

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE AMMAR TELEDJI LAGHOUAT



جامعة عمار تليجي بالأغواط

Faculté des Sciences
Département des Sciences de la Matière

Filière : Physique.

Spécialité : Physique appliquée

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

Pour l'obtention du diplôme Master II en physique appliquée



Présenté par :

Mme .GHIOUB Amina

Thème :

**Etude ab-initio des propriétés physiques : structurales,
électroniques et élastiques du composé ternaire RbBSe_3 .**

Soutenu le : 08/07/2021

Devant la commission d'examen composée de :

Mr.: BOUCHENAFI Mohamed, MCA, Univ. Laghouat

Président

HALIT Mohamed. Prof, Univ. Laghouat

Rapporteur

MAABAD Said. MAA, Univ. Laghouat

Examineur

Année universitaire : 2020/2021

Remerciement

Je remercie tout d'abords le Bon Dieu tout puissant pour son aide et sa bénédiction.

Je remercie vivement, Monsieur Hafit Mohamed, Professeur à l'université Ammar Teledji de Laghouat qui m'a accueilli au sein de son laboratoire. Ma profonde reconnaissance pour ses encouragements, le soutien et l'aide qu'il m'a apporté tout au long de ce travail. Je tiens à le remercier encore une fois de m'avoir géré mes travaux. Et je remercie tous les professeurs et les étudiants du département des Sciences de la Matière, option physique.

Je remercie Monsieur Benmakhlouf A et Monsieur Maabad S, Maître conférence A, Maître assistant A successivement à l'université de Laghouat. D'avoir accepté d'être membre de jury de soutenance.

Je tiens à remercier vivement, Mme. Assma Nouraddine, Maître assistant A, à l'université de Laghouat, pour leur aide et soutiens afin que je puisse m'inscrire et terminer mes études en deuxième année master.

Dédicaces

*Je dédie cet humble travail à l'âme de mon père
et que dieu le bénédicte, et ma mère que dieu la protège
et la nous Préserve.*

*À bien aimé ; mon chère et mon magnifique homme Med pour
leur soutien et ses apports morales durant cette année d'effort
et de patience illimitée.*

À ma chérie, ma petite fille Tasnime.

*À mes chères sœurs : Fatima, Ikram, Djamila, Fadila, mes chers frères :
Ahmed, Mohammed, Mahfoud, et ma belle famille ; parents et sœurs, pour leur
patience et leur encouragement durant cette année d'étude.*

*À tous ma famille, à tous mes amis sans exception et l'ensemble des étudiants de la
promotion master II de l'année 2020-2021, et à tous les professeurs du
département de physique.*

*Je dédie ce travail à tous ceux qui m'ont
témoigné leur soutien tout au long de
mon parcours universitaire.*

Table des matières

Introduction Générale	1
Références bibliographiques.....	3
 Chapitre I : Généralité sur Presélénobrates	
Introduction.....	5
I.1. Analyse de la structure cristalline.....	5
I.2. Description de la structure.....	7
I.3. Les liaisons.....	9
Références bibliographiques	10
 Chapitre II : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	
Introduction.....	12
II.1. Équation de Schrödinger	12
II.2. L'approximation de Born et Oppenheimer.....	14
II.3. L'approximation de Hartree.....	14
II.4. L'approximation de Hartree-Fock.....	15
II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	16
II.6. Théorème de Hohenberg et Kohn	16
II.6.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn	17
II.6.1.1. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	17
II.6.2. Les équations de Kohn et Sham	17
II.7. Fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	18
II.7.1. L'Approximation de la densité locale (LDA)	18
II.7.2. Approximation de Gradient Généralisé (GGA)	19
II.7.3. Fonctionnelle hybrides	19
II.8. Les fonctions de base	19
II.8.1. Fonctions de Slater	20
II.8.2. Fonctions gaussiennes	20
II.9. Solution de l'équation de Kohn et Sham	21
II.10. Propriétés électroniques.....	22
II.10.1. Structure de Bande électroniques	22
II.10.2. Densité d'états électroniques.....	22
II.10.3. Gap direct – Gap indirect	23

II.11. Les propriétés élastiques	23
II.11.1. Le tenseur des contraintes.....	24
II.11.1.1. Tenseurs des constantes élastiques.....	24
II.11.1.2. Le tenseur de déformation	25
II.11.2. Loi de Hooke	26
II.12. Elasticité des cristaux à symétrie monoclinique.....	27
II.12.1. Conditions de stabilité mécanique	28
II.12.2. Les grandeurs élastiques des solides.....	29
II.13. Propriétés mécaniques	29
II.13.1 Le module de compressibilité	29
II.13.2. Le module de cisaillement	30
II.13.3. Le coefficient de Poisson	30
II.13.4. Le module de Young	31
II.13.5. Les vitesses d'ondes élastiques et température de Debye.....	31
II.13.6. Anisotropie du comportement élastique	32
Conclusion.....	33
Références bibliographiques	34

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction.....	37
III.2. Le code de calcul « CRYSTAL ».....	37
III.3. Les paramètres d'entrée.....	38
III.4. Démarche de calcul	39
III.5. Choix des fonctions de base	40
III.6. convergence de E et NK-point.....	41
III.7. optimisation de la géométrie.....	41
III.8. Propriétés structurales du composé	42
III.8.1. Propriétés structurales	42
III.8.2. Equations d'état de matériau RbBSe ₃	43
III.9. Propriétés électroniques du composé RbBSe ₃	45
III.9.1. Echantillonnage de la zone de Brillouin.....	45
III.9.2. La Structure de bande électronique	45
III.9.3. La densité d'états électronique.....	47
III.10. Les propriétés élastiques.....	49

III.10.1. La stabilité mécanique	51
III.10.2. Propriétés élastiques du composé.....	51
III.10. 3. L'anisotropie.....	53
III.10.4. Vitesses d'ondes élastiques.....	53
III.10.5. La température de Debye	54
III.11.Conclusion.....	54
Références bibliographiques.....	55
Conclusion générale	58

Liste des figures

Chapitre I

- Figure (I.1):** structure cristalline de RbBSe_3 contenant des chaînes polymériques antiparallèles le long [001]..... 8
- Figure (I.2):** Cellule unitaire de RbBSe_3 en représentation ellipsoïde et tétraèdre (Ellipsoïdes avec un niveau de probabilité de 50%) 8

Chapitre II

- Figure (II.1) :** Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham..... 21
- Figure (II.2) :** Structure de bande d'énergie du- gap indirect et -gap direct.... 23
- Figure (II.3):** Les composantes du tenseur des contraintes..... 25

Chapitre III

- Figure. (III.1):** les étapes de notre calcul avec le code CRYSTAL09..... 40
- Figure (III.2):** La structure cristalline de composé RbBSe_3 42
- Figure (III.3):** Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé RbBSe_3 44
- Figure (III.4.):** Première zone de Brillouin pour le réseau monoclinique..... 46
- Figure (III.5):** Structure de bandes de RbBSe_3 47
- Figure (III.6) :** Densité d'états électroniques pour le composé RbBSe_3 (PBE). 48

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Données de cristal, détails de mesure et solution de structure pour le composé RbBSe_3	6
Tableau I.2 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotrope (A) pour RbBSe_3 avec écarts-types.....	7
Tableau I.3 : Longueurs de liaison sélectionnées (Å) et angles ($^\circ$) dans les structures de RbBSe_3 avec des écarts types.....	9

Chapitre II

Tableau II.1 : Unité atomique utilisée en DFT et leur équivalent dans le système international (SI).....	13
Tableau II.2 : relation de passage de la notation tensoriel (i,j,k,l) vers la notation matriciel(I,J).....	27
Tableau II.3 : Le nombre de constant élastique indépendant.....	27

Chapitre III

Tableau III.1 : Les paramètres d'entrée dans un fichier input pour le composé RbBSe_3	39
Tableau III.2 : les valeurs de convergence du composé RbBSe_3	41
Tableau III.3 : Valeurs des paramètres optimisés du composé RbBSe_3	43
Tableau III.4 : Paramètres structuraux à l'équilibre pour le composé RbBSe_3	44
Tableau III.5 : la valeur du gap pour le composé RbBSe_3	47
Tableau III.6 : Les constantes élasticités C_{ij} pour le composé RbBSe_3 , calculé en utilisant l'approximation PBE.....	50
Tableau III.7 : valeurs calculées des modules d'élasticité, le module de Young(E), le module de cisaillement(G) et le coefficient de poisson(η) pour le composé RbBSe_3 par l'approximation PBE.....	51
Tableaux III.8 : Modules d'élasticité isotropes.....	53
Tableaux III.9 : les vitesses d'ondes suivant les directions principales [100], [110] et [111].....	53
Tableaux III.10 : Densité ρ (en g/cm^3), vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne (V_m, V_l, V_t en m/s), et température de Debye (θ_D en K).....	54

Introduction Générale

Introduction Générale

La science des matériaux joue un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines. [1]

Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, élastiques, mécaniques, ...

Les persélenoborates sont une grande classe de composés solides, qui sont généralement décrits par ABX_3 formule chimique où A est un élément de métaux alcalins. B est l'élément bore. X signifie un chalcogène. [2] Ils peuvent être préparés à partir des séléniures métalliques, du bore amorphe et du sélénium.

Le composé $RbBSe_3$ révèle une grande variété des propriétés physiques, ce qui en fait des matériaux candidats pour de nombreuses applications en optoélectronique, géophysique, catalyse et environnement. [2]

Le calcul de la structure électronique effectuée par les physiciens du solide constitue un outil très efficace de compréhension de relation existante entre les structures cristallographiques et propriétés physico-chimiques. [1]

Plusieurs méthodes de calcul ont été mises au point au cours de ces dernières décennies, en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil incontournable dans le calcul des propriétés physiques des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux et elles ont parfois pu remplacer les expériences très coûteuses. [1]

Nous avons utilisé le code CRYSTAL09 pour les calculs des propriétés physiques des matériaux. Ce code permet de calculer l'énergie de l'état électronique fondamental, le gradient de l'énergie, la fonction d'onde électronique et la structure électronique des systèmes périodiques par les approches Hartre-Fock ou DFT avec la possibilité d'utiliser diverses fonctionnelles. [1]

L'objectif de cette étude est la contribution à la détermination des propriétés structurales (paramètres du réseau, module de compressibilité), électroniques (structure de bande, densité d'états DOS), élastiques (les constantes élastiques...) du composé $RbBSe_3$.

Le mémoire est organisé en trois grands axes:

Le premier chapitre donne quelques généralités sur les propriétés physiques du composé RbBSe_3 .

Dans le deuxième chapitre, nous représentons la théorie sur laquelle sont basés nos calculs de propriétés structurales, électroniques, élastiques.... à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que les propriétés élastiques d'un matériau.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats et discussions obtenus par nos calculs. En premier lieu, nous présentons la structure cristalline du matériau étudié et les détails de calcul. Ensuite, nous présentons nos résultats et leurs interprétations relatives aux propriétés structurales, électronique, élastique du composé RbBSe_3 .

En fin, nous terminons notre mémoire par une conclusion générale

Références bibliographiques

- [1] MERIGUI El hachmi. Mémoire de Master UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT 2017
- [2] S. Jiang, T. Lu, Y. Long, J. Chen, J. Appl. Phys. 111 (2012) 043516.

CHAPITRE I

GENERALITE SUR PRESELENOBORATES

I. Introduction

Les composés $ABSe_3$ sont des persélénoborates composés des éléments de métaux alcalins (A), du bore (B) et du sélénium. Ils peuvent être préparés à partir des séléniures métalliques, du bore amorphe et du sélénium. Les réactions à l'état solide ont été effectuées dans des tubes de silice enrobés de carbone sous vide à hautes températures.

Pour la synthèse de $RbBSe_3$, presque des quantités stœchiométriques ont été mélangées et remplies dans des tubes carbone- de silice revêtus, qui ont ensuite été scellés à une pression de 6 Pa. Les échantillons ont été chauffés en fours [1].

I.1. Analyse de la structure cristalline

Les données radiographiques monocristallines ont été utilisées pour déterminer les structures cristallines. Le persélénoborate de métaux alcalins $RbBSe_3$ cristallise dans le groupe spatial monoclinique $P2_1/c$.

Les données des paramètres et détails des solutions et raffinements de la structure sont donnés dans le tableau (I.1). Les coordonnées de tous les atomes, facteurs de température moyenne et leur norme estimée les écarts sont indiqués dans le tableau (I.2).

Tableau. I.1 : Données de cristal, détails de mesure et solution de structure pour le composé RbBSe₃. [1]

Formule empirique	RbBSe ₃
Poids de la formule [g/mol]	333.16
Couleur	rouge-orange
Système de cristal	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /c (no. 14)
Constantes de réseau	a = 7.279(2) Å b = 12.385(3) Å c = 6.169(2) Å β = 105.67(3)°
Volume de cellule	535.5(2) Å ³
Unités de formule par cellule	4
Densité calculée	4.133 g/cm ³
Dimensions du cristal	0.32 x 0.20 x 0.16 mm ³
Température	293(2) K
Diffractomètre	STOE IPDS
Rayonnement, longueur d'onde	Mo Kα, (λ = 0.71073 Å)
Type de Scan	φ scan, 360°/0.83° step width
F(000)	576
Intervalle dans hkl	-8 ≤ h ≤ 8, -16 ≤ k ≤ 16 -8 ≤ l ≤ 8
Coefficient d'absorption	29,5 mm ⁻¹
programme de raffinements	SHELXL-97 [31]
Contre Raffinements	F _o ²
Indices résiduels	R1 = 0.0373 ^(a)
[I > 2σ(I)]	wR2 = 0.0970 ^(b)
(all data)	wR2 = 0.1000
Goodness of fit (GooF) ^(c)	1.114
Coefficient d'extinction	0,0065(11)

^(a): $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$.

^(b): $wR2 = w[\sum w(F_o^2 - F_c^2 / \sum w (F_o^2)^2)]^{1/2}$.

^(c): $GooF = [(\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n - m))]^{1/2}$.

Tableau. I.2 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotrope(A) pour RbBSe_3 avec écarts-types. [1]

RbBSe ₃ dans $P2_1/c$				
Atome	X	y	Z	U ^a _{eq}
Rb(1)	0.25873(11)	0.42326(6)	0.20780(13)	0.0351(2)
Se(1)	0.94210(9)	0.17992(5)	0.17495(10)	0.0213(2)
Se(2)	0.80071(10)	0.41125(5)	0.33566(10)	0.0218(2)
Se(3)	0.53912(9)	0.19341(5)	0.35802(9)	0.0198(2)
B(1)	0.7017(10)	0.2687(6)	0.1760(10)	0.0185(12)

I.2. Description de la Structure

Le nouveau persélénoborate de métal alcalin RbBSe_3 cristallise dans le groupe spatial monoclinique $P2_1/c$.

