

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : Physique des matériaux

Par :

DJAIDIR Hadda

THEME

**Etude de quelques propriétés physiques
du composé BiVO_4 par le premier principe**

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

HALIT Mohamed

BENMAHKLOUF Abdenour

MAABED Saïd

BOUCHENAFI Mohamed

Président

Examineur

Examineur

Rapporteur

Année Universitaire 2017- 2018

Dédicaces

A ma mère qui m'a Portée dans son ventre pendant près de neuf mois , celle qui m'a amenée dans cette vie et m'a offerte tant d'affection ,et de soutien: Un immense merci maman pour m'avoir donnée l'opportunité de parvenir au bout de ce long chemin .

Amon père toi qui m'as appris que la vie est un combat qui vaut la peine d'être vécu :

Merci pour la compréhension .

Grâce a dieu puis a vous qu'aujourd'hui, je vais cueillir le fruit de mes études

"Que dieu vous gardent pour nous "

Amon cher frère :Abdelkader

A mes très chères sœurs :Nakhla ,Mebarka , Fatima , Zohra , Kheira ,Halima ,et leur époux .

A mes chères sœurs :Meriem ,Amra ,et Imane .

A tous les membres de ma famille qui mont tant encouragée et soutenue tout au long de mon cursus scolaire et universitaire .

A tous mes amis(e) et mes collègues , je leur exprime ma profonde sympathie et leur souhaite beaucoup de bien .

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS ET A ceux qui ont cru en moi



Remerciement

Avant toute chose, Nous remercierons ALLAH le tout puissant, de nous avoir donnée la force et la patience pour mener à terme ce travail

Ma reconnaissance va a monsieur BOUCHENAFI Mohamed Maitre Assistant-A à l'université de Laghouat .pour avoir bien me accueillir et pour l'intérêt qu'il a porté a ce sujet au cours de fructueuses discussion lors de la réduction de ce mémoire.

Qu'il veuille bien accepter l'expression de mes sincères remerciements pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail en acceptent d'en être rapporteur.

Je remercie Monsieur HALIT Mohamed

Maitre de conférences-A à l'université de Laghouat. qui m'a fait l'honneur d'accepte de juger ce travail et de présider le jury du mémoire ; je lui en suis particulièrement reconnaissant Il m'a fait l'honneur d'avoir accepter de juger ce travail ; et je lui suis particulièrement reconnaissant pour les remarques constructives qu'il a formulé.

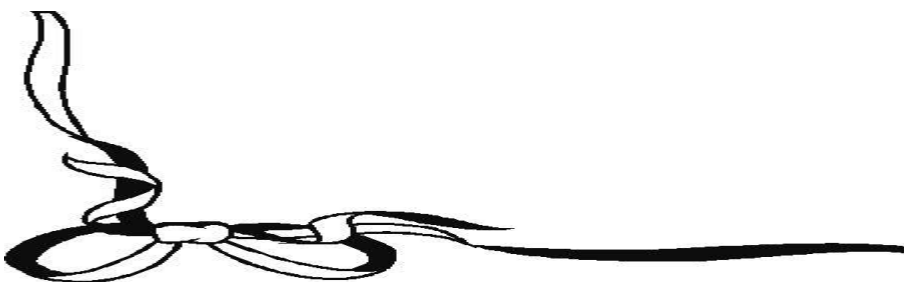
Je remercie BENMAHKLOUF Abdenour

aitre de conférences-B à l'université de Laghouat. D'avoir accepter d'être membre de jury de soutenance.

Je remercie Monsieur MAABED Said Maitre Assistant-A à l'université de Laghouat .D'avoir accepter d'être membre de jury de soutenance.

J'adresse mes vives reconnaissances à tous les membres du laboratoire de Physique des matériaux de l'université de Laghouat Passé ensemble. Aux enseignants et personnels de Département de sciences de la Matière de Laghouat.

Enfin, adressons mes plus sincères remerciements à ma familles : et tous mes proches et amis, qui m'ont accompagnés, aidé, soutenu et encouragé tout au long de la réalisation de ce mémoire.



Sommaire

<i>Introduction général</i>	01
-----------------------------------	----

Chapitre I: Etat d'art des orthovanadate

I.1.Introduction	04
I.2. synthèse de composé BiVO₄	05
I.3. Le semi-conducteur vanadate de bismuth BiVO₄	05

Chapitre II : Aperçu sur les méthodes de calcul

II.1.Introduction	12
II.2.Equation de Schrödinger	12
II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer	13
II.2.2. L'approximation de Hartree	14
II.2.3. Approximation de Hartree-Fock	15
II.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)	15
II.3.1. Théorie de Hohenberg-Kohn-Sham	16
II.4. Fonctionnelle d'échange et de corrélation	18
II.4.1. Approximation de la densité locale (LDA)	18
II.4.2.Approximation du gradient généralisé (GGA)	18
II.4.3.Fonctionnelle hybrides	19
II.5. Propriétés Electroniques	19
II.5.1. Conducteurs, isolants et semi-conducteurs	19
II.5.2. Les bandes d'énergie	19
II.5.3. Les semi-conducteurs à gap direct et gap indirect	21
II.6. Les propriétés élastiques des matériaux	21
II.6.1 Le tenseur de déformation	21
II.6.2. Le tenseur des contraintes	22
II.6.3.Loi de Hooke et tenseur d'élasticité	23
II.6.4. Les Modules d'élasticité	24
II.6.4.1. Introduction	24

II.6.4.2. Module de Young.....	25
II.6.4.3. Coefficient de Poisson.....	25
II.6.4.4. Module de <i>compressibilité</i>.....	25
II.6.5.Déformation isotrope et module de Voigt.....	26
II.7.Contrainte isotrope et module de Reuss.....	27
II.8. Le code CASTEP.....	28

Chapitre III :Résultats Et discussions

III.1. Introduction.....	34
III.2.Choix de la méthode de calcul et les paramètres de convergence .	34
III.2.1. Méthode de calcul	34
III.2.2. Choix des paramètres de convergence Ecut et Nkpt	35
III.3. Propriétés physiques du composé BiVO₄ à pression nulle	36
III.3.1. Propriétés structural	36
III.3.2. Propriétés électroniques	38
III.3.3. Les Propriétés élastique	41
III.4. Effet de pression sur les propriétés pyhsiques de la structure Scheelite BiVO₄	42
III.4.1. Introduction	42
III.4.2. Effet de pression sur les propriétés structurals du BiVO₄	42
III.4.3. Effet de pression sur les Propriétés électroniques du BiVO₄.....	45
III.4.4. Effet de presion sur les propriétés élastiques du BiVO₄	46
III.4.4.1.Les modules d'élasticité sous pression	48

