PBE</b>	69.83487	17.16192	27.94789
<b>Autre calculs [5]</b>	89.332	23.288	31.201

D'après ces résultats, on remarque que cette structure est stable mécaniquement vue les trois conditions de stabilité mécanique du (dans le chapitre II-4-6-2) pour un système cubique. On remarque les valeurs de  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  est très proche de les résultats théorique de référence [5].

### ❖ Le composé $\text{Sr}_3\text{SnO}$ :

Le tableau III-11 donne les valeurs des  $C_{ij}$  calculées par GGA-PBE pour le composé  $\text{Sr}_3\text{SnO}$ .

**Tableau III-11** : Les modules d'élasticité  $C_{ij}$  en (GPa) du  $\text{Sr}_3\text{SnO}$  en GGA-PBE.

Méthode	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
<b>GGA-PBE</b>	87.44873	20.25485	42.51110
<b>Autre calculs [5]</b>	109.834	26.380	42.985

D'après ces résultats, on remarque que cette structure est stable mécaniquement vue les trois conditions de stabilité mécanique du (dans le chapitre II-4-6-2) pour un système cubique. On remarque les valeurs de  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  est très proche de les résultats théorique de référence [5].

Dans les trois composés  $\text{Ca}_3\text{SnO}$ ,  $\text{Ba}_3\text{SnO}$ , et  $\text{Sr}_3\text{SnO}$  on trouve que la valeur du  $C_{11}$ , est plus grande par rapport aux autres constantes ( $C_{11}$  et  $C_{44}$ ). On peut dire que ces trois composés présentent une résistance au changement de longueur plus importante que les résistances aux changements de forme et du volume. On déduit que les directions  $\langle 100 \rangle$  sont les plus denses.

### III-4-3. Les modules d'élasticité :

Le calcul des modules d'élasticité permet de calculer d'autres grandeurs liées aux ces derniers (Grandeurs Mécaniques) tels que le module de compressibilité, le module de Young, cisaillement et coefficient de poisson sont calculés à partir des constantes élastique par moyennant des formules présentées au chapitre II-4-6.

#### Les composés $\text{M}_3\text{SnO}$ (M : Ca, Ba, Sr)

Le tableau suivant présente le module de compressibilité, le module de Young (E), le module de cisaillement (G) et le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) pour les composés  $\text{M}_3\text{SnO}$  dans l'approximation GGA-PBE. Il n'existe pas de valeurs théoriques ni expérimentales de G et B pour les trois composés. Les valeurs de E,  $\nu$  et B/G sont proches de celles calculées théoriquement.

**Tableau III-12** : les modules d'élasticités en GPa.

<b>Composé</b>		<b>G<sub>V</sub></b>	<b>G<sub>R</sub></b>	<b>G</b>	<b>B</b>	<b>E</b>	<b>ν</b>	<b>B/ G</b>
<b>Ca<sub>3</sub>SnO</b>	Nos calculs	49.070	48.390	48.730	57.271	113.889	0.168	1.175
	Autres calculs[5]	-	-	-	-	122.689	0.193	1.216
<b>Ba<sub>3</sub>SnO</b>	Nos calculs	27.303	27.280	27.291	34.719	64.876	0.188	1.272
	Autres calculs [5]	3	-	-	-	79.901	0.206	1.420
		-						
<b>Sr<sub>3</sub>SnO</b>	Nos calcule	38.945	38.432	38.688	42.652	89.120	0.151	1.102
	Autre calcule [5]	-	-	-	-	99.616	0.193	1.275

Dont le but de classer les composés comme des matériaux fragiles ou ductiles, on a calculé le rapport B/G, avec la valeur critique qui sépare les comportements ductile/fragile égale à 1.75 (fragile < 1.75 < ductile), donc on remarque que les valeurs de rapport B/G des composés Ca<sub>3</sub>SnO, Ba<sub>3</sub>SnO, Sr<sub>3</sub>SnO sont respectivement 1.17, 1.27, 1.10 pour GGA-PBE, alors les matériaux Ca<sub>3</sub>SnO, Ba<sub>3</sub>SnO, et Sr<sub>3</sub>SnO sont fragiles.