La structure du nouveau persélénobore RbBSe_3 contient des anions de chaîne polymère de composition générale $[(\text{BSe}_3)]^n$ et cations métalliques de coordination M^+ . Les réseaux anioniques unidimensionnels infinis sont formés à partir de tétraèdres BSe_4 presque non déformés et qui sont connectés via un pont de diséléniure. Chaque maille élémentaire contient deux anions polymériques

Les réseaux anioniques unidimensionnels infinis sont formés à partir et presque non déformés tétraèdres BSe_4 , qui sont en outre connectés via un pont de di séléniure. Chaque maille élémentaire contient des parties de deux anions polymères. Les unités diséléniures des anneaux B_2Se_3 de ces chaînes antiparallèles sont orientées en directions opposées (**Fig.I.1**)

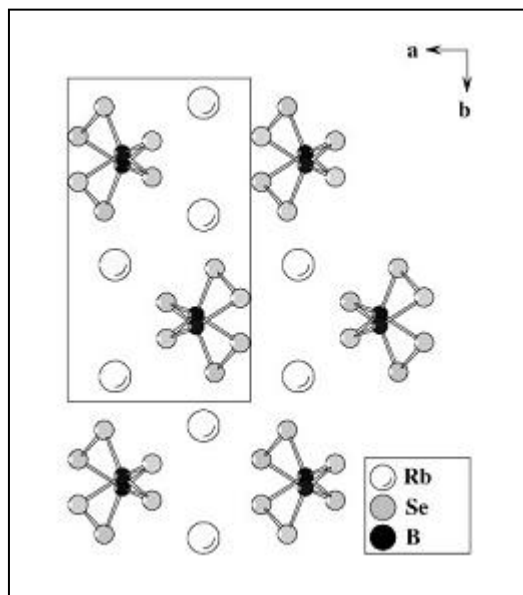


Figure I.1 .structure cristalline de RbBSe₃ contenant des chaînes polymériques antiparallèles le long [001]. [1]

Il existe des similitudes structurelles remarquables entre les $[(BSe_3)]^n$ anion et diséléniure de bore polymérique $[BSe_2]^n$ (1, 4), Qui est constitué d'anneaux planaires de triséniadiborolane reliés par des atomes de sélénium pour former un infini réseau unidimensionnel

Les anions polymères dans MBSe₃ peuvent également être décrits comme un système de "cycles B₂Se₃ à cinq membres non planaires fusionnés de manière spirocyclique via les atomes de bore (**Fig. I.2**)

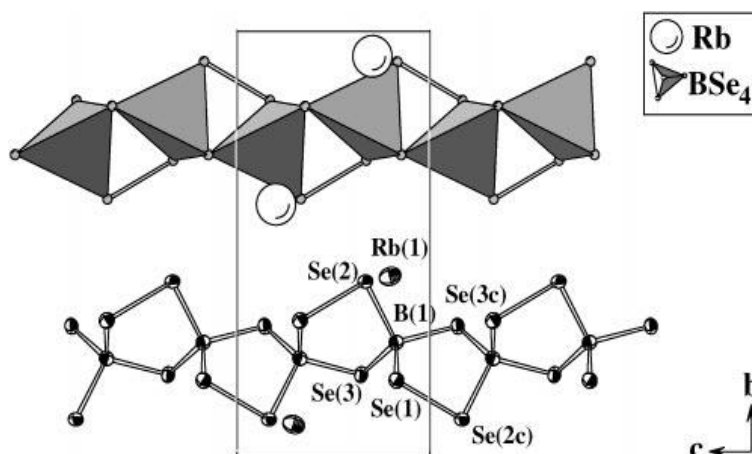


Figure I.2. Cellule unitaire de RbBSe₃ en représentation ellipsoïde et tétraèdre (Ellipsoïdes avec un niveau de probabilité de 50%) [1].

I.3. Les liaisons

Les longueurs moyennes des liaisons B-Se dans les persélénoborates de métaux alcalins MBSe_3 sont calculées à 2,060Ås (RbBSe_3) et 2.064Ås (CsBSe_3). Les longueurs de liaison moyennes dans les trois composés sont significativement plus longues que celles observées chez les persélénoborates des compositions précitées ($\text{Na}_2\text{B}_2\text{Se}_7$, 2.044Ås (17); $\text{K}_2\text{B}_2\text{Se}_7$, 2.050Ås (17); $\text{Rb}_2\text{B}_2\text{Se}_7$, 2.049Ås (2, 26); Ou $\text{Cs}_3\text{B}_3\text{Se}_{10}$, 2,05Ås (2, 27)). Les distances Se-Se sont assez égales dans les trois persélénoborates. La valeur moyenne de 2.355Å est en très bon accord avec ceux trouvés dans le diséléniure de bore binaire $[\text{BSe}_2]^n$ (2.347Å) tandis que les persélénoborates contenant. Les anneaux B_2Se_4 présentent un pont diséléniure légèrement plus long (2.370Ås).

L'angle moyen Se-B-Se dans tous les composés s'élève à 109,4(5)°, ce qui correspond exactement à l'idéal angle tétraédrique. Longueurs et angles de liaison sélectionnés et les opérations de symétrie sont donnés dans le tableau (I.3).

Tableau I.3 : Longueurs de liaison sélectionnées (Å) et angles (°) dans les structures de RbBSe_3 avec des écarts types. [1]

RbBSe_3			
B(1) – Se (1)	2.069(7)	Se(1) _ B(1) _ Se (3c)	112.8(3)
B(1) – Se (2)	2.055(7)	Se(2) _ B(1) _ Se (3)	107.8(3)
B(1) – Se (3)	2.061(7)	Se(2) _ B(1) _ Se (3c)	107.4(3)
B(1) – Se (3c)	2.053(6)	Se(3) _ B(1) _ Se (3c)	110.9(3)
Se(1) – Se (2c)	2.3562(10)	B(1) _ Se(1) _ Se (2c)	95.2(2)
Se(1) _ B(1) _ Se(2)	105.7(3)	B(1) _ Se(2) _ Se (1g)	91.5(2)
Se(1) _ B(1) _ Se(3)	111.8(3)	B(1) _ Se(3) _ B (1g)	98.6(3)

Références bibliographiques

[1] Syntheses, Crystal Structures, and Properties of the Three Novel Perselenoborates RbBSe₃, CsBSe₃, and TlBSe₃ with Polymeric Chain Anions, Arno Lindemann, Journal of Solid State Chemistry 157, 206_212 (2001).

CHAPITRE II

LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)

Introduction

Toutes les propriétés physiques et chimiques d'un système sont liées à la fonction d'onde de ce système. Cette dernière peut être trouvée par la résolution de l'équation de Schrödinger. Mais les physiciens ont été confrontés à une difficulté de résoudre cette équation dans le système à plusieurs particules car la solution analytique exacte est trouvée uniquement pour les systèmes simples comme l'atome d'hydrogène et les hydrogénoïdes. Pour cela il faut faire certaines approximations mathématiques pour obtenir des bons résultats et d'où l'idée de base des calculs ab-initio.

Au cours de ce chapitre, nous présentons les fondements théoriques de méthode ab-initio. Nous commençons tout d'abord par les approximations quantiques fondamentales introduites pour résoudre l'équation de Schrödinger pour un système complexe :

- L'approximation de Born-Oppenheimer
- L'approximation de Hartree-Fock.
- La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est basé principalement sur les Théorèmes d'Hohenberg et Kohn (1964) et l'approche de Kohn et Sham (1965). Nous expliquons comment le potentiel d'échange-corrélation peut être traité à travers différentes approximations.

II.1. Équation de Schrödinger

Tous corps cristallin peuvent être considérés comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourds (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger. [1]

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

Où E est l'énergie totale du système, Ψ sa fonction d'onde de ce système et \mathbf{H} est l'opérateur hamiltonien. Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons). [2]

$$H_{total} = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{II.2})$$

Où :

$$T_n = \frac{-\hbar^2}{2m_n} \sum_I \Delta_I : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$T_e = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_i \Delta_i$: L'énergie cinétique des électrons.

$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: L'énergie potentielle d'interaction électron-électron.

$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{I,J \neq I} \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$: L'énergie potentielle d'interaction noyau-noyau.

$V_{ne} = \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$: L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

e : la charge de l'électron.

m_e : Masse de l'électron.

m_n : Masse du noyau.

$r_i r_j$: définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

$R_I R_J$: Définissent les positions des noyaux (I) et (J), respectivement.

$Z_I Z_J$: Sont les nombres atomiques des noyaux (I) et (J), respectivement.

Δ_i : Est le Laplacien de particule (électron ou noyau), définit de la manière suivante :

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

Dans ce qui suit, on utilisera les unités atomiques qui sont résumé dans le tableau suivant:

Tableau [II. 1] : unité atomique utilisée en DFT et leur équivalent dans le système international (SI).

Quantité	Symbole	Unite(SI)	Unité atomique (u.a)
Masse	m_e	$9.1096 \times 10^{-31} \text{ Kg}$	1 u.a
Charge	E	$-106022 \times 10^{-19} \text{ C}$	1 u.a
Longueur	a_0 (rayon de Bohr)	$0.52918 \times 10^{-11} \text{ m}$	1 u.a = 1 (Bohr)
Energie	E (Hartree)	$4.359743 \times 10^{-18} \text{ J}$	1 u.a = 1 (Hartree)
Action	$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	$1.0646 \times 10^{-34} \text{ J/S}$	1 u.a

La résolution de l'équation de Schrödinger de ce système est impossible à cause de nombre des interactions élevé, Il est donc nécessaire de mettre en œuvre des procédures simplificatrices associées à quelques astuces mathématiques afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée.

II.2. L'approximation de Born et Oppenheimer

Cette approximation est dite aussi l'approximation adiabatique faite en 1926 par Born et Oppenheimer [3]. Dans laquelle on prend en considération la grande différence de masse entre le noyau et l'électron, ou le noyau est plus lourd que l'électron (masse du proton environ 2000 fois grande que celle de l'électron), donc le mouvement de l'électron est plus rapide que celui de noyau pour cela on peut considérer le noyau comme fixe se qui permet de négliger le terme d'énergie cinétique T_n , et le potentiel V_{nn} devient constant.

$$[\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}] = \Psi_e[\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}] \times \varphi_n[\vec{R}_I] \quad (\text{II.3})$$

On s'intéresse à la fonction d'onde électronique $\Psi_e[\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}]$ qui doit satisfaire l'équation:

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.4})$$

Après cette approximation, l'hamiltonien ne comporte que trois termes, deux termes de l'énergie cinétique et le potentiel des électrons, et le troisième V_{ext} qui représente l'énergie potentiel des électrons dans le potentiel des noyaux fixes [4.5].

$$H = T_e + V_{ee} + V_{ext} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^{N_e} v(r_i) \quad (\text{II.5})$$

Malgré que l'hamiltonien devient plus simple, la résolution du problème reste toujours difficile et elle nécessite d'autres approximations supplémentaires dite Hartree [6] et Hartree-Fock [7].

II.3. L'approximation de Hartree

L'approximation de Hartree consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen créé par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. Cela permet de remplacer le potentiel du type $\frac{1}{r_{ij}}$ qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé. Alors on peut écrire :

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{II.6})$$

Avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (\text{II.7})$$

Tel que :

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

R_0^k : est la position fixe des noyaux (k).

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{Est le champ effectif de Hartree.}$$

L'équation (II.7) s'écrit :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) \quad (\text{II.8})$$

Où $V(r)$ est le potentiel moyen du cristal possédant la périodicité du réseau, il contient le potentiel périodique dus aux ions et les effets dus aux interactions de l'électron avec tout l'autre électron. La fonction d'onde du système électronique à la forme d'un produit de fonction d'onde de chacun des électrons, et l'énergie de ce système électronique est égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\varphi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \varphi_3(r_3) \dots \varphi_n(r_n) \quad (\text{II.9})$$

$$E = E_e = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n \quad (\text{II.10})$$

Avec :

$$H_i \varphi_i = E_i \varphi_i \quad (\text{II.11})$$

$$H_e \varphi_e = E_e \varphi_e \quad (\text{II.12})$$

Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.13})$$

Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'énergie de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. C'est-à-dire on introduit une interaction de chaque électron avec lui-même, ce qui incorrecte pour corriger ce défaut, Fock a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, en utilisant une autre approximation dite Hartree-Fock [8]

II.4. L'approximation de Hartree-Fock

Le défaut principal de l'équation de Hartree est qu'elle ne tient pas compte du principe de Pauli. 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 dit déterminant de Slater.

Dans le cas d'un système à N électrons la fonction d'onde peut être définie par le déterminant de Slater :

$$\Psi_e = \Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1)\Psi_1(r_2) & & \Psi_1(r_n) \\ \Psi_2(r_1)\Psi_2(r_3) & \cdots & \Psi_2(r_n) \\ \Psi_3(r_1)\Psi_3(r_2) & & \Psi_3(r_n) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_n(r_1)\Psi_n(r_2) & \cdots & \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.14})$$

Où $\psi_i(\vec{x})$ est la fonction d'orbitale de spin qui est le produit d'orbitale spatial $\phi_k(\vec{r})$ et la fonction de spin $\sigma(s)$.

D'après l'approximation de Hartree-Fock, les orbitales orthonormées ψ_i minimisent l'énergie de la fonction d'onde Ψ_{HF} et la valeur d'hamiltonien est donnée par:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i + V_{ext} - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N (j_{ij} - k_{ij}) = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V_{ext} + V_H + V_x \quad (\text{II.15})$$

Le troisième terme représente le potentiel de Hartree-Fock d'interaction coulombienne du i ème électron et l'ensemble des (N-1) électrons qui restent, où j_{ij} est l'opérateur coulombien de Hartree et k_{ij} est l'opérateur d'échange de Fock.

L'approximation de Hartree-Fock-Slater devient rapidement très coûteuse numériquement lorsque le nombre des électrons augmente. Les différents termes intervenant dans la résolution de l'équation de Schrödinger électronique (énergie cinétique d'un système d'électrons n'interagissant pas, potentiel de Hartree, échange et corrélations) ont été introduits par la méthode de Hartree-Fock-Slater. Ils seront repris dans la théorie de la densité fonctionnelle (Density Functional Theory (DFT)), numériquement moins coûteuse que nous exposerons ci-dessous.

II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

L'équation de Schrödinger traitée précédemment est écrite en ne peut pas être directement mesurée à cause de nombre élevé des interactions. Pour résoudre sa fonction de la fonction d'onde car elle contient toutes les informations du système mais elle problème en passe de la fonctionnelle de la fonction d'onde à la fonctionnelle de la densité, cette théorie est appelé la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT qui repose sur les deux théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn. [9]

II.6. Théorème de Hohenberg et Kohn

La DFT est basée sur deux théorèmes fondamentaux : le premier montre la relation bijective entre la densité électronique et le potentiel extérieur (créé par les noyaux) ; le second stipule que la densité électronique du système à l'état fondamentale est celle qui minimise l'énergie totale du système.