La liste des figures

Figure .I.1 :Les trois phases cristallines de BiVO ₄	06
Figure .II.1 : Diagramme de résolution des équations de Kohn Sham.....	17
Figure .II.2 :Structure de bandes d'énergie des matériaux ; Isolants, Semi-conducteurs et Métaux.....	20
Figure .II.3 : Structure de bande d'énergie du- gap indirect et -gap direct.....	21
Figure. II.4 : Les composantes du tenseur des contraintes.....	23
Figure. III.1. Convergence de l'énergie totale E_{Tot} en fonction de l'énergie de coupure E_{cut}	35
Figure.III.2. Convergence de l'énergie totale E_{Tot} en fonction du nombre de points N_{kpt}	36
Figure .III-3 : la maille conventionnelle de la structure tétragonale scheelite du composé BiVO ₄	37
Figure III.4 : La structure des bandes de BiVO ₄ pour P=0Gpa	39
Figure-III-5 Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour le composé BiVO ₄ calculées en employant la GGA	40
Figure.III.6. Evolution des paramètres de mailles a et c et le volume V en fonction de la pression pour la structure BiVO ₄ dans sa phase scheelite calculer avec l'approche GGA-PBE	43
Figure.III.7. Variation du rapport a/a_0 , c/c_0 et v/v_0 avec la pression pour la structure BiVO ₄ dans sa phase scheelite calculé avec l'approche GGA.....	44
Figure.III.8. Variation des distances interatomiques O-Bi et O-V entre proches voisins avec la pression pour la structure BiVO ₄ dans sa phase scheelite calculé avec l'approche GGA	45
Figure. III.9. Variation de l'énergie de gap BiVO ₄ en fonction de la pression.....	46

Figure. III. 10. Variation des constantes élastiques C_{ij} avec la pression pour BiVO_4 . Les résultants sont obtenus avec la GGA.....	47
Figure III.11 Evolution des conditions de stabilité mécanique en fonction de la pression pour la structure BiVO_4 dans sa phase scheelite	48
Figure .III.12 Variation des Modules d'élasticité isotropes (B et G) avec la pression pour BiVO_4 , calculés par la GG.....	49
Figure III.13. Variation des Module de B/G, en fonction de la pression, pour BiVO_4 . Les résultats sont obtenus avec la GGA.....	50

La liste des tableaux

Tableau .II.01 donne la correspondance entre la notation tensorielle et la notation matricielle	23
Tableau.III.2 : Les valeurs des paramètres de maille optimisés pour le BiVO ₄ à pression 0 GPa. Cal. (résultats de calcul). Exp. (expérience).....	38
Tableau.III.3 : Les positions atomiques, calculées (Cal.) et mesurées (Exp.), de la structure tétragonale BiVO ₄ à pression 0 GPa.....	38
Tableau.III.4. Longueur interatomique entre plus proches voisins de la structure BiVO ₄	41
Tableau III.5. Les modules d'élasticité C _{ij} en 0 GPa.....	42
Tableau.III.6. Les coefficients de l'équation de variation C _{ij} en fonction de pression..	47
Tableau III.7. La compressibilité B ₀ à pression nulle et la dérivé du module de compressibilité	49

Introduction général

Les calculs des structures électroniques effectués par les physiciens du solide ont d'abord constitués un outil très efficace pour la compréhension des relations existant entre structures cristallographiques et propriétés physique. De nos jours, les méthodes *ab-initio* sont devenues un outil incontournable dans le calcul des propriétés structurales, électroniques et élastiques des systèmes les plus complexes ainsi que d'autre propriétés physiques. Ces méthodes sont aussi devenues un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux et elles ont parfois remplacé des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

Le but de ce travail est de calculer les propriétés structurales, élastiques et électroniques à pression et température nulle et simulé l'effet de pression sur ces propriétés physiques du composé ternaires bismuth de vanadate BiVO_4 . Les calculs ont été effectués par le code CASTEP (Cambridge serial total Energy Package). Ce programme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et utilise la méthodes des ondes planes avec l'approche des pseudo potentiel.

Ce mémoire comprend trois chapitres :

- Dans le premier chapitre concerne l'étude bibliographique des propriétés physique du composé BiVO_4 , les état d'art des orthovanadate .

- Dans le deuxième chapitre, nous rappelons le principe de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [1] qui utilise la densité électronique comme variable fondamentale. Ainsi, toutes les propriétés physiques, notamment l'énergie totale du système d'électrons peuvent être exprimés comme une fonction de celle-ci. Cette densité peut être obtenue par la résolution des équations de Kohn et Sham [2], pour un système mono électroniques.

- Le chapitre trois est consacré à la présentation des résultats de nos calculs en les comparant avec les résultats d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

Références

1. Nikogosyan, D.N., *Nonlinear optical crystals: a complete survey* 2006: Springer Science & Business Media.
2. Hiura, H., T. Miyazaki, and T. Kanayama, *Formation of metal-encapsulating Si cage clusters*. *Physical Review Letters*, 2001. **86**(9): p. 1733.

Chapitre I

Etat d'art des orthovanadate

II.1. Introduction :

Les orthovanadates sont des composés ternaires de la stœchiométrie AVO_4 où A est un élément trivalent. Ces matériaux, bien connus depuis longtemps, font partie de la famille des semi-conducteurs à petit gap. Ces composés sont en fait des matériaux technologiquement importants et ont une longue histoire de l'application pratique depuis $CaWO_4$ (la scheelite minérale utilisée pour la première fois par Thomas A. Edison en 1896 pour détecter les rayons X [1]). La plupart des orthovanadates cristallisent dans une structure de type zircon tétragonale - groupe d'espace ($I4_1/amd$) [2-4], certaines des exceptions étant triclinique $AlVO_4$ (groupe d'espace : $P1$) [5] et de $BiVO_4$ de phase tétragonale scheelite (groupe d'espace $I4_1/a$) [6]. En raison de leurs propriétés optiques intéressantes, ces composés ont suscité un intérêt plus expérimental et théorique dans la recherche de matériaux inorganiques nouveaux destinés à être utilisés dans l'industrie en tant que matériaux de cathodoluminescence et scintillateurs [2, 7, 8], photocatalyseurs [9-11] et matériaux pour l'optique non linéaire [12, 13]. À l'heure actuelle, les orthovanadates (AVO_4) sont apparus comme des matériaux optiques prometteurs pour les applications laser biréfringentes à l'état solide [14, 15], et des recherches intensives ont été menées sur l'évolution structurale des composés ABO_4 zircon- et scheelite type dans des conditions extrêmes [16-18].

En particulier, parmi les structures prometteuses, le vanadate de bismuth ($BiVO_4$) est digne d'intérêt puisqu'il possède les caractéristiques requises pour concurrencer les photocatalyseurs déjà exploités [19]. De plus, les nanostructures $BiVO_4$ ont suscité un grand intérêt en raison de leurs propriétés électriques, optiques et mécaniques. Particulièrement, le semi-conducteur de bismuth de vanadate $BiVO_4$ absorbe la lumière avec une bande interdite qui varie de 2,3-2,4 eV.