Le tableau III -15 nous permet de tirer quelques conclusions :

- Le module de Young (E) calculé de Ba<sub>3</sub>SnO est petit, c'est à dire qu'il est plus élastique par rapport à celui de Ca<sub>3</sub>SnO, et Sr<sub>3</sub>SnO.
- Les valeurs de E et G de Ca<sub>3</sub>SnO sont plus grands que ceux de Ba<sub>3</sub>SnO et Sr<sub>3</sub>SnO, donc Ca<sub>3</sub>SnO est plus résistant à la traction et au cisaillement que Ba<sub>3</sub>SnO et Sr<sub>3</sub>SnO.
- La valeur de B (module de compressibilité) du composé Ca<sub>3</sub>SnO, est plus grande que celles des autres composés. Donc Ca<sub>3</sub>SnO est peu compressible.

#### III-4-4. L'anisotropie élastique :

Pour un corps isotrope,  $C_{44} = (C_{11} - C_{12})/2$ . Si le corps est anisotrope,  $C_{44}$  diffère de  $(C_{11} - C_{12})/2$ . Pour quantifier l'anisotropie élastiques des composés Ca<sub>3</sub>SnO, Ba<sub>3</sub>SnO, et Sr<sub>3</sub>SnO, nous avons calculé le facteur d'anisotropie A à partir des valeurs calculées des constantes élastiques en utilisant l'expression suivantes [11]:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III-1})$$

Pour un matériau isotrope, A égale à 1. Pour une valeur plus petite ou plus grande que 1, A indique l'anisotropie. L'importance de la déviation de 1 est une mesure du degré

d'anisotropie élastique possédé par le cristal. Si  $A < 1$  le cristal est plus dur dans la direction [100], et quand  $A > 1$  il est plus dur dans la direction [111]. [10]

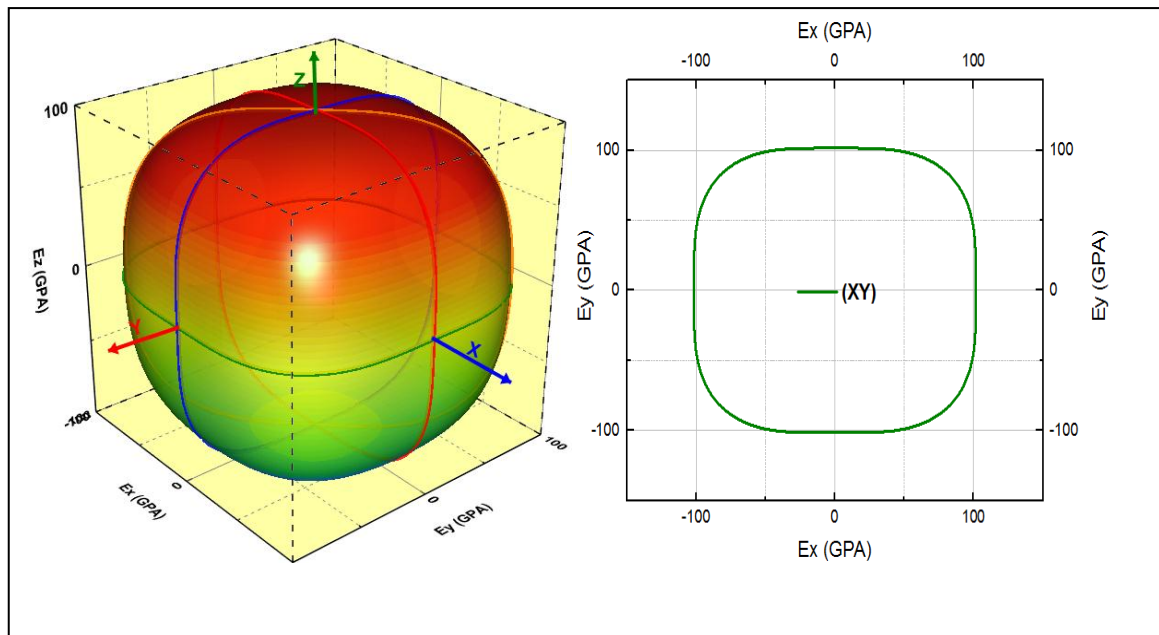
Le facteur d'anisotropie calculé pour les trois composés est représenté dans le tableau (III-13).