II.6.1.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn (1964) [10] ont prouvé que puisque la densité électronique fixe le nombre d'électron N donc le potentiel externe V_{ext} ainsi que toutes les propriétés de l'état fondamentales du système comme l'énergie cinétique T , l'énergie potentiel V et l'énergie total E , sont une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. [11]

$$E[\rho(\vec{r})] = [\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.16})$$

Avec

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.17})$$

II.6.1.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Dans le second théorème, Hohenberg et Kohn montrent que la densité électronique du système à l'état fondamentale est celle qui minimise l'énergie totale de ce dernier et cela en appliquant le principe variationnel

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.18})$$

Elle doit satisfaire aux deux conditions suivantes :

$$\rho(\vec{r}) \geq 0$$

$$\int_{\Omega} \rho(\vec{r}) d^3(\vec{r}) = N_e \text{ Avec } N_e \text{ est le nombre total d'électrons et } \Omega \text{ le volume du système.}$$

II.6.2. Les équations de Kohn et Sham

Le système de Kohn-Sham [12] est simplement un fictif système des électrons sans interaction, choisis pour avoir la même densité que le système physique. Alors ses orbitales sont donnés par :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(r_i) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.19})$$

Tel que :

$$V_{eff}(r_i) = V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (\text{II.20})$$

Où la densité exacte $\rho(r)$ de l'état fondamentale d'un système à N électrons est :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(r)^* \varphi_i(r) \quad (\text{II.21})$$

Les φ_i sont les états d'une seule particule.

Le potentiel de Hartree des électrons est :
$$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{II.22})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est :
$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.23})$$

Le potentiel de KS dépendant de la densité, les trois équations interdépendantes (II.19, II.20 et II.21) doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental. A partir de la densité on tire par la suite toutes les propriétés dérivées de l'énergie totale du système. Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de Fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn Sham ne sont que des intermédiaires de calcul. Pour l'instant la DFT est une méthode exacte, mais il est nécessaire d'introduire une expression pour E_{xc} qui est inconnue, pour cela différentes approximations de cette énergie d'échange et de corrélation ont été proposées.

II.7. Fonctionnelle d'échange et de corrélation

L'objectif premier de la DFT est de trouver une expression de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Actuellement, les fonctionnelles les plus utilisées sont réparties en deux types :

II.7.1. L'Approximation de la densité locale (LDA)

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc}[n(r)]$. Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [12], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}^{LDA}[n(r)] = \int n(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[n(r)] dr \quad (\text{II.24})$$

Ou $\varepsilon_{xc}^{LDA}[n(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique dont la distribution est supposée uniforme. La densité local (LDA) suppose que la fonctionnelle $E_{xc}^{LDA}[n(r)]$ est purement local.

Cette énergie est divisée deux termes :

$$E_{xc}^{LDA}[n(r)] = \varepsilon_x^{LDA}[n(r)] + \varepsilon_c^{LDA}[n(r)] \quad (\text{II.25})$$

Ou $\varepsilon_x[n(r)]$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_c[n(r)]$ est l'énergie de corrélation, la fonctionnelle ε_{xc} Peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de wigner, Ceperly et Alder [14], Perdew et zunger. [15]

II.7.2. Approximation de Gradient Généralisé (GGA)

Cette approximation vient pour améliorer l'énergie d'échange et de corrélation ε_{xc} de l'approximation de densité locale LDA, dans ce cas cette énergie dépend non seulement de la densité $n(\vec{r})$ mais aussi du gradient de cette densité $|\nabla n(\vec{r})|$, afin de tenir compte la non homogénéité de la densité du gaz d'électrons. [11] Donc l'énergie ε_{xc} s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})|\nabla n(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (\text{II.26})$$

$\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})|\nabla n(\vec{r})|] d\vec{r}$ Est la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de Perdew et al. (1992) et Perdew [16] et al. (1996). [17] Il existe plusieurs versions de la **GGA** les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang et Perdew [18] ; Malgré que la **GGA** permet d'améliorer la précision de calcul par rapport au calcul de la **LDA**, mais elle a un inconvénient, qu'il existe plusieurs versions parce qu'il y a différentes façons pour intégrer le gradient de densité. [05]

II.7.3. Fonctionnelle hybrides

La troisième génération de fonctionnelles est celle des fonctionnelles hybrides. Malgré que les GGA les plus courantes semblent donner des résultats satisfaisants pour tous types de liaisons chimiques (covalentes, ioniques, métallique), la **LDA** et la **GGA** ne tiennent compte que des effets de corrélation à courte portée. Pour remédier à ce problème, il faut reformuler la séparation échange-corrélation en incluant les effets de corrélation à longue portée.

La part d'échange pesant le plus fort poids dans la fonctionnelle d'échange-corrélation, donc au lieu d'utiliser une fonctionnelle d'échange approchée dans les approximations LDA et GGA, nous utilisons la fonctionnelle exacte de Hartree-Fock. Ceci est l'idée de départ des fonctionnelles hybrides.

Actuellement, les fonctionnelles hybrides les plus courantes sont PBE0, HSE03, HSE06 et B3LYP. L'emploi de telles fonctionnelles permet de se rapprocher mieux des données expérimentales connues, tels que les paramètres de maille ou encore le gap énergétique de certains systèmes. Les fonctionnelles hybrides sont particulièrement efficaces pour la description de molécules et des matériaux isolants, semi-conducteurs. Malheureusement, l'emploi de ces méthodes hybrides augmente fortement le coût des calculs.

II.8. Les fonctions de base

Une fois la méthode de calcul choisie, il reste à définir la base de fonctions sur laquelle seront décomposées les orbitales moléculaires ou spin orbitales du système. En effet, si l'approche (LCAO)

permet d'exprimer les orbitales moléculaires en fonction des orbitales atomiques des différents atomes du système, l'expression de ces dernières est loin d'être évidente. Pour cela, les logiciels de chimie quantique utilisent deux grandes classes de bases de fonction : les bases de Slater et les bases de fonctions gaussiennes [19]. Le choix de la base de fonctions est capital puisque c'est lui qui détermine, in fine, la précision du calcul. Plus la base sera étendue, plus elle ressemblera aux orbitales atomiques réelles et meilleurs seront les résultats numériques. Toute fois, les calculs seront également plus longs, sans parfois que le gain en précision soit remarquable. Ainsi, comme bien souvent en chimie numérique, tout l'art réside dans le choix d'un modèle théorique alliant précision des résultats et rapidité de calcul.

II.8.1. Fonctions de Slater

Les fonctions de Slater sont directement inspirées des solutions exactes de l'équation de Schrödinger pour les atomes hydrogénoïdes. Elles ont comme expression générale:

$$\chi_{nlm}^s(\vec{r}, s) = NY_{lm}(\theta, \varphi)r^{n-1} \exp(-\zeta r) \quad (\text{II.27})$$

Où n , l et m sont respectivement les nombres quantiques principal, secondaire et magnétique associés à un électron de coordonnées spatiales \vec{r} et de spin s , $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ sont les harmoniques sphériques et N est une constante de normalisation. Ces fonctions ont l'avantage de se comporter comme les orbitales réelles aux limites et de présenter un ensemble de propriétés mathématiques semblables (discontinuité de la dérivée quand $r \rightarrow 0$, intégration correcte...).

L'exposant ζ est ajusté, pour chaque orbitale et pour chaque atome, soit empiriquement à partir de valeurs expérimentales (taille de l'atome, niveaux d'énergie...), soit théoriquement en le faisant varier jusqu'à obtenir une valeur minimale pour l'énergie d'un atome isolé dans son état fondamental. D'un point de vue numérique, ces fonctions restent cependant difficiles à traiter dès lors que des intégrales biélectroniques faisant intervenir des orbitales centrées sur différents atomes apparaissent. [19]

II.8.2. Fonctions gaussiennes

Afin de contourner cette difficulté, il a été proposé de remplacer les orbitales de Slater par des fonctions gaussiennes. Ces fonctions ont l'avantage de réduire considérablement le temps de calcul, notamment celui des intégrales bi électronique, mais ne possèdent pas les mêmes propriétés mathématiques que les fonctions de Slater puisque

- leur dérivée est nulle quand $r \rightarrow 0$

- elles décroissent trop rapidement quand $r \rightarrow \infty$

Pour corriger cela, les orbitales atomiques sont donc approximées par plusieurs fonctions gaussiennes :

$$\chi_{nlm}^G(\vec{r}, s) = NY_{lm}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l} \exp(-\zeta r^2) \quad (\text{II.28})$$

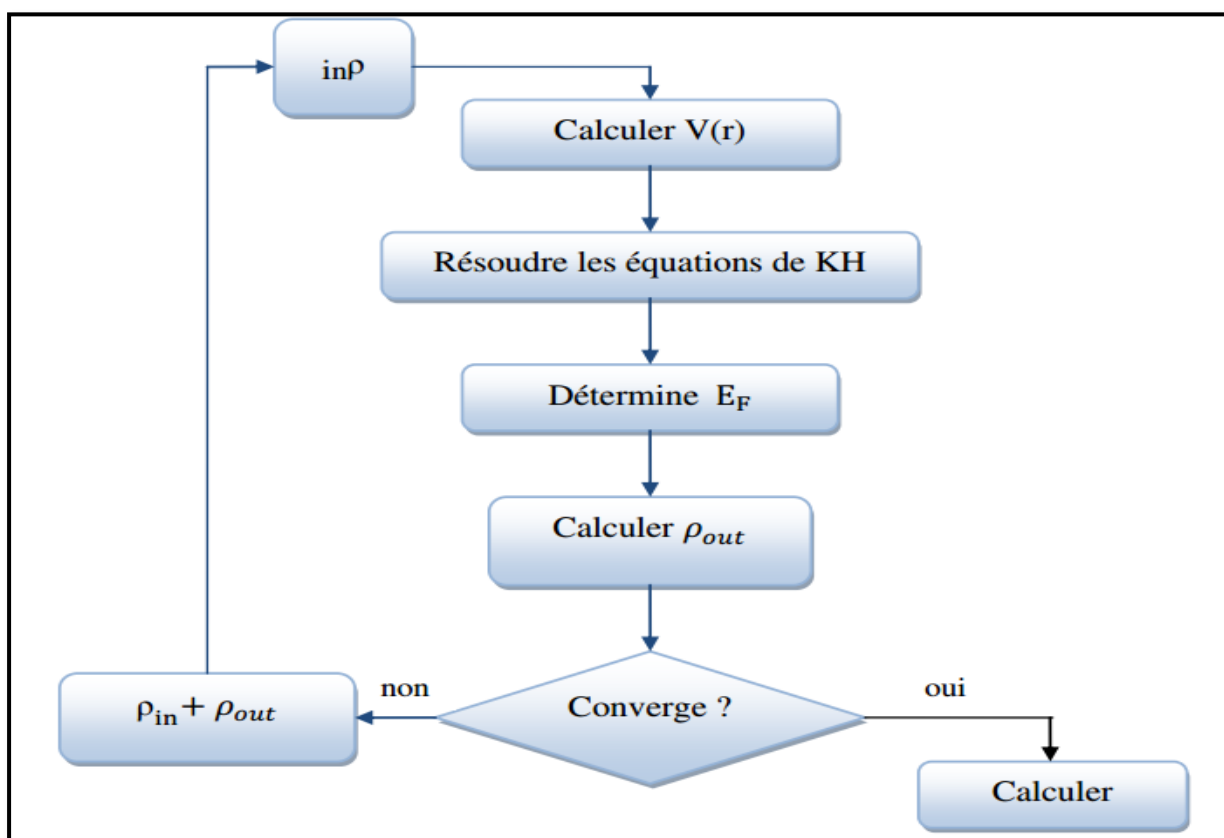
Les bases STO-nG sont dites minimales et ne plus guère utilisées de nos jours. Dans la base STO-3G, chaque orbitale atomique est décrite par une combinaison linéaire de trois fonctions gaussiennes dont l'exposant et le coefficient sont optimisés afin de reproduire au mieux l'orbitale de Slater correspondante. [19]

II.9. Solution de l'équation de Kohn et Sham

La puissance du théorème de Hohenberg et Kohn réside dans le fait que l'énergie est variationnelle. La vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie. La densité de charge est obtenue en utilisant l'équation (II.14), et la densité de charge de la $(i + 1)^{\text{ième}}$ itération à la forme suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^{i+1} + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.29})$$

Où α est le paramètre de mixage $0 < \alpha < 1$. Si α est suffisamment petit, les itérations convergent.



Figure(II.1) : Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham.

II.10. Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états.

[20]

II.10.1. Structure de Bande électroniques

La théorie des bandes est un modèle quantique en physique des solides qui détermine les énergies possibles des électrons dans un solide et permet de comprendre la notion de conductivité électrique. Les solides ont une structure de bandes qui révèle les valeurs propres associées aux bandes de conduction et de valence suivant des directions spécifiques dans la zone de Brillouin d'une structure particulière de cristal. Pour donner une idée sur les utilisations potentielles et la notion de conductivité électrique du matériau il faut déterminer la bande interdite (le gap d'énergie), la différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence supérieure et la bande de conduction inférieure.

Les bandes d'énergie se remplissent selon la loi statistique de Fermi: on montre qu'à 0 K, les électrons occupent tous les niveaux d'énergie inférieure à l'énergie de Fermi, ou niveau de Fermi. Sa valeur est caractéristique du cristal considéré. Ces bandes donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde ($E=f(k)$), et sont représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin sont traitées, les minima et maxima énergétiques de chaque bande se trouvent généralement sur les points et les axes de haute symétrie du réseau réciproque. [21]

II.10.2. Densité d'états électroniques

La densité d'état électronique comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Les densités d'états partielles nous permettent de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Afin d'arriver à une compréhension plus approfondie les contributions principales des orbitales dans les structures de bandes électroniques du composé RbBSe_3 , nous avons calculé la densité d'état électronique totale (TDOS : total density of state) ainsi que la densité d'état partiel (PDOS : partiel density of state) en utilisant l'approximation PBE. Le niveau de Fermi est pris comme étant origine des énergies (voir Fig.III.6).

La fig. III.6, présentent les contributions atomiques (les PDOS) à la densité d'états totale des monocliniques RbBSe_3 respectivement, calculées par la PBE.

II.10. 3. Gap direct – Gap indirect

Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence.

Les structures de bande représentées dans la (Figure. I.4) font apparaître deux cas fondamentaux des semi-conducteurs :

Les semi-conducteur à gap indirect dont lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des k .