II.2. Synthèse de composé BiVO₄ :

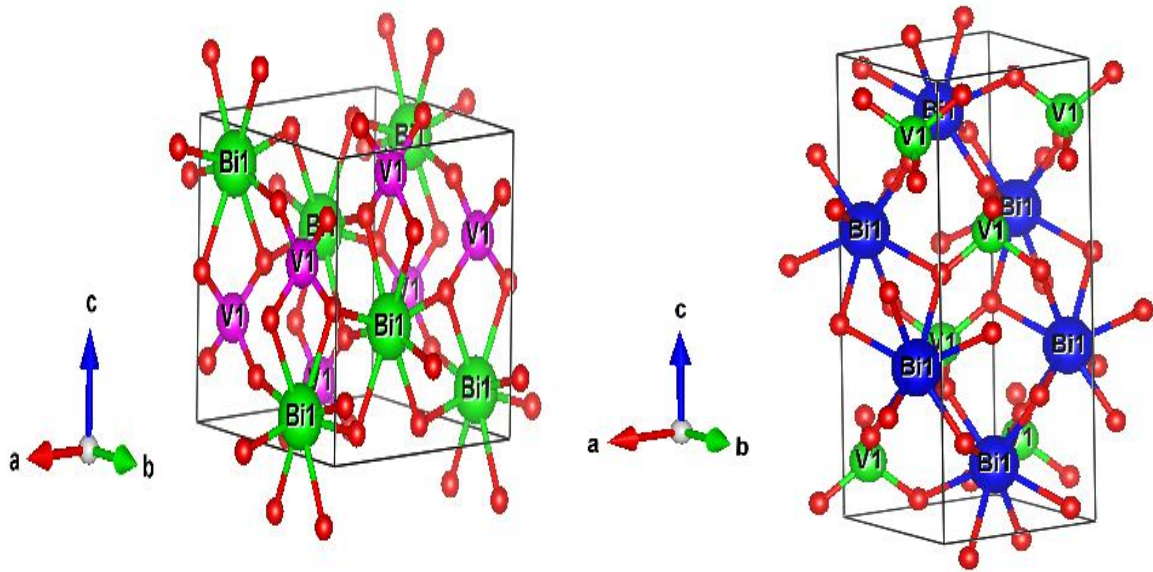
Plusieurs travaux ont été réalisés pour la synthèse, la caractérisation et l'analyse des propriétés physiques du composé de vanadate de Bismuth BiVO₄. Parmi ces travaux, on cite la plus importante: La structure de Zircone qui a été déterminée par Qurashi et Barnes (1952, 1953). Dans leurs tentatives pour synthétiser la phase Zircone Roth et Waring (1963) ont obtenu une seule phase qui s'est avérée être une forme monoclinique de BiVO₄, isostructural avec fergusonite [20]. Ces auteurs ont observé que le BiVO₄ monoclinique (fergusonite) subissait une transition de phase vers une phase tétragonale du type scheelite à environ 530 K. Contrairement à la Zircone, ces deux structures (fergusonite et scheelite) ont été affinées à partir de données de diffraction précises (David et al., 1979, Sleight et al., 1979). Des monocristaux de BiVO₄, sont synthétisés par Mariathasan et al [21] en 1982.

Il existe un héritage important de travaux de synthèse sur le vanadate de bismuth ; par exemple, réaction à l'état solide, hydrothermal et décomposition organométallique.

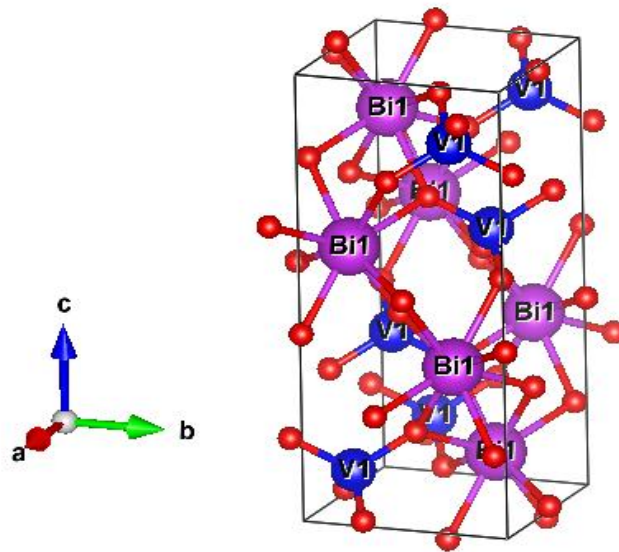
II.3. Le semi-conducteur vanadate de bismuth BiVO₄ :

La demande scientifique et technologique croissante, sans cesse, de nouveaux matériaux aux caractéristiques exceptionnelles a permis la découverte de nouvelles propriétés pour le cas des matériaux ABO₄. Au cours des dernières années, les orthovanadates (**LuVO₄**, **YVO₄**, **ScVO₄**, **BiVO₄**) ont été d'un immense intérêt en raison de leurs propriétés remarquables. En particulier, les composés **BiVO₄** type scheelite (*Figure.1.1*) possèdent des propriétés physico-chimiques très attractives. Par exemple ; le BiVO₄, a fait l'objet de recherches intensives en tant que photoanode à semi-conducteur absorbant la lumière visible pour application comme photo catalyseurs [22, 23] avec une bande interdite de ~ 2,3-2,9 eV. En raison ; le vanadate de bismuth présente l'avantage d'être non toxique, stable chimiquement et thermiquement et absorbe une partie du spectre visible.

Depuis le premier rapport sur la préparation des cristaux de vanadate de bismuth en 1925 [24], Un énorme effort a été fait pour synthétiser BiVO₄ monoclinique en raison de ses propriétés fascinantes spécialement liées aux changements structuraux. Il est rapporté que BiVO₄ existe principalement en trois phases cristallines: le zircon tétragonale (a), la scheelite monoclinique (scheelite déformée) (b), et la structure tétragonale scheelite (c) [25].