**Tableau (III-13)** :le facteur d'anisotropie des composés  $M_3SnO$ .

Composé	$Ca_3SnO$	$Ba_3SnO$	$Sr_3SnO$
Le facteur d'anisotropie A	1.2728	1.0611	1.2653

D'après ces valeurs, on remarque que le facteur d'anisotropie calculé pour les composés  $Ca_3SnO$ , et  $Sr_3SnO$  est supérieur à 1 ( $A > 1$ ), donc la direction [111] est plus dure pour ces deux composés. Par contre le facteur d'anisotropie de composé  $Ba_3SnO$  est presque égal à 1, donc ce composé est isotrope.

Les figures III-19, III- 20, et III-21 représentent l'anisotropie du module de Young pour les trois composés  $Ca_3SnO$ ,  $Ba_3SnO$ , et  $Sr_3SnO$  respectivement.



**Figure III-20** : L'anisotropie du module de Young pour le composé  $Ca_3SnO$ .

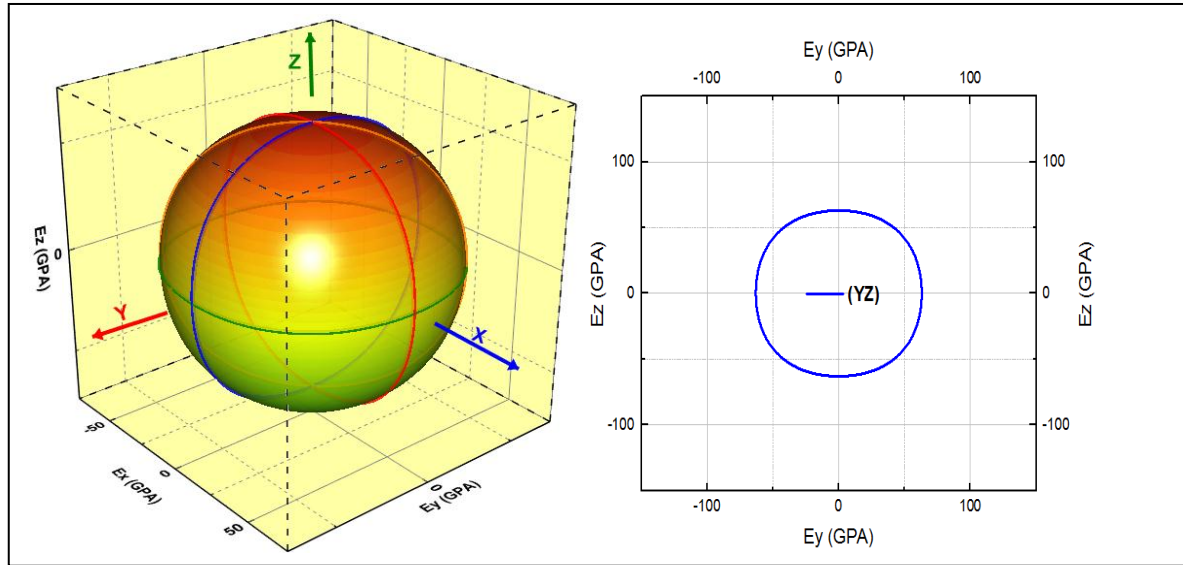


Figure III-21 : l'anisotropie du module de Young pour le composé Ba<sub>3</sub>SnO.