Le semi-conducteur à gap direct pour lesquels ces extrema sont situés au même point de l'espace des k (au centre de la zone de Brillouin, en $K=0$). [22]

Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Par contre ceux qui ont un gap indirect, leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective, donc ayant une faible mobilité.

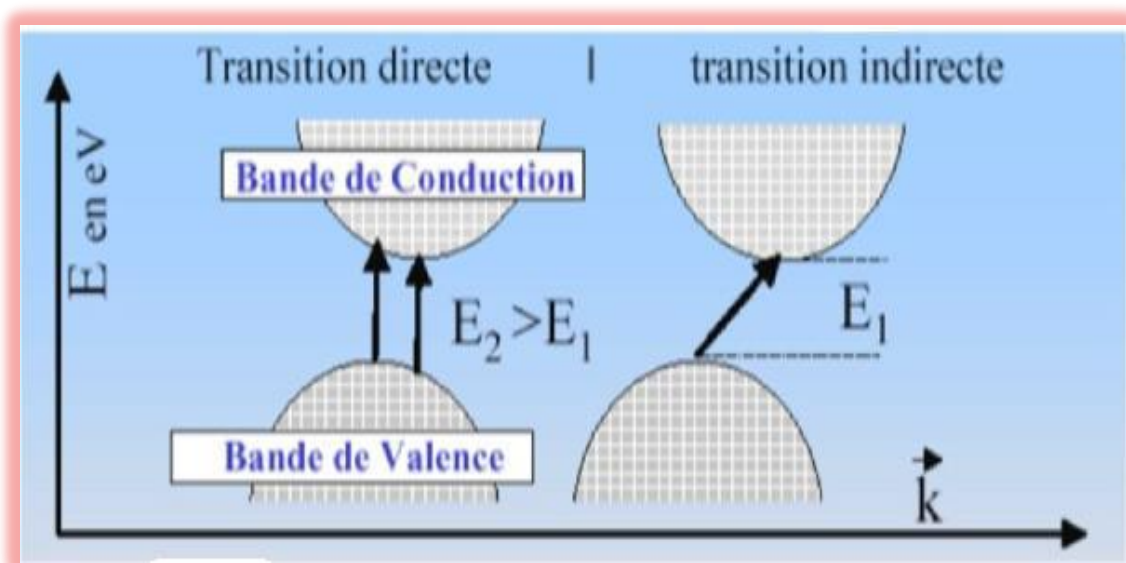


Figure (II.2) : Structure de bande d'énergie du- gap indirect et -gap direct. [34]

II.11. Les propriétés élastiques

L'élasticité des solides (c'est-à-dire la réponse du matériau aux forces appliquées) doit être prise en compte dans l'étude des comportements mécaniques d'un matériau.

Les forces sont décrites par des tenseurs appelés tenseurs des contraintes qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent. Le rapport contrainte/déformation est appelé module élastique. Pour de petites contraintes, ce module est constant et le matériau se comporte de manière élastique, et retourne aux conditions initiales une fois les contraintes sont

supprimées. La proportionnalité entre contrainte et déformation dans la limite des faibles déformations, sont décrites respectivement par des deux tenseurs symétriques de 2^{ème} ordre σ_{ij} et ϵ_{ij} . La proportionnalité entre les deux tenseurs introduit deux constantes caractéristiques du matériau.

- Pour un matériau isotrope (un polycristal), plusieurs équivalents de ces constantes sont possibles. [23] On utilise souvent le module de Young E et le coefficient de Poisson η ou le module de compressibilité B et le module de cisaillement G .

- Pour les monocristaux nous utiliserons les constantes d'élasticité C_{ij} ou de déformabilité S_{ij} . [24] La détermination de ces différentes paramètres nous permet de déduire et d'estimer d'autres propriétés fondamentales reliées au comportement élastique tel que, les vitesses d'ondes élastiques (vitesses acoustiques), la température de Debye θ_D , l'anisotropie élastique, la stabilité mécanique, etc. [25–26]

II.11.1. Le tenseur des contraintes

La notion de contrainte résulte de la considération des forces intérieures qui naissent dans un objet lorsqu'on le déforme (changement de forme et de volume). Les déformations d'un objet sont mesurées généralement à partir d'une position initiale, qui est la position de repos de l'objet dans laquelle aucune force n'est appliquée à l'objet. La contrainte, est par définition, la force qui s'exerce sur une surface d'un matériau solide.

II.11.1.1. Tenseurs des constantes élastiques

La contrainte est par définition, la force qui s'exerce sur l'unité de surface du solide. Le tenseur des contraintes noté σ_{ij} , est également représenté par une matrice (9 Composantes) comme suit : [27]

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{II.30})$$

Dans la notation σ_{ij} l'indice i indique la direction de la force, et l'indice j réfère la normale appliquée dans la direction x sur une surface unitaire d'un plan dont le normal est y .

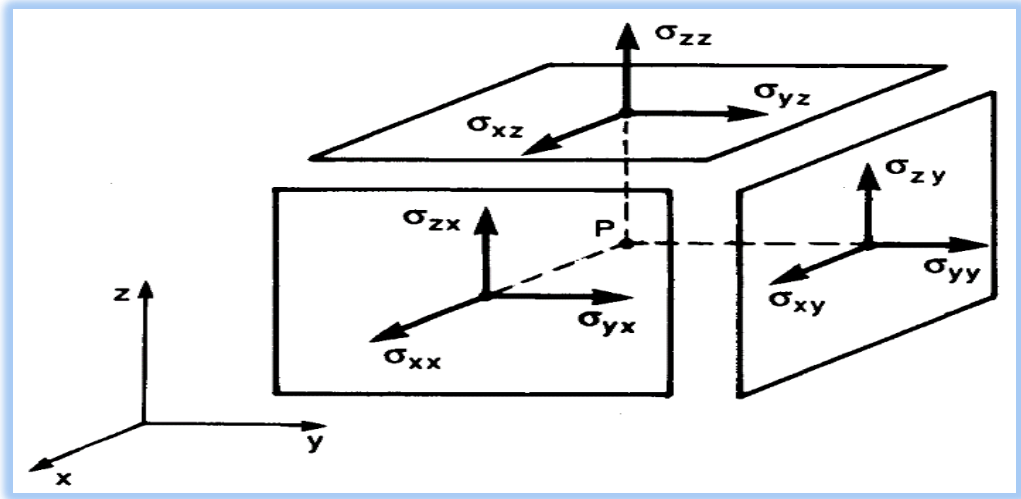


Figure (II.3): Les composantes du tenseur des contraintes. [28]

En raison de la symétrie du tenseur de contrainte, $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ le nombre de leurs composantes indépendantes se réduit à 6, trois composantes normales (traction ou compression). $\sigma_{11}\sigma_{22}\sigma_{33}$, et trois composantes tangentielles (cisaillement) $\sigma_{12} = \sigma_{21}$, $\sigma_{13} = \sigma_{31}$, $\sigma_{23} = \sigma_{32}$.

Les composantes σ_{ii} sont appelées contraintes normales (traction ou compression), car elles agissent perpendiculairement à une facette de normale, O_x , O_y ou O_z . Les éléments σ_{ij} avec $i \neq j$ sont les contraintes tangentielles (cisaillement) 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.

II.11.1.2. Le tenseur de déformation

La déformation est la modification du volume, ou la forme d'un solide sous l'action des forces extérieures sans que sa masse change. Les déformations sont mesurées à partir d'une position donnée initiale (position de repos), dans laquelle aucune force n'est appliquée à l'objet. [28] La déformation est un tenseur de second ordre symétrique $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$ et on l'écrit généralement sous forme matricielle :

$$\epsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{bmatrix} \tag{II.30}$$

Les éléments du tenseur des déformations ϵ_{ij} sont définis d'une façon générale par la relation suivante : [29]

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{du_i}{dx_j} + \frac{du_j}{dx_i} \right) \tag{II.31}$$

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

II.11.2. Loi de Hooke

Cas général (matériaux anisotropes)

La loi de Hooke établit que la déformation est directement proportionnelle à la contrainte appliquée pour des déformations suffisamment faibles, c'est-à-dire dans les limites d'élasticité (le corps reprend sa forme si l'on supprime la contrainte). A une dimension, la déformation longitudinale ε est reliée avec la contrainte σ appliquée sur un fil solide isotrope par la loi de Hook ou bien la loi de Hooke in verse est:

$$\varepsilon = S \sigma \quad (\text{II.32})$$

Et

$$\sigma = C \varepsilon \quad (\text{II.33})$$

Ou S : étant constant, appelée constant d'élasticité, ou constant de déformation et $C=1/S$: est appelée constante de rigidité élastique, ou module d'élasticité; c'est aussi le module Young (E).

A trois dimensions, les composantes de la déformation sont des fonctions linéaires des composantes de la forme généralisée de la loi de Hooke et la loi de Hooke inverse est donc :

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} , \quad (\text{II.34})$$

Et

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} , \quad (\text{II.35})$$

Avec i, j, k et $l=1, 2, 3$. Cette équation résume 9 équations, dont chacune comporte un second membre de 9 termes, et $[S_{ijkl}]$ est un tenseur de range quatre qui contient 81 constantes d'élasticité $[C_{ijkl}]$ est un tenseur de rang quatre qui contient 81 constantes de rigidité C_{ijkl} .

Des considérations de symétries sur les tenseurs de contrainte et de déformation,

$$S_{ijkl} = S_{jikl} = S_{ijlk} = S_{jilk}$$

$$C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk} = C_{jilk}$$

Permettent généralement de réduisent le nombre des composantes S_{ijkl} et des composantes C_{ijkl} indépendantes de 81 à 36.

Les composantes C_{ijkl} et S_{ijkl} deviennent C_{ij} et S_{ij} par la transformation des indices suivante (notation de Voigt). [30]

Tableau II.2 : relation de passage de la notation tenseuriel (ij , kl) vers la notation matriciel (I, J).

[31]

Notation tensorielle	Xx	Yy	Zz	Yz	Xz	Xy
	11	22	33	23 ou 32	13 ou 31	12 ou 21
Notation matricielle	1	2	3	4	5	6

Pour les contraintes :

$$\sigma_{11} = \sigma_1, \sigma_{22} = \sigma_2, \sigma_{33} = \sigma_3, \sigma_{23} = \sigma_4, \sigma_{13} = \sigma_5, \sigma_{12} = \sigma_6$$

De même pour les déformations :

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_1, \varepsilon_{22} = \varepsilon_2, \varepsilon_{33} = \varepsilon_3, \varepsilon_{23} = \varepsilon_4, \varepsilon_{13} = \varepsilon_5, \varepsilon_{12} = \varepsilon_6$$

Tableau II.3 : Le nombre de constantes élastique indépendant pour différente structure cristalline.

Systèmes cristallins	Côtés de la maille	Angles	C _{ij}
Triclinique	a ≠ b ≠ c	α = β = γ ≠ 90°	21
Monoclinique	a ≠ b ≠ c	α = γ = 90° ≠ β	13
Orthorhombique	a ≠ b ≠ c	α = β = γ = 90°	9
Rhomboédrique	a = b = c	α = β = γ ≠ 90°	7-6
Tétragonale	a = b ≠ c	α = β = γ = 90°	7-6
Hexagonale	a = b ≠ c	α = β = 90°; γ = 120°	5
Cubique	a = b = c	α = β = γ = 90°	3

II.12. Elasticité des cristaux à symétrie monoclinique

Les équations (II.35) se simplifient sous forme des équations :

$$\begin{cases} \sigma_1 = C_{11}\varepsilon_1 + C_{12}\varepsilon_2 + C_{13}\varepsilon_3 + C_{14}\varepsilon_4 + C_{15}\varepsilon_5 + C_{16}\varepsilon_6 \\ \sigma_2 = C_{21}\varepsilon_1 + C_{22}\varepsilon_2 + C_{23}\varepsilon_3 + C_{24}\varepsilon_4 + C_{25}\varepsilon_5 + C_{26}\varepsilon_6 \\ \sigma_3 = C_{31}\varepsilon_1 + C_{32}\varepsilon_2 + C_{33}\varepsilon_3 + C_{34}\varepsilon_4 + C_{35}\varepsilon_5 + C_{36}\varepsilon_6 \\ \sigma_4 = C_{41}\varepsilon_1 + C_{42}\varepsilon_2 + C_{43}\varepsilon_3 + C_{44}\varepsilon_4 + C_{45}\varepsilon_5 + C_{46}\varepsilon_6 \\ \sigma_5 = C_{41}\varepsilon_1 + C_{52}\varepsilon_2 + C_{53}\varepsilon_3 + C_{54}\varepsilon_4 + C_{55}\varepsilon_5 + C_{56}\varepsilon_6 \\ \sigma_6 = C_{61}\varepsilon_1 + C_{62}\varepsilon_2 + C_{63}\varepsilon_3 + C_{64}\varepsilon_4 + C_{65}\varepsilon_5 + C_{66}\varepsilon_6 \end{cases} \quad (II.36)$$

Ainsi, la notation de Voigt permet de transformer les tenseurs de contraintes et de déformations en vecteurs à 6 composantes et par conséquent la loi de Hooke peut être écrite sous la forme suivante :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (\text{II.37})$$

Les éléments de symétrie du cristal réduisent encore le nombre des constantes indépendantes S_{ij} et C_{ij} . Pour un matériau monoclinique, le nombre de constantes d'élasticité indépendantes est réduit à 13 composantes indépendantes dans les matrices (C_{ij}) et (S_{ij}) :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & C_{15} & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & C_{25} & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & C_{35} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{46} & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (\text{II.38})$$

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & S_{15} & 0 \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} & 0 & S_{25} & 0 \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} & 0 & S_{35} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & S_{46} \\ S_{15} & S_{25} & S_{35} & 0 & S_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{46} & 0 & S_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad (\text{II.39})$$

II.12.1. Conditions de stabilité mécanique

La stabilité mécanique de la maille cristalline au moyen de cette dernière méthode, exige d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques (C) soit positivement définie [30,31]. Les constants élastiques C_{ij} de cristaux monocliniques

$$C_{ii} > 0, \quad i = 1; 2; 3; 4; 5; 6$$

$$[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0$$

$$(C_{33}C_{55} - C_{35}^2) > 0; (C_{44}C_{66} - C_{46}^2) > 0; (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0$$

$$\begin{aligned}
& [C_{22}(C_{33}C_{55} - C_{35}^2) + 2C_{23}C_{25}C_{35} - C_{23}^2C_{55} - C_{25}^2C_{33}] > 0 \\
& 2[C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12} - C_{13}C_{23}) + C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13} - C_{12}C_{23}) + C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23} - C_{12}C_{13})] [C_{15}^2(C_{22}C_{33} - \\
& C_{23}^2) + C_{25}^2(C_{11}C_{33} - C_{13}^2) + C_{35}^2(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)] + C_{55}g > 0 \\
& g = C_{11}C_{22}C_{33} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 + C_{12}C_{13}C_{23}. \quad (\text{II.40})
\end{aligned}$$

II.12.2. Les grandeurs élastiques des solides

Pour obtenir les modules d'élasticité des solides polycristallins, on utilise deux approches définies par Voigt en 1928 [29] et Reuss en 1929. [32]

Les modules de Voigt correspondent à faire une moyenne sur la relation de Hooke (C_{ij}) sur toutes les orientations possibles des grains, elles reposent sur l'hypothèse que la déformation est uniforme dans chaque grain. Le modèle de Reuss correspondent à faire une moyenne sur la relation inverse (S_{ij}), elle repose sur l'hypothèse que la contrainte est uniforme dans chaque grain. Pour ces deux approches on présente ici quelques modules qui caractérisent la réponse élastique d'un matériau.