(a) le zircon tétragonale (b) la scheelite monoclinique



(c) la structure tétragonale scheelite

Figure .I.1: Les trois phases cristallines de BiVO_4

Reference

- [1] D. Errandonea and F. J. Manjon, "Pressure effects on the structural and electronic properties of ABX₄ scintillating crystals," *Progress in Materials Science*, vol. 53, pp. 711-773, 2008.
- [2] D. F. Mullica, E. Sappenfield, M. Abraham, B. Chakoumakos, and L. Boatner, "Structural investigations of several LnVO₄ compounds," *Inorganica chimica acta*, vol. 248, pp. 85-88, 1996.
- [3] A. Aldred, "Cell volumes of APO₄, AVO₄, and ANbO₄ compounds, where A= Sc, Y, La–Lu," *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, vol. 40, pp. 569-574, 1984.
- [4] B. C. Chakoumakos, M. M. Abraham, and L. A. Boatner, "Crystal structure refinements of zircon-type MVO₄ (M= Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 109, pp. 197-202, 1994.
- [5] U. G. Nielsen, A. Boisen, M. Brorson, C. J. Jacobsen, H. J. Jakobsen, and J. Skibsted, "Aluminum orthovanadate (AlVO₄): Synthesis and characterization by ²⁷Al and ⁵¹V MAS and MQMAS NMR spectroscopy," *Inorganic Chemistry*, vol. 41, pp. 6432-6439, 2002.
- [6] A. Sleight, H.-Y. Chen, A. Ferretti, and D. Cox, "Crystal growth and structure of BiVO₄," *Materials Research Bulletin*, vol. 14, pp. 1571-1581, 1979.
- [7] A. Lempicki, E. Berman, A. Wojtowicz, M. Balcerzyk, and L. Boatner, "Cerium-doped orthophosphates: new promising scintillators," *IEEE transactions on nuclear science*, vol. 40, pp. 384-387, 1993.
- [8] A. Wojtowicz, D. Wenevski, A. Lempicki, and L. Boatner, "Scintillation mechanisms in rare earth orthophosphates," *Radiation Effects and Defects in Solids*, vol. 135, pp. 305-310, 1995.
- [9] Z. M. Fang, Q. Hong, Z. H. Zhou, S. J. Dai, W. Z. Weng, and H. L. Wan, "Oxidative dehydrogenation of propane over a series of low-temperature rare earth orthovanadate catalysts prepared by the nitrate method," *Catalysis letters*, vol. 61, pp. 39-44, 1999.
- [10] M. Martinez-Huerta, J. Coronado, M. Fernández-García, A. Iglesias-Juez, G. Deo, J. Fierro, and M. Banares, "Nature of the vanadia–ceria interface in V⁵⁺/CeO₂ catalysts and its relevance for the solid-state reaction toward CeVO₄ and catalytic properties," *Journal of Catalysis*, vol. 225, pp. 240-248, 2004.

- [11] N. Ekthammathat, T. Thongtem, A. Phuruangrat, and S. Thongtem, "Synthesis and characterization of CeVO₄ by microwave radiation method and its photocatalytic activity," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2013, p. 5, 2013.
- [12] A. A. Kaminskii, K.-i. Ueda, H. J. Eichler, Y. Kuwano, H. Kouta, S. N. Bagaev, T. H. Chyba, J. C. Barnes, G. M. Gad, and T. Murai, "Tetragonal vanadates YVO₄ and GdVO₄—new efficient χ (3)-materials for Raman lasers," *Optics communications*, vol. 194, pp. 201-206, 2001.
- [13] A. Kaminskii, H. Rhee, H. Eichler, K. Ueda, K. Oka, and H. Shibata, "New χ (3)-nonlinear-laser manifestations in tetragonal LuVO₄ crystal: more than sesqui-octave Raman-induced Stokes and anti-Stokes comb generation and cascaded self-frequency "tripling"," *Applied Physics B*, vol. 93, p. 865, 2008.
- [14] W. Ryba-Romanowski, "YVO₄ crystals—puzzles and challenges," *Crystal Research and Technology*, vol. 38, pp. 225-236, 2003.
- [15] S. Miyazawa, "Optical crystals survived in information technology systems," *OPTOELECTRONICS REVIEW*, pp. 77-84, 2003.
- [16] V. Panchal, D. Errandonea, A. Segura, P. Rodriguez-Hernandez, A. Muñoz, S. Lopez-Moreno, and M. Bettinelli, "The electronic structure of zircon-type orthovanadates: Effects of high-pressure and cation substitution," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, p. 043723, 2011.
- [17] S.-F. Sheng, "Pressure-induced phase transition for ScVO₄: A first-principles study," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 426, pp. 20-23, 2013.
- [18] A. B. Garg, D. Errandonea, P. Rodríguez-Hernández, and A. Muñoz, "ScVO₄ under non-hydrostatic compression: a new metastable polymorph," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 29, p. 055401, 2016.
- [19] H. Liu, R. Nakamura, and Y. Nakato, "Promoted photo-oxidation reactivity of particulate BiVO₄ photocatalyst prepared by a photoassisted sol-gel method," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152, pp. G856-G861, 2005.
- [20] J. Granzin and D. Pohl, "Refinement of pucherite, BiVO₄," *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, vol. 169, pp. 289-294, 1984.
- [21] J. Mariathan, R. Hazen, and L. Finger, "Crystal structure of the high-pressure form of BiVO₄," *Phase Transitions: A Multinational Journal*, vol. 6, pp. 165-173, 1986.
- [22] T. Das, X. Rocquefelte, R. Laskowski, L. Lajaunie, S. Jobic, P. Blaha, and K. Schwarz, "Investigation of the Optical and Excitonic Properties of the Visible Light-

- Driven Photocatalytic BiVO₄ Material," *Chemistry of Materials*, vol. 29, pp. 3380-3386, 2017.
- [23] S. G. Hosseini and S. Safshekan, "Synthesis, characterization and application of BiVO₄ photoanode for photoelectrochemical oxidation of chlorate," *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 38, pp. 710-716, 2017.
- [24] E. Zintl and L. Varino, "Process for the manufacture of pure bismuth vanadate," *German Patent*, vol. 422947, 1925.
- [25] A. R. Lim, S. H. Choh, and M. S. Jang, "Prominent ferroelastic domain walls in BiVO₄ crystal," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 7, p. 7309, 1995.

Chapitre II

Aperçu

sur les méthodes de calcul

II.1. Introduction :

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique.

Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de **Schrödinger** extrêmement difficile, et comme l'a déclaré **Dirac** (en 1929) [1]. Le progrès dépend du développement des techniques approximées suffisamment précises.

II.2. Equation de Schrödinger :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système composé de N ions et n électrons, est contenue dans la fonction d'onde ψ du système ; elle est une fonction de coordonnées des noyaux et des électrons, obtenue par la mécanique quantique dont la base est résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps qui s'écrit sous la forme:

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II.01})$$

Où : E est l'énergie totale du système, ψ sa fonction d'onde et 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).

$$H_{tot} = T_N + T_e + V_{ee} + V_{Ne} + V_{NN} \quad (\text{II.02})$$

Avec:

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

$$T_N = \frac{-\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

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

$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|}$: L'énergie potentielle d'interaction noyau-noyau.

$V_{Ne} = \sum_{i,k} u_{ik} = - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|}$: L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$H\psi = \frac{-\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k + \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (\text{II.03})$$

La solution de l'équation (3) conduit à la résolution d'un problème à **N** corps qui n'est accessible qu'au prix de certaines approximations. Ces dernières doivent refléter une certaine réalité physique.

II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer :

Suivant **Born** et **Oppenheimer**[2], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est plus de trois ordres de grandeur supérieure à celle des électrons. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique **T_n** des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux **V_{n-n}** devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien total peut alors être remplacé par l'hamiltonien électronique suivante[3]:

$$H_{tot} = T_e + V_{ee} + V_{Ne} \quad (\text{II.04})$$

L'équation de Schrödinger est donc réécrite de la façon suivante :

$$H_e \psi = E_e \psi \quad (\text{II.05})$$

Avec ψ et **E_e**: l'état propre et l'énergie propre du système de **N_e** électrons. **E_{totale}**: L'énergie totale du système est alors donnée par :

$$E_{totale} = E_{el} + V_{NN} \quad (\text{II.06})$$

Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution exacte de (I.05) est toujours impossible. Cependant il est possible d'accéder à l'état fondamental du système, l'énergie associée répondant à un principe variationnel. En effet l'état fondamental du système de **N_e** électrons est par définition l'état qui minimise l'énergie **E_e**. C'est dans la recherche de minimum d'énergies que les techniques ab-initio vont intervenir.