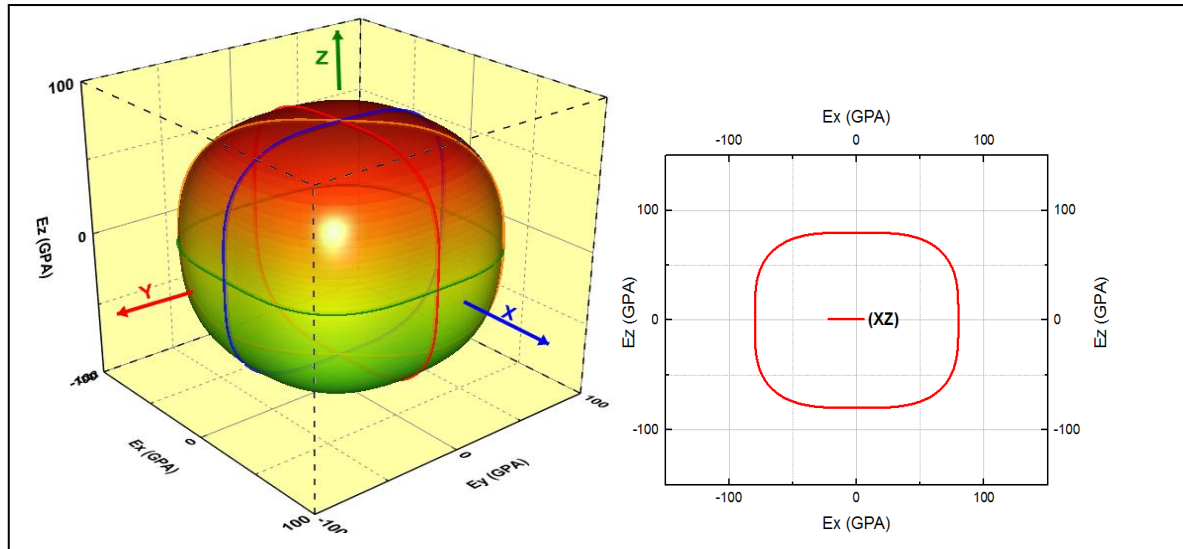


Figure III-22 : l'anisotropie du module de Young pour le composé Sr<sub>3</sub>SnO.

Pour les composés Ca<sub>3</sub>SnO, et Sr<sub>3</sub>SnO, le module de Young suivant la direction [111] est différent et il est grand par rapport les directions [100], [010], et [001], ces deux composés sont, donc, élastiquement anisotrope. Pour le composé Ba<sub>3</sub>SnO, le module de Young est presque la même dans toutes les directions. Donc ce composé est isotrope.

**III-4-5. Température de Deby:**

Nous avons estimé la température de Debye  $\theta_D$  des composés Ca<sub>3</sub>SnO, Ba<sub>3</sub>SnO, et Sr<sub>3</sub>SnO dans l'approximation GGA-PBE a partir de la vitesse moyenne du son  $V_m$  calculée à partir des modules élastiques (voir chapitre II-4-7).

Nos calculs sont représentés dans le tableau (III-14) pour  $\text{Ca}_3\text{SnO}$ ,  $\text{Ba}_3\text{SnO}$ , et  $\text{Sr}_3\text{SnO}$  en utilisons l'approximation GGA-PBE. Les vitesse longitudinale  $V_l$  et moyenne  $V_m$  sont calculées à partir des modules élastiques alors la température de Debye  $\theta_D$  est calculée à partir de la vitesse moyenne du son.

**Tableau III-14 :** Calcul de la vitesse longitudinal  $V_l$  (m/s), la vitesse transversale  $V_t$  (m/s) et la vitesse moyenne  $V_m$  (m/s) calculées à partir des modules élastiques, la température de Debye  $\theta_D$  calculé à partir de la vitesse moyenne du son pour  $\text{Ca}_3\text{SnO}$ ,  $\text{Ba}_3\text{SnO}$ , et  $\text{Sr}_3\text{SnO}$ .

Composé		P	$V_l$	$V_t$	$V_m$	$\theta_D$
$\text{Ca}_3\text{SnO}$	Notre calcul GGA-PBE	3.729	5725	3615	3977	418
	Autre calcul [5]	4.081	5853	3665	4036	442
$\text{Ba}_3\text{SnO}$	Notre calcul GGA-PBE	5.442	3614	2239	2469	228
	Autre calcul [5]	5.998	3827	2306	2550	245
$\text{Sr}_3\text{SnO}$	Notre calcul GGA-PBE	4.772	4443	2847	3127	308
	Autre calcul [5]	5.225	4605	2851	3144	321

Les valeurs de température de Deby sont généralement bons celles calculées dans la référence [5].