II.13. Propriétés mécaniques

Nous pouvons relier les propriétés mécaniques des matériaux à leur changement de Volume qu'en appliquant une pression. 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. Alors, une compression sous une pression P permet de définir le module de compression B , le module de cisaillement G , le Coefficient de Poisson η et le module de Young E .

II.13.1 Le module de compressibilité

Le module de compressibilité B nous permet de quantifier la réponse d'un solide à un changement de volume sous pression hydrostatique. Par définition le module de compressibilité s'exprime sous la forme suivante :

$$B = -V_0 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{V=V_0} \quad (\text{II.41})$$

Où, P est la pression et V le volume. Pour une température constante T , ce module est appelé module de rigidité isotherme ou encore module de compressibilité. [26] Le module de compressibilité B se simplifie selon la symétrie du cristal. Pour les systèmes monocliniques,

Ce qui donne dans l'approche définie par Voigt pour un système à symétrie monoclinique :

$$B_V = \frac{1}{9} [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] \quad (\text{II.42})$$

En l'approche de Reuss :

$$\begin{aligned}
B_R = \Omega [a + (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) + b(2C_{12} - 2C_{11} - C_{23}) + cd(2C_{12} + 2C_{23} - C_{13} - 2C_{22}) + \\
2e(C_{25} - C_{15}) + f]^{-1} \quad (\text{II.43})
\end{aligned}$$

Hill [27] a montré que le module de rigidité B d'un solide polycristallin est forcément compris entre ces deux limites ; le module de Voigt étant la limite supérieure et le module de Reuss la limite inférieure :

$$B_R < B < B_V \quad (\text{II.44})$$

On prend souvent la moyenne des deux (approximation de Voigt- Reuss-Hill (VRH)) soit :

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (\text{II.45})$$

II.13.2. Le module de cisaillement

Le module de cisaillement isotrope G d'un matériau polycristallin monophasé mesure la résistance au mouvement de glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans qui leurs sont parallèles. Dans le cas d'un système cubique, on choisit la méthode de Hill [33] pour trouver le module de cisaillement qui prend la forme suivante :

$$G_H = \frac{1}{2}(G_R + G_V) \quad (\text{II.46})$$

Avec G_R le module de cisaillement dans l'approche de Reuss définie par :

$$G_R = 15 \left\{ \frac{4[a(C_{11} + C_{22} + C_{12}) + b(C_{11} - C_{12} - C_{23}) + c(C_{15} + C_{25}) + d(C_{22} - C_{12} - C_{23} - C_{13}) + e(C_{15} - C_{25}) + f]}{\Omega + 3 \left[\frac{9}{\Omega} \left(\frac{C_{44} + C_{66}}{C_{44}C_{66} - C_{46}^2} \right) \right]} \right\}^{-1} \quad (\text{II.47})$$

Et G_V le module de cisaillement dans l'approche de Voigt définie par :

$$G_V = \frac{1}{15} [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3 C_{44} + C_{55} + C_{66} - (C_{12} + C_{13} + C_{23})] \quad (\text{II.48})$$

Avec :

$$a = C_{33}C_{55} - C_{35}^2$$

$$b = C_{23}C_{55} - C_{25}C_{35}$$

$$c = C_{13}C_{35} - C_{15}C_{33}$$

$$d = C_{13}C_{55} - C_{15}C_{35}$$

$$e = C_{13}C_{25} - C_{15}C_{23}$$

$$f = C_{11} (C_{22}C_{33} - C_{25}^2) - C_{12} (C_{12}C_{55} - C_{15}C_{25}) + C_{15} (C_{12}C_{25} - C_{15}C_{22}) + C_{25} (C_{23}C_{35} - C_{25}C_{33})$$

$$g = C_{11}C_{22}C_{33} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 + 2C_{12}C_{13}C_{23}$$

$$\Omega = 2[C_{15}C_{25} (C_{33} C_{12} - C_{13}C_{23}) + C_{15}C_{35} (C_{22} C_{13} - C_{12}C_{23}) + C_{25}C_{35} (C_{11} C_{23} - C_{12}C_{23})] -$$

$$[C_{15}^2 (C_{22}C_{33} - C_{23}^2) + C_{25}^2 (C_{11} C_{33} - C_{13}^2) + C_{35}^2 (C_{11} C_{22} - C_{12}^2) + g C_{55}] \quad (\text{II.49})$$

II.13.3. Le coefficient de Poisson

Le coefficient de Poisson η caractérise la traction et la compression du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué. En le cas d'un système cubique, le coefficient de Poisson est défini comme:

$$\eta = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (\text{II.50})$$

II.13.4. Le module de Young

Le module de Young ou d'élasticité E caractérise la résistance du solide à la déformation uniaxiale. Ce module dépend de [25, 26] :

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

Il s'exprime en fonction des modules de compressibilité B et de cisaillement G par la relation suivante :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{II.51})$$

II.13.5. Les vitesses d'ondes élastiques et température de Debye

Un des paramètres les plus importants qui détermine les caractéristiques thermiques des matériaux est la température de Debye θ_D . C'est un paramètre fondamental important lié à plusieurs propriétés physiques telles que la chaleur spécifique, la température de fusion et l'énergie de vibration au point zéro. En tant que règle générale, une valeur élevée de θ_D implique une conductivité thermique et une température de fusion associées élevées. La température de Debye θ_D peut être dérivée à partir des vitesses d'ondes acoustiques isotropes qui sont reliées à leur tour aux modules d'élasticité isotropes :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{-1/3} V_m \quad (\text{II.52})$$

Où \hbar est la constante du Planck, K est la constante du Boltzmann ($k_B=1,38062 \cdot 10^{-23} \text{J.deg}^{-1}$) ρ est la densité du matériau. N_A est le nombre de l'Avogadro ($N_A=6,022 \cdot 10^{23}$), M est la masse moléculaire, n le nombre d'atome dans la molécule et V_m la vitesse d'onde moyenne. La vitesse moyenne du son est donnée par l'équation suivante [32]:

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_l^3} + \frac{1}{V_t^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{II.53})$$

Où V_l et V_t sont respectivement la vitesse longitudinale et transversale et elles sont données par les expressions suivantes:

$$V_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad \text{Et} \quad V_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (\text{II.54})$$

II.13.6. Anisotropie du comportement élastique

L'anisotropie dans les cristaux et une description correcte du comportement anisotrope, ainsi que l'anisotropie élastique, constituent un autre paramètre physique intéressant en ce qui concerne les propriétés élastiques des solides. L'anisotropie reflète dans la liaison entre les atomes dans différentes directions cristallographiques. Les caractères anisotropes de liaison et de stabilité structurelle sont généralement définis par les constantes élastiques C_{ij} . Ces constantes ont souvent été associées au module de cisaillement G et au module de Young E . Il est important d'évaluer l'anisotropie élastique d'un solide pour comprendre facilement les microfissures induites dans les matériaux en raison de l'anisotropie importante du coefficient de dilatation thermique et de l'anisotropie élastique. [33] Différentes approches ont été développées pour décrire l'anisotropie élastique des matériaux:

- Une méthode de mesure de l'anisotropie élastique consiste à considérer le pourcentage d'anisotropie dans les modes de compression et de cisaillement proposé par Chung et Buessem [34] :

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \times 100 \quad (\text{II.55})$$

$$A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \times 100 \quad (\text{II.56})$$

Où B et G sont les modules de compression et de cisaillement, respectivement, et les indices V et R représentent les bornes de Voigt et de Reuss. Généralement une valeur de zéro (0%) représente une isotropie élastique et une valeur de (100%) représente la plus grande valeur possible d'anisotropie élastique.

- Ranganathan et Ostoya-Starzewski [35] ont proposé un indice A^U d'anisotropie universel permettant de quantifier l'anisotropie des cristaux tenant compte des contributions des deux modules de compression B et cisaillement G . L'indice A^U est défini comme suit :

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (\text{II.57})$$

Pour les cristaux isotropes, l'indice universel est égal à zéro ($A^U = 0$), l'écart de A^U à zéro définit l'étendue de l'anisotropie d'un cristal.

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 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 de tel système à moindre cout 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. [20], nous avons regroupé quelques propriétés physiques générales de composé nous avons présenté les caractéristiques de ce matériau, aussi en données quelques concepts physiques en insistant spécialement sur les propriétés structurales et électroniques et élastiques.

Références bibliographiques

- [1] Baba, A. A., K. I. Ayinla, et al. (2012). "A review on Novel techniques for chalcopyrite ore processing." *International journal of mining engineering and mineral processing* 1(1):1-16.
- [2] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A. Meyer, and G. Stroger, *Z. Anorg. Chem.* 271,153 (1953).
M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87 (1927) 457.
- [3] K. Ohno, K. Esfarijani, Y. Kawazoe. *Computational Materials Science From Ab-initio to Monte Carlo Methods*, Springer (1999).
- [4] Richard M. Martin. *Electronic Structure :Basic Theory and Practical Methods*. CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, (2004).
- [5] S. Cottenier. *Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods :a step-by-step introduction*, (2004).
- [6] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24: 89 (1928).
- [7] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [8] L. L. Kazmerski, *Nuovo Cimento, D2*, 2013 (1983).
- [9] D. Sholl, J. A. Steckel, *Density functional Theory :A Practical Introduction*, Wiley (2009).
- [10] P. Hohenberg et W. Kohn. *Phys. Rev*, vol 136, N° 38, (1964).
- [11] R. G. Parr et W. Yang. *Density –Functional Theory of atoms and molecules*. OXFORD University PRESS, (1989).
- [12] Kohn W, Sham L, *J. Phys Rev* 140 :A 1138 -8-(1965).
- [13] L. J. Sham, W. Kohn, *Phys. Rev* 145, 561 (1966).
- [14] Mlle HEBBOUR Nadjat, *Mémoire de Magistère, Université sciences et Technologie d'Oran-Mohamed boudiaf* (2010).
- [15] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23, 1833_1955.
- [16] E. Albuquerque, R. Loudon, and D. Tilley, "Theory of Brillouin scattering by love waves," *Journal of physics C: Solid State Physics*, vol. 13, p. 1775, 1980.
- [17] Bottani C. E., Ghislotti G., Mutti P., "Brillouin scattering from shear horizontal surface phonons in buried SiO₂ layers", *J. Phys. Condens. Matter.*, vol.6, (1994), p. L85.
- [18] M. Born, *Proc, Cambridge Philos. Soc.*, 36(1940)160.

- [19] Stephanie Labouille Essa "Etudes Th_eoriques de Nouvelles R_eactions Organom_etalliques : de la catalyse a l'Or a la chimie des lanthanides Divalents"
DOCTEUR DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE 2012
- [20] Prodhomme, P.-Y., Etude ab initio des alignements de bandes dans les empilements Métal-Oxyde-Semiconducteur.2008
- [20] R. Tressler, F.Hummel, V. Stubican, Pressure-Température Study of Sulfospinels, Journal of the American Ceramic Society 51 (1968) 648-651.
- [21] K. Haddadi, Thèse de doctorat, université Sétif, 2013.
- [22] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B14, 556 (1976).
- [23] Pavlov, A. Khokhlov. Physique du solide. Ed. Mir, Moscou, 416, 1989.
- [24] C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide. Dunod. 1972.
- [25] J. F. Nye, Propriétés physiques des cristaux. Dunod. 1961.
- [26] V. Fock. Z. Phys., 61 :126, 1930.
- [27] S. Daoud, Thèse de doctorat, Université de Sétif 1, 2013.
- [28] M. Born, Proc. Camb. Philos. Soc. 36, 160, 1940.
- [29] R. P. Feynman. Forces in molecules. Phys. Rev., 56 :340, 1939.
- [30] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542, 1928
- [31] R. Hill, The elastic behaviour of a cristalline aggregate, Proceedings of the Physical Society A 65 (1952) 349.
- [32] O.L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids 24 (1963) 909.
- [33] P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi and B. Johansson, J. Appl. Phys. 84, p.4891, 1998.
- [34] H. Chung, W.R. Buessem, in : F.W. Vahldiek, S.A. Mersol (Eds.), Anisotropy in Single Crystal Refractory Compound, Plenum, New York, 1968.
- [35] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, Universal Elastic Anisotropy Index, Phys. Rev.Lett. 101, 055504-4, 2008.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction

L'étude des propriétés structurales, élastiques et électroniques joue un rôle très important dans la science de la matière condensée. Dans notre travail, nous avons calculé les propriétés structurales et élastiques du composé semi-conducteurs ternaire RbBSe_3 . Ce composé a une structure monoclinique et appartient au groupe $P21/c$ ($N^\circ 14$).

Dans ce chapitre, nous allons présenter les détails des résultats des calculs que nous avons menés concernant les propriétés structurales, élastiques et électroniques du composé ternaire RbBSe_3 en la fonctionnelle PBE et la combinaisons des orbitales atomiques (CLOA) implantées ans le code CRYSTAL [1].

III.2. Le code de calcul « CRYSTAL »

Plusieurs logiciels de calcul de structure électronique périodique sont actuellement disponibles et largement distribués dans le domaine de la recherche et de l'industrie, en particulier, CRYSTAL, SIESTA, VASP et CASTEP, WIEN2K... Le Crystal est un programme de chimie quantique, conçu principalement pour les calculs des propriétés physiques et chimiques des cristaux (3 dimensions), les slabs (2 dimensions), les polymères (1 dimension) et les nanotubes. Mais il peut également être utilisé pour des molécules simples.

Le programme a été développé conjointement par le groupe de chimie théorique à l'Université de Turin et le Groupe de la science des matériaux par modélisation au Laboratoire de Daresbury près de Warrington, dans le Cheshire, en Angleterre. La première version du code a été publiée en 1988, puis 7 versions actualisées se sont succédées CRYSTAL 92, 95, 98, CRYSTAL 03, 06, 09, 14 et 17. Nous avons utilisé la version CRYSTAL09 [2].