II.2.2. 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 créée par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à-dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créée 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

$$H = \sum_i H_i \text{ (II.07)}$$

Avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \text{ (II.08)}$$

Tel que $U_i(r_i) = -\sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_0^k|}$ 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).

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

L'équation (II.08) s'écrit :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) \text{ (II.09)}$$

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

$$\varphi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \varphi_3(r_3) \dots \varphi_n(r_n) \text{ (II.10)}$$

$$E = E_e = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n \text{ (II.11)}$$

Avec :

$$H_i \varphi_i = E_i \varphi_i \text{ (II.12)}$$

$$H_e \varphi_e = E_e \varphi_e \text{ (II.13)}$$

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \text{ (II.14)}$$

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, pour corriger

Ce défaut Fock, a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, en utilisant une autre Approximation dite Hartree-fock[4].

II.2.3. Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock a été introduire pour tenir copte du spin des électrons, et donc du principe « d'exclusion de Pauli » pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans cette approximation Fock a exprimé la fonction d'onde multiélectronique φ comme déterminant de Slater construit à partir de N fonction d'onde mono-électronique.

$$\varphi_e = \varphi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1)\varphi_1(r_2) \dots \dots \varphi_1(r_n) \\ \varphi_2(r_1)\varphi_2(r_3) \dots \dots \varphi_2(r_n) \\ \varphi_3(r_1)\varphi_3(r_2) \dots \dots \varphi_3(r_n) \\ \vdots \\ \varphi_n(r_1)\varphi_n(r_2) \dots \dots \varphi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.15})$$

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

Le système d'équation (I.15) se résout de manière auto-cohérente dans la mesure où potentiel dépend des fonctions d'onde. Cette approximation conduit à de bons résultats notamment en physique moléculaire, mais dans le cas des systèmes étendus comme les solides restes difficiles[5].

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

En 1927, Walter KOHN et Pierre HOHENBERG [3] ont proposé une nouvelle idée qui consiste à remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique, fonction plus simple et plus maniable. Le concept de cette idée nommée DFT (density functional theory) est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de la densité de probabilité électronique qui minimise l'énergie du système. C'est en fait une idée ancienne datant principalement aux travaux de Thomas [6] et de Fermi [7] exprimant toute les contributions d'énergie totale en termes de la densité électronique.

II.3.1. Théorie de Hohenberg-Kohn-Sham

➤ Théorèmes fondamentaux

La formulation développée par Hohenberg et Kohn[8], est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels :

Théorème 1

L'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un Potentiel extérieur (\vec{r}) peut-être écrite sous la forme :

$$E_V[\rho_0] = F[\rho_0] + \int d\vec{r} V(\vec{r})\rho_0(\vec{r}) \quad (\text{II. 16})$$

Où $\rho_0(\vec{r})$ est la densité dans l'état fondamental et $F[\rho_0]$ est une fonctionnelle universelle de ρ_0 (c'est-à-dire indépendante de V), qui peut s'écrire sous forme d'une addition de la fonctionnelle de l'énergie cinétique $T[\rho_0]$ et celle l'interaction coulombien répulsif électron-électron $E_{ee}[\rho_0]$:

$$F[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] \quad (\text{I. 17})$$

Théorème 2

Si nous considérons la densité $\rho(\vec{r})$ comme une variable dans $E_V[\rho]$, donc $E_V[\rho]$ peut être obtenue en minimisant $E_V[\rho]$, sur l'ensemble des densités. En d'autre terme c'est la propriété variationnelle de la fonctionnelle énergie :

$$E_V[\rho_0] = \min E_V[\rho] \quad (\text{II. 18})$$

➤ Equation de Kohn et Sham

L'idée de base de Kohn et Sham[9], est de représenter un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V(\vec{r})$ par un système de N électrons sans interactions se remuant dans un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$. Pour des électrons sans interaction, la fonctionnelle $F[\rho_0]$ se réduit à l'énergie cinétique de N électrons indépendants ; nous la nommerons $T_0[\rho]$. La fonctionnelle énergie s'écrit dans ce cas :

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

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 électronique est donnée par la somme des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{occup} \varphi_i^*(r)\varphi_i(r) \text{ (II.21)}$$

Les φ_i sont les états d'une seule particule.

$$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(r)}{4\pi\epsilon_0} d(r): \text{ (Est le potentiel de Hartree'électrons)}$$

Les équations (I.18), (I.19), (I.20) sont les équations de Kohn-Sham. Elles doivent être résolues de façon auto-cohérente car le potentiel $V_{eff}(\vec{r})$ qui permet de calculer la densité dépend lui-même de la densité.