### III-5. Conclusion :

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques, des composés  $\text{Ca}_3\text{SnO}$ ,  $\text{Ba}_3\text{SnO}$ , et  $\text{Sr}_3\text{SnO}$  par les deux approximations (GGA-PBE et HSE06) en utilisant la technique du pseudo-potential et la méthode de la basse des ondes planes et cela dans le cadre de la DFT implémentée par le code CASTEP.

Un sommaire de nos résultats est comme suit :

1. **Propriétés structurales** : Nous avons calculé le paramètre de maille, pour chaque composé  $\text{Ca}_3\text{SnO}$ ,  $\text{Ba}_3\text{SnO}$ , et  $\text{Sr}_3\text{SnO}$  par l'approximation (GGA-PBE), les résultats sont bon accords avec d'autre calcules.
2. **Propriétés électroniques** : nous avons calculé la densité d'état (*DOS*) et la structure de bande de  $\text{Ca}_3\text{SnO}$ ,  $\text{Ba}_3\text{SnO}$ , et  $\text{Sr}_3\text{SnO}$  par les deux approximations (GGA-PBE) et (HSE06). La méthode (HSE06) montre que ces structures de bande possèdent des gaps énergétiques étroits entre 0.018 et 0.65ev.

**3. Propriétés élastiques :**

- Nous avons calculé les modules d'élasticité des composés  $\text{Ca}_3\text{SnO}$ ,  $\text{Ba}_3\text{SnO}$ , et  $\text{Sr}_3\text{SnO}$  dans l'approximation (GGA-PBE).
- Nous avons donné une prédiction des températures de Debye de ces composés.

**Références :**

- [1] : M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard; P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code", *J. Phys.: Condens. Matter*, 14,2717-2743 (2002).
- [2] :N.Ashoft and N.Mermin, *Physique des solides* (EDP Sciences, 2002).
- [3]: Jürgen Nuss, a Claus Müller, a Kyouhei Hayama, b Vahideh Abdolazimia and Hidenori Takag. Tilting structures in inverse perovskites, M<sub>3</sub>TtO. Received 19 December 2014 Accepted 26 March 2015.
- [4] : T. H. Fischer, J. Almlof, "General methods for geometry and wave function optimization", *J. Phys. Chem.*, 96, 9768-9774 (1992).
- [5] : Djellal Cherrad, M. Maouche, M. Maamache, L. Krache (*university of setif algeria*).
- [6] : Akila. BOUMAZA; these de Doctorat, Université BADJI MOKHTAR (ANNABA). 2014.
- [7] : CHIHI. Tayeb: these de doctorat, UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF.
- [8] : J. Nye, *Propriétés Physiques des Cristaux* (Edition Dunod, Paris, 1961).
- [9] : N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia, 1976.
- [10] : R.E. Newnham, *Properties of Materials; Anisotropy, Symmetry, Structure*, Oxford University Press, New York, 2005.
- [11] : D. H. Chung and W. R. Buessem, *J. Appl. Phys.* **38**, 2010 (1967).

*CONCLUSION*

*GENERALE*

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques (structure de bandes, densité d'états), élastiques (les constantes élastiques, les modules d'élasticité, la température de Debye) des composés  $\text{Ca}_3\text{SnO}$ ,  $\text{Ba}_3\text{SnO}$ , et  $\text{Sr}_3\text{SnO}$ . par la technique pseudo-potentielle couplée avec la méthode des ondes planes pour résoudre l'équation de Khon-Sham. Cette technique est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant deux approximations : l'approximation gradient généralisée (GGA-PBE) et l'approximation (HSE06) implémentée dans le code CASTEP.

- Nous avons fait les tests de convergence et l'optimisation des composés étudiés. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques.
- Par ailleurs, les constantes élastiques des composés ainsi que les coefficients de poisson, la vitesse du son, le facteur d'anisotropie et la température de Debye ont été calculées dans l'approximation gradient généralisée (GGA).
- La prédiction des propriétés électroniques, telles que la densité d'états, l'analyse de population de Millikan, la structure de bande montre que les composés étudiés sont des semi métaux.

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