Le code CRYSTAL permet de calculer l'énergie de l'état électronique fondamental, le gradient de l'énergie, la fonction d'onde électronique et la structure électronique des systèmes périodiques, les propriétés élastiques, les propriétés piézoélectrique.

Le Crystal utilise deux approches Hartre-Fock et DFT et diverses fonctionnelles peuvent être utilisées. Le programme est construit de plusieurs modules. Parmi ces modules, le module cristal et le module propriétés.

Le module cristal est utilisé pour les calculs

- La convergence d'énergie

- Propriétés structurales
- Densité d'états (EOS)
- Propriétés élastiques ainsi que les propriétés électroniques

Le module “Propriétés” permet de déterminer

- La structure de bande.
- Le DOS.
- La densité de charge.
- L'analyse de la population de Milliken.

Le principal avantage du code de cristal

- L'exploitation en profondeur et optimisée de la symétrie et cela à tous les niveaux de calcul.
- Il permet une réduction significative du coût de calcul pour les structures périodiques. Notez que bien que la symétrie réduit généralement à l'identité dans les grandes molécules, grand système cristallin montrent habituellement de nombreux opérateurs de symétrie.

III.3. Les paramètres d'entrée

Dans notre travail, nous avons étudié les propriétés physiques du composé RbBSe_3 en utilisant l'approximation PBE. Ces approximations de premier principe basées sur la théorie de fonctionnelle de la densité DFT qui est implémentée dans le code CRYSTAL09.

Les données nécessaires pour effectuer un calcul de structure sont

- La géométrie définie par :
 - Le nombre atomique Z de chaque élément dans le matériau ;
 - Le système cristallin du réseau de Bravais ;
 - Les paramètres de maille ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) ;
 - Les positions des atomes dans la maille élémentaire.
- Les fonctions de base atomiques.
- La précision de l'énergie (le critère de convergence de l'énergie totale).
- Les K point (grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin).
- Le choix de la méthode de calcul (DFT, HF).

Les paramètres d'entrée dans un fichier input pour le composé RbBSe_3 sont regroupés dans le tableau (III.1) :

Tableau III.1. Les paramètres d'entrée dans un fichier input pour le composé RbBSe₃

	CRYSTAL input	La description
Donnée Géométriques	RbBSe ₃ Crystal 0 0 0 14 a, b, c, α , β , γ 5 37 0,2426 -0,4249 0,2880 5 0,1969 0,2293 0,1643 34 0,4437 0,31643 0,1727 END	Titre Signifie le cristal en 3d Group d'espace Paramètre de maille Nombre d'atome Numéro atomique (Rb=37, B=5, et S=34) Et les positions des atomes La fin de la partie de la géométrie
Base set	SC_schoenes_2008 6-21G*_pople 976-311d51G_towler_1995	Pour Rb Pour B Pour Se
Méthode DFT et HF	Partie optionnelle (DFT, HF)	PBE
SCF	SHRINK (K pt) 8 8 Control de scf END	Le nombre de Kpt dans la BZ La fin de scf

III.4. Démarche de calcul

Dans notre travail nous le code Crystal pour calculer les propriétés structurales électronique et élastiques matériau RbBSe₃. les étapes de calcul sont :

- Etude de convergence qui nous permet d'obtenir dans l'énergie minimale de système
- Lorsque la convergence est vérifiée, nous optimisons les paramètres géométriques (paramètres de maille, les positions atomiques ...) en utilisant les programmes de FULLOPTG et de FINALRUN [3] une nouvelle énergie minimale est obtenue pour permettre de calculer toute les propriétés physiques. La **fig. III.1** représente les différentes étapes de calcul en utilisant le code CRYSTAL09. [13]

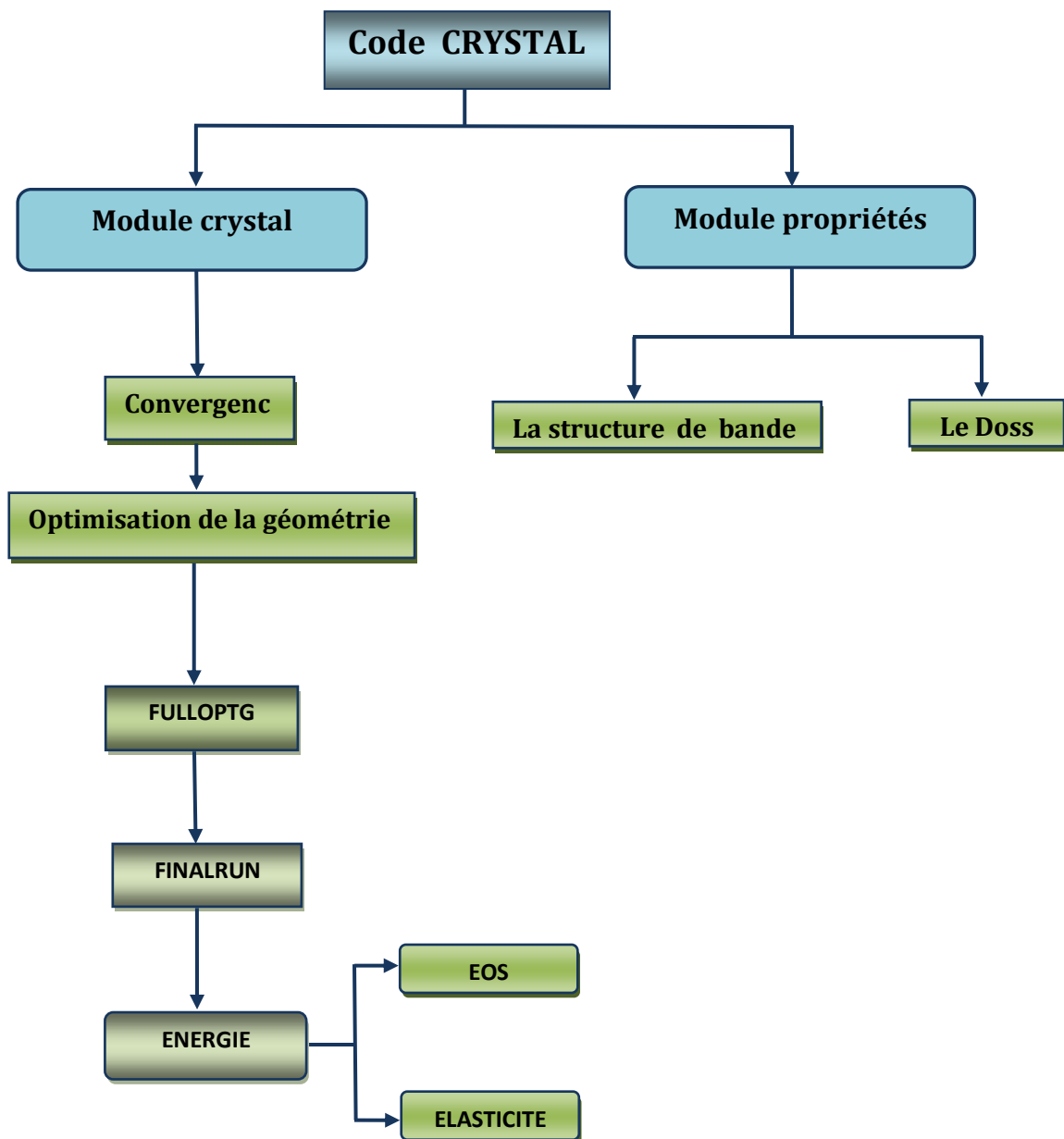


Fig. III.1: les étapes de notre calcul avec le code CRYSTAL09

III.5.Choix des fonctions de base

Les orbitales cristallines exprimées comme une combinaison linéaire de fonction de Bloch, sont évaluées dans le réseau réciproque. Chaque fonction de Bloch est construite à partir d'orbitales atomiques localisées (OA), qui sont des contractions (combinaison linéaire à coefficients constants) des orbitales gaussiennes. Chaque Gaussienne est le produit d'une fonction radiale et d'une fonction angulaire. Dans la plupart des cas, des bases d'orbitales atomiques prenant en compte tous les électrons du système ont été utilisées. [4]

Généralement les bases atomiques de départ utilisées dans d'autres systèmes que ceux considérés dans ma thèse sont disponibles sur le site officiel du programme CRYSTAL. [5]

III.6. Convergence de E et NK-point

En pratique, il faut toujours tester la convergence des résultats par rapport à l'énergie, et par rapport à la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin (appelée k points) et par rapport au nombre de cycle SCF (Self consistent..).Donc, Il faut obtenir une bonne valeur de l'énergie, un nombre de points k suffisant et un nombre de cycle inférieur à 20 cycles pour les semi-conducteurs, assurer la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision. Dans cette étude, on a choisi le critère de convergence de l'énergie totale égale à 10^{-7} eV. Les résultats de convergence sont donnés dans le tableau III.2, pour les composés **RbBSe₃** et pour le fonctionnelle **PBE**.

Tableau III.2: les valeurs de convergence du composé RbBSe₃

Méthode	NK point	Cycle	E _{tot} (AU)	ΔE(AU)	tst	Px(AU)
PBE	8 8	20	-2.893243056261E+04	-5.17E-8	1.4E-7	3.50E-05

Les Conditions de convergence représentent

ΔE : Qui est l'écart d'énergie entre le cycle **i-1** et le cycle **i**.

Px : est la densité électronique pour chaque cycle. L'énergie minimale est obtenue lorsque la densité électronique du cycle **i-1** est proche de celle du cycle **i**.

III.7.Optimisation de la géométrie

Par définition, un composé à l'équilibre possède l'énergie la plus basse, le préalable à tout calcul de propriété est la détermination de cette énergie, et donc la configuration la plus stable d'un système dans un environnement donné. En effet, les positions atomiques d'équilibre sont déterminées par le biais de l'algorithme modifié du gradient conjugué proposé par Schlegel. [6]

L'optimisation de la géométrie est donc indispensable. La procédure de minimisation de l'énergie se fait par la technique du conjugué, implémentée dans le programme CRYSTAL09. [6, 7]

Quatre critères d'optimisation sont utilisés

- La force maximale appliquée pour déplacer chaque atome soit inférieure à **0.00045** Hartree A^{-1} , ce qui peut être assimilée à une force nulle.
- L'écart type de la force appliquée pour déplacer chaque atome soit inférieure à **0.000300** Hartree A^{-1} , ce qui peut être assimilée à une valeur nulle.
- Le déplacement maximal d'un atome entre deux itérations soit inférieur à **0.001800A**.
- L'écart type du déplacement des atomes entre deux itérations soit inférieur à **0.001200A**.

III.8. Propriétés structurales du composé

Le matériau $RbBSe_3$ se cristallise dans la structure monoclinique, et appartient au groupe $P2_1/c$ (N°14), La maille conventionnelle de $RbBSe_3$ contient cinq(5) atomes : Un atome de Rubidium(Rb), Un atome de Bore (B) et trois (3) atomes de Sélénium Se. La structure cristalline du composé est représentée dans la figure **III.2**:

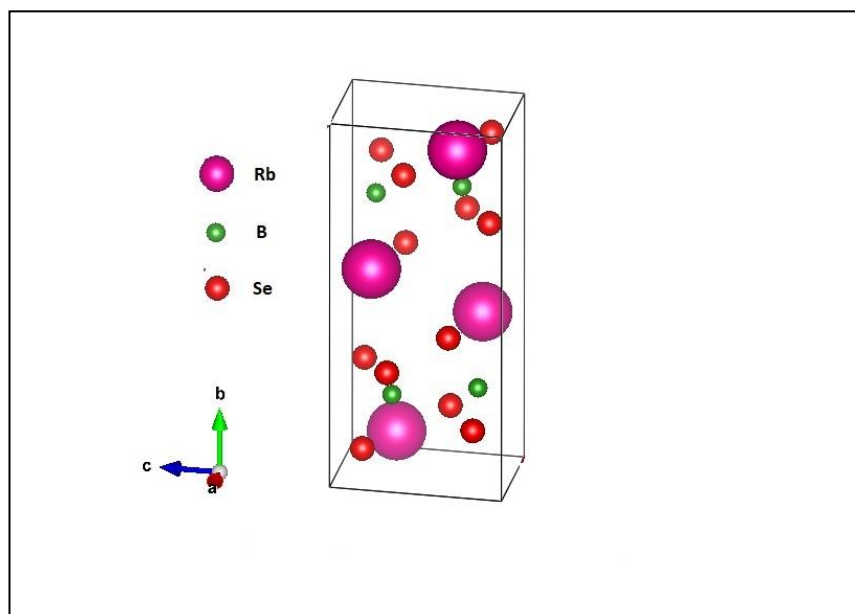


Figure (III.2): La structure cristalline de composé $RbBSe_3$

III.8.1. Propriétés structurales

Pour un système donné, le processus d'optimisation est répété de façon itérative jusqu'à satisfaction simultanément des critères d'optimisation imposés pour les coordonnées internes et les paramètres de maille. De ce fait, l'optimisation est réalisée quand la dérivée première de l'énergie par rapport au déplacement atomique est nulle.

Dans un premier temps, nous avons calculé les paramètres structuraux de RbBSe_3 à 0 GPa et 0 K. Nous avons utilisé la constante de réseau expérimentale pour lancer le calcul des paramètres de réseau (a, b, et c), l'angle β et des coordonnées atomiques internes. Les résultats de l'optimisation des géométries de matériau, obtenus moyennant le code Crystal et utilisant la méthode PBE sont rapportés dans le tableau (III.3).

Tableau III.3 : Les valeurs des paramètres structuraux d'équilibre à (0 GPa et 0K), paramètres de maille (a, b et c, en Å), angle (α , β et γ en deg), Les coordonnées internes d'équilibre (à 0GPa et 0K), de RbBSe_3 .

NK Point	8 8			
Paramètre de maille	a	7.7279(2) nm		
	b	1.2385 (3) nm		
	c	0.6169(2) nm		
	α	90°		
	β	105.67(3)°		
	γ	90°		
Positions Atomique		X	Y	Z
	Rb	0,25873	0,42326	0,20780
	B	0,94210	0,17992	0,17495
	Se₁	0,80071	0,41125	0,33566
	Se₂	0,53912	0,19341	0,35802
	Se₃	0,7017	0,2687	0,1760

On remarque que les résultats de calcul des paramètres de maille concordent bien avec l'expérience avec une erreur relative par rapport à expérimental de 0.6%, 1.01%, 1.5%, et 1.13% pour les paramètres a, b, c et β . Ceux-ci témoignent de l'approche adoptée dans cette étude.

III.8.2. Equations d'état de matériau RbBSe_3

Parmi les méthodes les plus utilisées pour tester la fiabilité des résultats théoriques obtenus, consiste à comparer les valeurs numériques d'une propriété obtenue par différentes procédures théoriques. Pour ce problème, le module de compressibilité B a été utilisé comme paramètre de test.