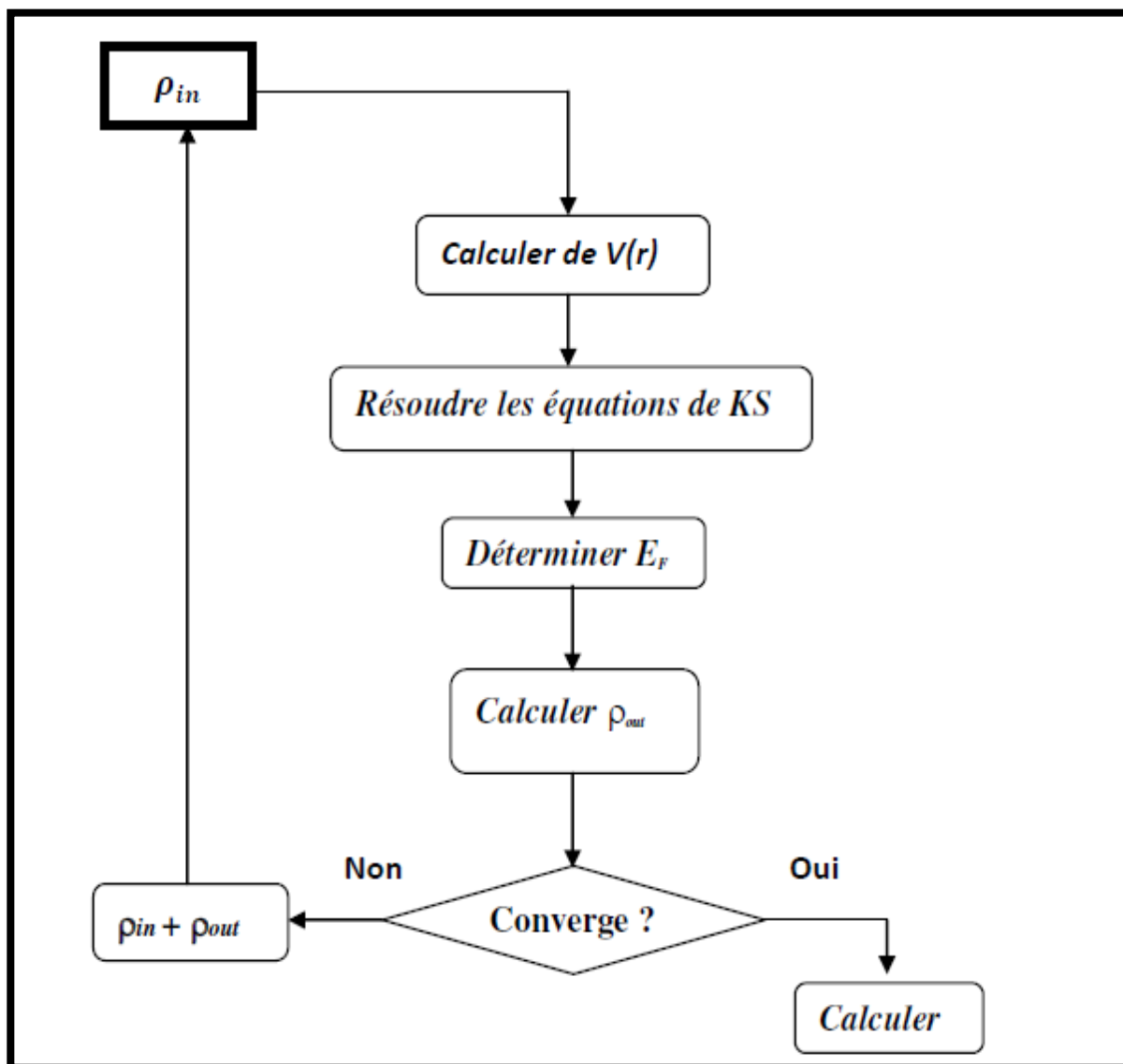


Figure .II.1 :Diagramme de résolution des équations de Kohn Sham.

II.4. Fonctionnelle d'échange et de corrélation

Un des enjeux essentiels de la DFT est de trouver la meilleure expression possible pour $E_{xc}[\rho]$. C'est l'exactitude de ce terme qui rendrait la modélisation selon la DFT exacte. En théorie, des différentes approximations sont proposées afin d'améliorer le traitement de cette fonctionnelle. Dans cette section nous allons donner un aperçu sur les fonctionnelles d'échange Adoptées dans ce travail.

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

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc}[\rho]$. Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [10] qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] dr^3 \quad (\text{II. 22})$$

Où $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité ρ que l'on connaît sa forme.

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II. 23})$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de spin Locale (LSDA: local spin Density Approximation) ou l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] dr^3 \quad (\text{II. 24})$$

II.4.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais ils y avaient des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA ou l'énergie E_{xc} est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r), \nabla_p(r)] dr^3 \quad (\text{II. 25})$$

La GGA est donnée par différentes para métrisation, parmi elles celles de Perdew et collaborateurs.

II.4.3. Fonctionnelle hybrides :

La troisième génération de fonctionnelles est celle des fonctionnels hybrides. Malgré que les GGA les plus courantes semblent donner des résultats satisfaisants pour tous types de liaisons chimiques (covalentes, ioniques, métalliques), la LDA et la GGA ne tiennent compte que des effets de corrélations à courte portée. Pour remédier à ce problème, il faut reformuler la séparation échange-corrélation en incluant les effets de corrélation à longue portée. Aujourd'hui la fonctionnelle la plus utilisée est la B3LYP, HSE06.

II.5. Propriétés Electroniques :

II.5.1. Conducteurs, isolants et semi-conducteurs :

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

- **Conducteurs** : la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent. Les électrons peuvent donc passer directement de la bande de valence à la bande de conduction et circuler dans tout le solide.
- **Isolants** : Les matériaux qui ont une résistivité ρ supérieure à $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ sont des isolants (matériaux non conducteurs de courant électrique). Parmi ces matériaux ; le verre, la silice (SiO_2) et le carbone (Diamant)... La conductivité des isolants est donc très faible $\sigma=1/\rho$.
- **Semi-conducteurs** : Dans un semi-conducteur, comme dans un isolant, ces deux bandes sont séparées par une bande interdite, appelée couramment par son équivalent anglais plus court « gap ». L'unique différence entre un semi-conducteur et un isolant est la largeur de cette bande interdite, largeur qui donne à chacun ses propriétés respectives.

II.5.2. Les bandes d'énergie :

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leurs vecteurs d'ondes. On les représente donc dans l'espace réciproque, et pour simplifier, ansles directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de conduction la plus haute, la bande de valence la plus basse, et

la bande interdite qui les sépare qui détermine principalement les propriétés de transport du semi-conducteur[11].

La distinction entre un conducteur, un isolant et un semi-conducteur dépend de la nature de la structure de bande selon le remplissage des bandes et la valeur du gap à $T = 0$ K. Lorsque la température tend vers 0 kelvin, on distingue trois cas (voir figure I.3):

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

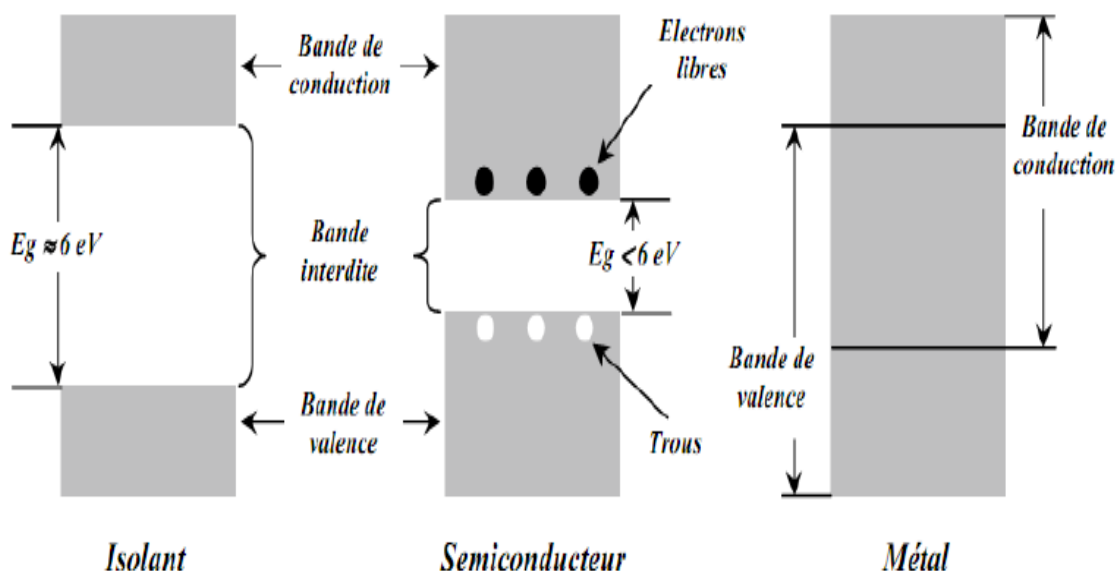


Figure II.2 : Structure de bandes d'énergie des matériaux ; Isolants, Semi-conducteurs et Métaux.