Le Figure (III.3) illustre les diagrammes des équations d'états énergie volume, $E(V)$, de RbBSe_3 respectivement, obtenues dans le cadre d'approximation PBE. Afin de déterminer le module de compressibilité B et sa première dérivée par rapport à la pression B' à $T = 0\text{K}$, on a ajusté les diagrammes $E(V)$ par l'équation de Murnaghan [8] respectivement donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V}{16} \{ [(V_0/V)^{2/3} - 1]^3 B' + [(V_0/V)^{2/3} - 1]^2 [6 - 4(V_0/V)^{2/3}] \} \quad (\text{III.01})$$

Le module de compression B est déterminé par :

$$B_0 = V_0 \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.02})$$

$$\left. \frac{\partial B_0}{\partial P} \right|_{P=0} = B' \quad (\text{III.03})$$

Les calculs sont effectués en utilisant l'approximation PBE. La courbe donnant la variation de l'énergie en fonction du volume pour le composé RbBSe₃ sont données la figure de l'énergie en fonction du volume suivant :

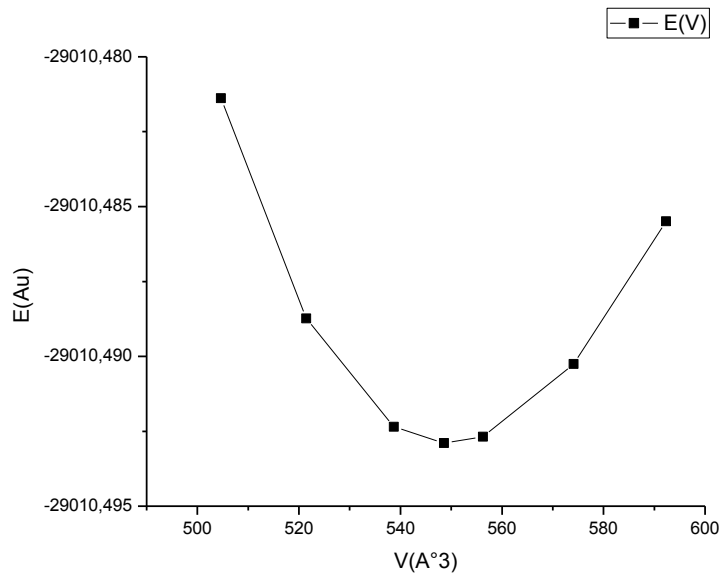


Figure (III.3): Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé RbBSe₃.

Les résultats numériques obtenus pour les paramètres structuraux pour le composé RbBSe₃ sont présentés dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Paramètre structuraux à l'équilibre pour le composé RbBSe₃

	V (Å ³)	E _{tot} (eV)	B(GPa)	B'(GPa)
PBE	549.3230	-29010.49289898	22.69	5.81

Remarque :

Notons ici qu'il n'existe aucune mesure expérimentale sur B et B' de matériau considéré pour les comparer avec nos résultats.

III.9. Propriétés électroniques du composé RbBSe₃

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser la structure électronique d'un composé.

III.9.1. Echantillonnage de la zone de Brillouin

Dans l'étude des solides, on est très souvent amené à calculer une moyenne d'une fonction périodique de K (vecteur d'onde) sur la zone de Brillouin (ZB). De tels calculs sont souvent longs et compliqués puisqu'en principe ils demandent la connaissance des valeurs de la fonction en tout point de la ZB et à cause du nombre infini d'électrons, un nombre infini de points k sont présents dans cette zone. En pratique, la connaissance des valeurs des fonctions d'un ensemble réduit de points k dans la ZB est suffisante pour obtenir la valeur moyenne de ces fonctions à travers la ZB. Pour obtenir une grande exactitude dans les calculs, il est nécessaire en générale de connaître les valeurs de la fonction d'un ensemble de points suffisamment large.

De nombreuses procédures existent pour générer les pavages des points K on peut citer celle de Chadi et Cohenet celle de Monkhorst et Pack, c'est cette dernière que nous avons utilisé dans cette thèse [9] La Figure III.4 montre la zone de Brillouin liée à la structure monoclinique avec les points-k de haute symétrie, utilisées dans les calculs de structure bande exécutés dans la présente étude. Les huit points k de haute symétrie de la ZB pour le réseau monocliniques possèdent les coordonnées suivante: Z(0 0 0,5), G(0 0 0), Y (0 0,5 0), A(-0,5 0,5 0), B(-0,5 0 0), D(-0,5 0 0,5), E(-0,5 0,5 0,5), C(0 0,5 0,5).

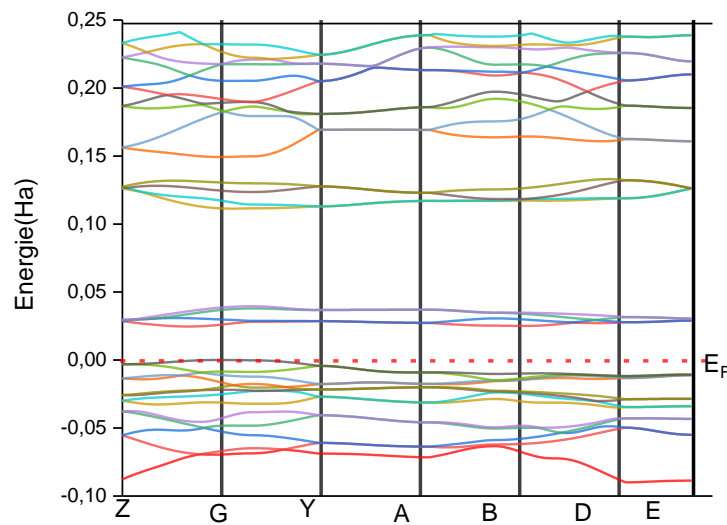


Figure (III.5): Structure de bande de $RbBSe_3$.

La valeur du gap est reportée dans le tableau III.5. Aucun résultat expérimental n'est disponible pour la comparaison avec nos valeurs.

Tableau(III.5) : la valeur du gap pour le composé $RbBSe_3$.

Composés	$RbBSe_3$
Méthode	PBE
$E_g(eV)$	0,6

III.9. 3. La densité d'états électronique

Un deuxième outil d'analyse des résultats peut aussi aider à comprendre les changements dans la structure électronique est constitué de courbe de densité d'état. La densité d'état est souvent utilisée pour l'analyse visuelle rapide de la structure électronique:

- densité d'état électronique totale (TDOS, Total Density of States) présente, sous forme d'histogramme, le nombre d'état mono électronique en fonction de l'énergie.
- densité d'état électronique partielle (PDOS; Partial density of states) sont basées sur l'analyse des populations de Mulliken [10] et réalisées par projection des orbitales mono-électroniques sur une base d'orbitales atomiques localisées autour des différents noyaux de la maille. 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. [11]

Le code de calcul utilisé, **CRYSTAL**, nous permet de déterminer les densités d'états totale et partielles.

Les DOS présentés dans ce travail ont été obtenus par la méthode PBE du code Crystal. Les densités d'états totale (DOS) et partielle de RbBSe_3 obtenues par les méthodes PBE sont représentées dans le Figure (III.6).

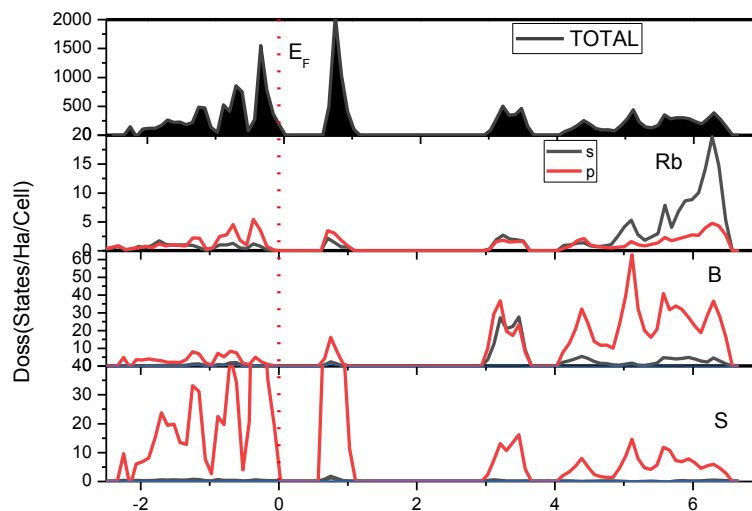


Figure (III.6) : Densité d'états électroniques pour le composé RbBSe_3 (PBE)

La bande de valence BV. Proviens des états p de (Se), des états de d de (B). La contribution de d de (B) et de p de (Se) est dominante dans cette bande. Donc, la bande de valence prend son origine des états hybrides de (B) d, et de (Se) p. Cette hybridation suggère la présence de la liaison covalente pour le matériau considéré. L'absence d'états de Rubidium inique la liaison Rb-Se est ionique.

Dans la bande de conduction entre 0 et 7eV, nous observons trois structures principales

- la première bande Bc1 (entre 0.6 et 1.2 eV), est due aux états (p) Se faiblement mélangés à des états p(B)
- la deuxième bande Bc2 (entre 3 et 3.5 eV), résulte des états s et p de B et p(Se) faiblement mélangés à des états p (Rb).
- la troisième bande Bc3 (entre 4 et 7 eV) est due essentiellement aux états p(B) et s(Rb).

III.10. Les propriétés élastiques

Les propriétés élastiques décrivent le comportement mécanique des matériaux, leur mesure apporte des informations concernant les forces liants les atomes ou les ions constituant un solide.

Les constantes élastiques C_{ij} de matériau sont des paramètres importants, car ils fournissent des informations sur leur réponse lors qu'une contrainte est appliquée sur le matériau [100]. Le comportement élastique d'un monocristal monoclinique se caractérise complètement par 13 constants élastiques indépendants, C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} , C_{15} , C_{23} , C_{25} , C_{35} et C_{46} . Les constantes élastiques C_{11} ; C_{22} et C_{33} reflète la résistance du cristal à la compression unidirectionnelle suivant les directions principales, C_{11} la résistance à la contrainte (compression ou traction) appliqué sur les plans (100) suivants les directions $\langle 100 \rangle$ (sur le plan X selon l'axe X). C_{22} la résistance à la contrainte (compression ou traction) appliqué sur les plans (010) suivants les directions

$\langle 010 \rangle$ (sur le plan Y selon l'axe Y) et C_{33} la résistance à la contrainte (compression ou traction) appliqué sur les plans (001) suivants les directions $\langle 001 \rangle$ (sur le plan Z selon l'axe Z). La constante C_{44} représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliqué sur le plan (100) suivant la direction [010] (sur le plan X selon l'axe Y). La constante C_{55} représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliqué sur le plan (010) suivant la direction [001] (sur le plan Y selon l'axe Z) et la constante C_{66} représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliqué sur le plan (001) suivant la direction [100] (sur le plan Z selon l'axe X). Les constantes, C_{12} , C_{13} ; C_{15} ; C_{23} ; C_{25} ; C_{35} et C_{46} n'ont pas de signification physique simple mais son combinaison avec d'autres constantes, fournissent des informations supplémentaires au sujet du comportement élastique des matériaux monoclinique. L'ensemble complet des constantes élastiques C_{ij} indépendantes de composé RbBSe_3 , sont calculées. Le présent travail est la première tentative de calcul des constantes élastiques C_{ij} des composés du titre. Aucune valeur expérimentale ou théorique pour ces quantités n'est rapportée dans la littérature. C'est pour quoi la comparaison avec d'autres résultats n'est pas possible. Les valeurs de C_{ij} , calculées à 0GPa, utilisant PBE sont énumérées dans le tableau (III.6)

Aucune valeur expérimentale ou théorique pour ces quantités n'est rapportée dans la littérature. C'est pour quoi la comparaison avec d'autres résultats n'est pas possible.

Tableau (III.6): Les constantes élastiques C_{ij} pour le composé RbBSe_3 , calculées en utilisant l'approximation PBE

$C_{11}(\text{GPa})$	16.449
$C_{22}(\text{GPa})$	22.927
$C_{33}(\text{GPa})$	42.739
$C_{44}(\text{GPa})$	5.812
$C_{55}(\text{GPa})$	3.886
$C_{66}(\text{GPa})$	8.675
$C_{12}(\text{GPa})$	10.879
$C_{13}(\text{GPa})$	4.604
$C_{15}(\text{GPa})$	0.144
$C_{23}(\text{GPa})$	4.707
$C_{25}(\text{GPa})$	0.793
$C_{35}(\text{GPa})$	-2.957
$C_{46}(\text{GPa})$	-1.133

À partir des résultats obtenus, nous pouvons constater que le matériau étudiés sont caractérisés par des grandes valeurs de C_{11} , C_{22} et C_{33} par rapport à C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} , C_{15} , C_{25} , C_{35} et C_{46} , ce qui indique que les systèmes considérés résiste mieux à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement.

Les constantes élastiques C_{11} , C_{22} et C_{33} reflètent respectivement la rigidité en contrainte uni axiale selon le long des axes cristallographiques ox , oy et oz . La valeur plus élevée de C_{33} ($C_{33} > C_{22} > C_{11}$) révèle que la liaison atomique le long de la direction c est plus forte que celles le long des directions a et b . Donc, une résistance à la déformation est plus élevée le long de l'axe c par rapport à celles le long des axes a et b . Ce qui est responsable de l'anisotropie du matériau.

III.10.1. La stabilité mécanique

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

$$(C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}) > 0 \quad (\text{III.4})$$

$$[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12}C_{13} + C_{23})] > 0 \quad (\text{III.5})$$

$$C_{33}C_{55} - (C_{35})^2 > 0, (C_{44}C_{66} - (C_{46})^2) > 0, (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0 \quad (\text{III.6})$$

$$[C_{22}(C_{33}C_{55} - (C_{35})^2) + 2C_{23}(C_{25}C_{35} - (C_{23})^2C_{55} - (C_{25})^2C_{33})] > 0 \quad (\text{III.7})$$

III.10.2. Propriétés élastiques de composé

Les 13 constants élastiques indépendants, C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} , C_{15} , C_{23} , C_{25} , C_{35} et C_{46} qui sont employées souvent pour caractériser le comportement élastique des monocristaux sont obtenues à partir des calculs du premier principe pour des monocristaux. Pour décrire complètement le comportement mécanique d'un matériau polycristallin on utilise le module de compressibilité B et le module de cisaillement G (shear modulus). Le module de Young E et coefficient de Poisson leurs expressions sont illustrées dans les équations (I.12) chapitre précédent. Les valeurs des différents modules élastiques isotropes calculés dans l'approximation Voigt- Hill-Reuss, en utilisant les expressions précédentes (I.22 et I.23) sont regroupées dans le tableau (III.7).

Tableau (III.7) : Les valeurs calculées des modules d'élasticité, le module de Young (E), le module de cisaillement (G) et le coefficient de poisson (η) pour le composée RbBSe₃ par l'approximation PBE.

Composé	G_H	G_R	G_V	B_V	B_R	B_H	E_H	H	K_H/G_H
RbBSe ₃	6.75	5.70	7.80	13.61	12.56	13.08	17.28	0.28	1.90

Les résultats obtenus nous permettent de tirer les conclusions suivantes:

Si l'on compare les modules de compressibilité calculé à partir de C_{ij} avec ceux, obtenu à partir des équations d'états $E(V)$ de Murnaghan, EOS, (Tableau III.4). On peut constater un bon accord entre les valeurs de B dérivées en se basant sur cette différente méthode. Cette correspondance entre les valeurs de B calculée à partir de C_{ij} et celle calculée à partir de EOS donne une idée générale concernant la fiabilité de nos calcul de C_{ij} .

- Nos résultats indiquent que $RbBSe_3$ est plus résistant à une contrainte décompression hydrostatique qu'au cisaillement ($B > G$).

- Le module de Young (E) calculé de $RbBSe_3$ est grand, c'est à dire qu'il est plus élastique.
- La valeur de B (module de compressibilité) du composé $RbBSe_3$ est moyenne.
- le coefficient de poisson η , mesure la stabilité du cristal contre le cisaillement, prend formellement des valeurs entre -1 et 0.5 , qui correspondent, respectivement, à la limite inférieure ou le matériau ne change pas sa forme et à la limite supérieure quand le volume ne change pas. pour des systèmes avec une interaction inter, la valeur de η est habituellement près de $0,25$ [14]. Pour les matériaux covalents η est petit ($\eta=0.1$), tandis que pour les matériaux métalliques $\eta=0.33$ [15]. La valeur de η calculée pour l'approximation PBE est de 0.28 , ce qui montre que les liaisons chimiques sont des liaisons ioniques
- Le facteur de Poisson η prédit le comportement ductile/fragile. Une grande valeur $\eta > 0.26$ est donnée pour un matériau ductile et pour une faible valeur $\eta < 0.26$, le matériau est fragile. Comme on le constate dans le Tableau III.7, le composé étudié est ductile
- Pour déterminer si un matériau est fragile (brittle) où malléable (ductile), Pugh [24], a proposé la relation empirique pour $B/G > 1.75$ le matériau est malléable et pour $B/G < 1.75$ le matériau est fragile.

D'après le Tableaux III.7 La valeur du rapport B/G sont supérieure à 1.75 ($B/G = 1.90$). Par conséquent ce système peut être classé comme matériau malléable.

Nous ne disposons pas de donnée expérimentale et théorique sur les propriétés élastiques de ce composé.

III.10.3 L'anisotropie

L'anisotropie élastique consiste à considérer le pourcentage d'anisotropie A_B et A_G (Voir l'expression II.55 et II.56). Une valeur de zéro (0%) représente une isotropie élastique, et une valeur de (100%) représente la plus grande valeur possible d'anisotropie élastique. Les valeurs d'anisotropie obtenues à 0GPa pour le cas de $RbBSe_3$ sont données dans le tableau III.8. Il a été trouvé que le pourcentage d'anisotropie A_B et A_G est différent de zéro, ce qui suggère que le composé $RbBSe_3$ est élastiquement anisotrope.

Ranganathan et Ostoja-Starzewski [16] ont proposé un indice A^U d'anisotropie universel (Voir l'expression II.57) permettant de quantifier l'anisotropie des cristaux en tenant compte des contributions des deux modules de compressibilité B et de cisaillement G . Pour les cristaux isotropes, l'indice universel est égal à zéro ($A^U = 0$), l'écart de A^U à zéro définit l'étendue de l'anisotropie d'un cristal. Le résultat est énuméré dans le tableau III.8. On constate que le composé $RbBSe_3$ a un certain degré d'anisotropie élastique. Nous ne retrouvons aucune donnée expérimentale ou théorique sur les paramètres élastiques isotropes du composé $RbBSe_3$. Donc nos calculs peuvent être employés pour couvrir ce manque de données pour ce composé.

Tableau III.8 : Le pourcentage d'anisotropie (A_B et A_G) ainsi que l'indice d'anisotropie universels A^U

A_B (%)	4,016
A_G (%)	15,555
A^U (%)	1,925

Le résultat énuméré dans le tableau III.8. Pour A^U indiquer que $RbBSe_3$ ont un certain degré d'anisotropie élastique. Nous ne retrouvons aucune donnée expérimentale ou théorique sur les paramètres élastiques isotropes du composé $RbBSe_3$. Donc no calcul peuvent être employé pour couvrir ce manque de données pour ces composé.

III.10.4. Vitesses d'ondes élastiques

Les valeurs calculées pour les vitesses d'ondes élastiques anisotropes pour composé $RbBSe_3$, sont données dans le tableau III.9. On peut constater, à partir de ce tableau, que les ondes élastiques longitudinales sont plus rapides suivant la direction [001], comparées aux directions [011], [110], [010], [101], [111] et [100] confirmant ainsi que [001] est la direction la plus rigide. Les ondes transversales se propagent plus rapidement suivant les directions [001] et elles sont plus lentes suivant [110] et [111] pour le composé $RbBSe_3$.

Tableaux (III.9). les vitesses d'ondes suivant les directions principales [100], [110] et [001]

Composé			v_l^{001}	v_l^{010}	v_l^{100}	v_l^{110}	v_l^{101}	v_l^{011}	v_l^{111}
RbBSe ₃	PBE	Vp	3.251	2.375	2.012	2.435	2.279	2.565	2.221
		Vs ₁	1.196	1.494	1.461	1.103	1.226	1.730	1.773
		Vs ₂	0.949	1.155	0.978	1.012	0.000	1.218	1.011

III.10.5. La température de Debye

Lorsque la température s'élève au-dessus du zéro absolu, tous les atomes d'un solide entrent progressivement en vibration avec une amplitude et une fréquence croissante jusqu'à une température-seuil appelée température de Debye. La température de Debye θ_D est le paramètre le plus important qui détermine les caractéristiques thermiques de matériau, lié à beaucoup de propriétés physiques telles que la chaleur spécifique et la température de fusion, sa formule est donnée par l'expression précédente (I.24) Les vitesses de propagation des ondes élastiques en ce matériau (voir les expressions (I.25, I.26) sont, ainsi, fortement dépendant des directions de propagation des ondes élastiques. Les résultats de nos calculs pour le vitesse longitudinal VL, vitesse transversale Vt, vitesse moyenne Vm, et la température de Debye θ_D sont récapitulés dans le tableau III.10.

Tableaux (III.10): Densité ρ (en g/cm³), vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne (V_m , V_l , V_t en m/s), et température de Debye (θ_D en K).

Composé	Méthodes	ρ (g/cm ³)	V_m (m/s)	V_l (m/s)	V_t (m/s)	θ_D (K)
RbBSe ₃	PBE	4.0642	525,545	2330,894	529,624	376

III.11. Conclusion

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques du composé RbBSe₃ par l'approximation PBE dans le cadre de la DFT implémentée par le code CRYSTAL09.

Un sommaire de nos résultats est comme suit:

1. les propriétés structurales

- Nous avons calculé les paramètres de maille, le volume et le module de compressibilité.

2. les propriétés électroniques

- Nos calculs montrent que RbBSe_3 est de gap indirect ;
- L'analyse de la densité électronique montre la nature mixte (covalente-ionique) de la liaison pour le composé RbBSe_3 .

3. les propriétés élastiques

- Nous avons calculé les constantes élastiques du matériau RbBSe_3 et nous avons montré que ce matériau est stable mécaniquement.
- Nous avons montré que notre matériau est anisotrope et ductile
- Nous avons donné une prédiction des températures de Debye et les vitesses d'onde élastique de ce composé.

Références bibliographiques

- [1] Saunders, V. R, Dovesi, R. Roetti, C. Orlando, R., Zicovich-Wilson, C.M.
- [2] Crystal09 software www.crystal.unito.it/.....
- [3] (R.Dovesi,V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, CRYSTAL2006 User's Manual, University of Torino, Torino, Italy,2006.
- [4] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133, 1965.
- [5] M.C.Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys.64, 1045, 1992.
- [6] Schlegel, H. B.; J. Comp. Chem. 3, 214, 1982
- [7] Lopt GGA (shell procedure for numerical gradient optimizations) written and developed
- [8] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressure, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 30, 244-247, 1944.
- [9]] THEME DOCTORATEN SCINCEC propriétés électronique et élastique des semi-conducteurs
- [10] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 23, 1833, 1955.
- [11] K. Haddadi, Thèse de doctorat, université Sétif, 2013.
- [12] M. Born, Proc. Cambridge Philos. Soc., 36(1940) 160.
- [13] M. Born et K. Huang, Dynamical Theory of Crytal Lattices, édite par Clarendon.
- [14] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnàdi, C. Hoglund, Igro A. Abrikosov, L. Hultman. Phy. Rev. B 79 (2009) 125122.
- [15] J. haines, J. Leger, G. Bocquillon. Annu. Rev. Master. Res. 31 (2001) 1.
- [16] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, Universal Elastic Anisotropy Index, Phys. Rev.Lett. 101, 055504-4, 2008.

Conclusion générale

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude ab-initio sur les propriétés structurales, élastiques et électroniques du composé ternaire RbBSe_3 , qui se cristallise dans la structure monoclinique et appartient au groupe d'espace $P2_1/c$ (N°14), en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Dans un premier temps, une optimisation géométrique a été réalisée sur la structure cristalline, puis nous avons calculé les propriétés structurales, élastiques et électroniques de matériau RbBSe_3 en détail. Les résultats de notre étude peuvent être résumés comme suit:

- Les paramètres de réseau calculés avec PBE pour RbBSe_3 sont en bon accord avec les mesures expérimentales existantes.
- Les constants élastiques monocristallins C_{ij} calculé de RbBSe_3 à pression 0GPa avec PBE répondent au critère de stabilité mécanique.
- Les grandeurs élastiques tels que le module de compressibilité, le module de Young, le module de cisaillement, le coefficient de Poisson, le facteur d'anisotropie, les vitesses du son et la température de Debye ont été calculées et estimées dans le présent travail. Nos calculs ont montré que le composé RbBSe_3 présente une anisotropie élastique notable.
- En calculant le rapport B/G et basant sur la suggestion de Pugh, on a montré que RbBSe_3 peut être classé comme matériau ductile.
- La valeur obtenue pour le coefficient de Poisson a révélé la présence de la liaison ionique, ce qui est en accord avec le résultat extrait de l'étude de la structure électronique de ce système.
- Le module de compressibilité calculé à partir des constantes élastiques monocristallines C_{ij} est en parfait accord avec celui estimé par l'ajustement EOS.
- Les calculs effectués sur la structure électronique, à travers la structure de bandes électroniques et la densité d'état électronique totales (TDOS) et partielles (PDOS), ont montré que le composé monoclinique RbBSe_3 est un semi conducteur de faible gap.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques et électroniques du composé ternaire de RbBSe_3 , qui se cristallisent dans la structure monoclinique et appartiennent au groupe $P2_1/c$ (N14). Nous avons utilisé la méthode de calcul ab initio, qui est celle dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémenté dans le code CRYSTAL, en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé PBE. nous avons calculé d'abord leurs constantes élastiques en état monocristallin C_{ijs} , nous avons estimé, les modules élastiques isotropes et leurs propriétés associées pour les phases monocristalline et polycristalline, notamment le module de compressibilité, le module de cisaillement, le module de Young, le coefficient de Poisson, les indices d'anisotropie élastique, la vitesse d'onde élastique et la température de Debye, en utilisant des approximations de Voigt, Russ et Hill. Comme nous avons employées les valeurs numériques de C_{ijs} pour vérifier leurs stabilités mécaniques. Nous avons également abordé les propriétés électroniques : la structure de bande, les diagrammes de densité d'états électroniques totale et partielle (TDOS et PDOS).

Abstract

In this work, we have studied the structural, elastic and electronic properties of the ternary compound of RbBSe_3 , which crystallize in the monoclinic structure and belong to the $P2_1/c$ (N14) group. We used the ab initio calculation method, which is that of the framework of the density functional theory (DFT) and implemented in the CRYSTAL code, by treating the energy of exchange and correlation by the approximation of the generalized gradient PBE. from these numerical values obtained for the C_{ijs} we estimated, isotropic elastic moduli and their related properties for single-crystal and polycrystalline phase, including the namely bulk modulus, shear modulus, Young's modulus, Poisson's ratio, elastic anisotropy indexes, Pugh's indicator of brittle/ductile behavior, elastic wave velocities and Debye temperature, using Voigt, Russ and Hill approximations. As we have used the numerical values of C_{ijs} to check their mechanical stabilities. We also discussed the electronic properties: band structure, total and partial electronic density diagrams (TDOS and PDOS).

الملخص

لقد قمنا في هذا العمل، بدراسة للخصائص البنيوية، المرنة و الإلكترونية للمركب الثلاثي RbBSe_3 ، الذي يتبلور في هيكل أحادي وينتمي إلى مجموعة $P2_1/c$ (N14). استخدمنا طريقة حساب ab initio ، وهي الطريقة التي تدخل في إطار نظرية الكثافة الدالية (DFT) تم حساب طاقة التبادل- الإرتباط عن طريق تقريب التدرج المعمم PBE باستعمال البرنامج CRYSTAL. قمنا أولاً بحساب ثوابتهم المرنة C_{ijs} في الحالة أحادية البلورية ومن هذه القيم العددية المتحصل عليها، تم إيجاد الخصائص المرتبطة بأحادية ومتعددة البلورية ، لاسيما معامل الانضغاط ، ومعامل القص ، ومعامل يونغ ، ونسبة بواسون ، ومؤشر تباين الخواص المرنة ل Pugh ، وسرعة الموجة المرنة ودرجة حرارة ديبي ، باستخدام تقديرات تقريبية من Voigt و Russ و Hill. كما استخدمنا القيم العددية لـ C_{ijs} للتحقق من ثباتها الميكانيكي. ناقشنا أيضاً الخصائص الإلكترونية: من خلال حساب مستويات الطاقة، و كثافة الحالة الإلكترونية الكلية والجزئية (TDOS و PDOS).

Mots clés, Keyword, الكلمات المفتاحية :

- Persélenoborates, Propriétés physiques, RbBSe_3 , PBE, Crystal, DFT.
- Perselenoborates, Physical properties, RbBSe_3 , PBE, Crystal, DFT.
- RbBSe_3 , PBE, Crystal, DFT, الخصائص الفيزيائية ، بيرسيلينوبورات