II.5.3. Les semi-conducteurs à gap direct et gap indirect:

Considérons le gap des différents semi-conducteurs. Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Les structures de bande représentées dans **Figure I.3** font apparaître deux cas fondamentaux de semi-conducteur. Les semi-conducteurs à gap indirect, dont les minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des k et les semi-conducteurs à gap direct pour lesquels ces extrema sont situés au même point de l'espace des k (au centre de la zone de Brillouin, en $k=0$). Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Par contre ceux qui ont un gap indirect, leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective, donc ayant une faible mobilité[12].

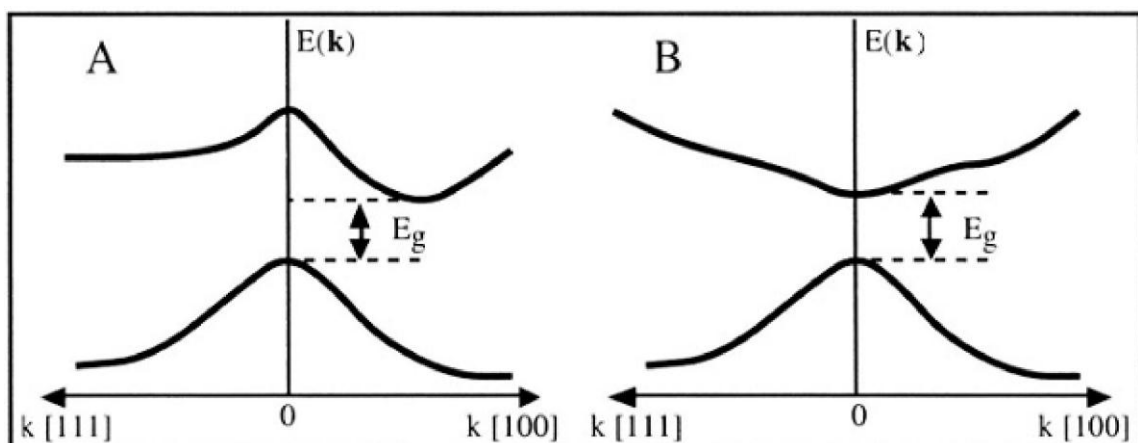


Figure. II.3: Structure de bande d'énergie du- gap indirect et -gap direct[13].

II.6. Les propriétés élastiques des matériaux :

II.6.1 Le tenseur de déformation :

Sous l'action de forces extérieures, les corps solides se déforment[14]. Ils changent de forme et de volume. Les déformations d'un objet sont mesurées généralement à partir d'une position initiale, qui est la position au repos de l'objet pour laquelle aucune force n'est appliquée à l'objet.

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

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_i}{\partial X_j} + \frac{\partial U_j}{\partial X_i} \right) \quad (\text{II-26})$$

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

Le tenseur de déformation symétrique s'écrit :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{XX} & \varepsilon_{XY} & \varepsilon_{XZ} \\ \varepsilon_{XY} & \varepsilon_{YY} & \varepsilon_{YZ} \\ \varepsilon_{XZ} & \varepsilon_{YZ} & \varepsilon_{ZZ} \end{pmatrix} \quad (\text{II-27})$$

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

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

$$\frac{\delta l}{l} (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) \begin{pmatrix} \varepsilon_{XX} & \varepsilon_{XY} & \varepsilon_{XZ} \\ \varepsilon_{XY} & \varepsilon_{YY} & \varepsilon_{YZ} \\ \varepsilon_{XZ} & \varepsilon_{YZ} & \varepsilon_{ZZ} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \end{pmatrix} \quad (\text{II-28})$$

II.6.2. Le tenseur des contraintes :

La contrainte est, par définition, la force qui s'exerce sur l'unité de surface du solide. Le tenseur des contraintes noté σ est également représenté par une matrice 3×3 symétrique, comme le tenseur des déformations. σ_{ij} représente le tenseur des contraintes. Dans cette notation, le premier indice (i) indique la direction de la force et le deuxième indice (j) indique la normale à la facette sur la quelles' applique la force (figure I.4).

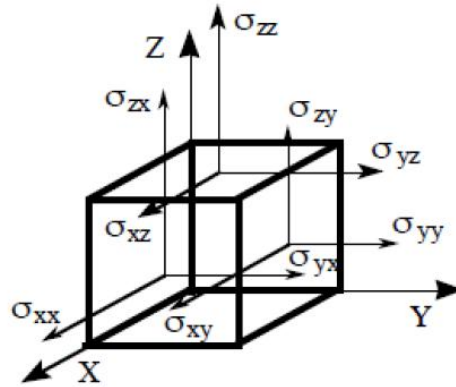


Figure .II.4: Les composantes du tenseur des contraintes.

Les composantes σ_{ii} sont appelées contraintes normales, car elles agissent perpendiculairement à une facette aux différentes faces du cube. Les éléments σ_{ij} avec $i \neq j$ sont les contraintes tangentielles puisque elles agissent dans le plan de la surface. Les composantes de la contrainte ont la dimension d'une force par unité de surface ou d'une énergie par unité de volume.

II.6.3. Loi de Hooke et tenseur d'élasticité :

La loi de Hook [15] établit que, dans un solide élastique et pour des faibles déformations, la déformation est directement proportionnelle aux contraintes appliquées. Si l'on reste en dessous de la limite élastique, les déformations subies par un cristal sont réversibles. Cela implique que le tenseur des déformations d'un cristal peut être relié au tenseur des contraintes par une loi linéaire appelée loi de Hook

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 C_{ijkl} \epsilon_{kl} \tag{II-29}$$

Où C_{ijkl} est un tenseur d'ordre 4 appelé tenseur de rigidité élastique et il définit les constantes élastiques, avec i, j, k, l variant de 1 à 3.

Les symétries des tenseurs de contraintes et de déformations font que ce tenseur de rang 4 se ramène généralement à une matrice $C_{\alpha\beta}$ (6x6) en utilisant la notation de Voigt [16]:

Notation tensorielle	xx	yy	zz	yz	xz	xy
Notation matricielle	1	2	3	4	5	6

Le tableau 01 donne la correspondance entre la notation tensorielle et la notation matricielle.

Le tenseur des contraintes et le tenseur des déformations deviennent des vecteur σ_α et ε_β et la loi de Hooke s'exprime alors :

$$\sigma_\alpha = \sum_{\beta=1}^6 C_{\alpha\beta} \varepsilon_\beta \tag{II-30}$$

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

Les $C_{\alpha\beta}$ représentent les composantes du tenseur des constantes élastiques qui est réduit maintenant à une matrice 6×6 possédant 36 coefficients. Des considérations sur le travail et l'énergie permettent de ramener ce nombre à **21** (cette matrice de **6×6** éléments est symétrique). La symétrie du cristal diminue aussi le nombre de paramètres indépendants. Par exemple, pour les matériaux de symétrie tétragonale , il n'y a que sept éléments indépendants non nul. Dans ce cas, la matrice C s'écrit

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & C_{16} \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ C_{16} & -C_{16} & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \tag{II-32}$$

II.6.4. Les Modules d'élasticité :

II.6.4.1. Introduction :

Le module d'élasticité (souvent appelé « module élastique ») est une grandeur intrinsèque d'un matériau, définie par le rapport de la contrainte à la déformation élastique provoquée par cette

contrainte. La déformation est exprimée comme une grandeur sans dimension. L'unité pratique souvent usitée du module est le MPa.

Le comportement élastique d'un matériau homogène isotrope et linéaire est caractérisé par deux modules (ou constantes) d'élasticité indépendants.

II.6.4.2. Module de Young :

Les tenseurs de déformations et contraintes sont utiles pour la description de la réaction d'un solide à une charge externe. Dans l'expression la plus simple, nous supposons que seulement une contrainte normale agit dans la direction X . La déformation du solide ε_{xx} est linéairement liée à la contrainte σ_{xx} par [17]:

$$\varepsilon_{xx} = \frac{1}{E} \sigma_{xx} \quad (\text{II.33})$$

E est une constante connue comme le module de Young, module élastique ou encore module de rigidité. Il représente l'aptitude d'un matériau à se déformer de façon élastique sous l'action d'une contrainte. Sa valeur est liée à l'intensité des liaisons atomiques.

II.6.4.3. Coefficient de Poisson :

Observons un même volume d'un matériau isotrope sollicité suivant trois directions orthogonales. Une déformation proportionnelle à la contrainte appliquée est observée dans la direction de traction. Dans les deux autres directions perpendiculaires, le matériau se rétracte proportionnellement à l'allongement subi dans la direction de traction. Le coefficient de proportionnalité ν est appelé **coefficient de Poisson**

$$\nu = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x} = -\frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_x} \quad (\text{II.34})$$

II.6.4.4. Module de compressibilité :

Ce module lie la variation ΔV du volume V lorsque la pression P varie d'une quantité ΔP . Par définition le module de **compressibilité** B est donné par [18]:

$$B = -V_0 \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{V=V_0} \quad (\text{II.35})$$

Comme nous travaillons ici à température T constant, on appelle B aussi *module de rigidité Isotherme* ou encore *module de compressibilité*. B permet de quantifier la réponse du solide à un changement de pression, c'est une quantité clé du matériau, qui intervient dans son équation d'état. Cependant, la dérivée suivant V n'est pas bien définie car on peut la faire selon des chemins différents.

II.6.5. Déformation isotrope et module de Voigt :

On peut calculer B en imposant une déformation isotrope. Nous prenons donc :

$$\varepsilon_{KL} = \varepsilon \delta_{KL} \quad (\text{II.36})$$

Où δ_{kl} est le symbole de Kronecker. L'équation I-6 nous donne :

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon \delta_{kl} = \sum_k C_{ijkk} \varepsilon \quad (\text{II.37})$$

La pression P est par définition :

$$P = -\frac{1}{3} \sum_k \sigma_{ij} \quad (\text{II-38})$$

Donc

$$P = -\frac{1}{3} \sum_{ik} C_{iikk} \varepsilon \quad (\text{II-39})$$

Lorsque le matériau de volume V_0 est soumis à la pression P (ou une contrainte σ), Il est soumis à une déformation isotrope $\varepsilon = \varepsilon_{ii}$ dans les trois directions de l'espace. Son volume devient $V = V_0 + \Delta V$. L'approximation linéaire du premier ordre en ε_{ii} permet d'écrire :

$$V + \Delta V = V_0 (1 + \sum_k \varepsilon_{ii}) \quad (\text{II-40})$$

$$V = V_0 (1 + 3\varepsilon) \frac{\partial V}{\partial \varepsilon} = 3 V_0 \quad (\text{II-41})$$

On en déduit que :

$$B = -V_0 \frac{\partial P}{\partial V} = -V_0 \frac{\partial P}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial V} = \frac{1}{9} \sum_{ik} C_{iikk} \quad (\text{II-42})$$

Ce module de rigidité ainsi exprimé, est appelé module de Voigt. Il est écrit sous la forme explicite suivante :

$$B_V = \frac{1}{9} \sum_{ik} C_{iikk} = \frac{1}{9} (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})) \quad (\text{II-43})$$

II.7. Contrainte isotrope et module de Reuss :

On peut aussi calculer B en imposant une contrainte isotrope [19]:

$$\sigma_{kl} = -P\delta_{kl} \quad (\text{II-44})$$

La relation linéaire entre la déformation ε et la contrainte est donnée par la relation :

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{ik} S_{ijkl} \sigma_{ijkl} = -P \sum_{ik} S_{ijkl} \quad (\text{II-45})$$

Ce module de rigidité est appelé **module de Reuss** et on l'écrit :

$$\frac{1}{B_R} = \sum_{ik} S_{ijkk} = S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}) \quad (\text{II-46})$$

Il montre que le module de compressibilité **B** d'un solide polycristallin est forcément compris entre ces deux limites ; le module de Voigt étant la limite supérieure et le module de Reuss la limite inférieure.

$$B_R \leq B \leq B_V$$

Le module de Young et le coefficient de poisson sont calculé par :

$$\begin{cases} E = \frac{9B_0G}{3B_0+G} \\ \nu = \frac{3B_0-2G}{2(B_0+G)} \end{cases} \quad (\text{II-47})$$

Pour la symétrie **Tétraгонаle** on a les formules qui nous permettent de calculer le module de cisaillement ainsi que le module de rigidité données par les relations [20]:

$$\begin{cases} G_R = \frac{15}{4(S_{11}+S_{33}-S_{12}-S_{23}-S_{13})+(S_{44}+S_{55}+S_{66})} \\ G_V = \frac{(C_{11}+C_{22}+C_{33})-C_{13}-C_{23}-C_{12}}{15} + \frac{(C_{44}+C_{55}+C_{66})}{5} \end{cases} \quad (\text{II-48})$$

Le module de rigidité pour le système tétraгонаle est :

$$\begin{cases} B_V = \frac{(c_{11}+c_{12})c_{33}-2c_{13}^2}{c_{11}+c_{12}+2c_{33}-4c_{13}} \\ B_R = \frac{1}{(2S_{11}+S_{33})+2(2S_{13}+S_{12})} \end{cases} \quad (\text{II-49})$$

II.8. Le code CASTEP

L'évolution de l'outil informatique dans les dernières décennies, a permis la réalisation des appareils de calculs très puissants. Ce progrès a été accompagné par l'apparition de codes de calcul dans tous les domaines et spécialement dans le domaine de l'état de la matière, solide liquide ou gaz. Depuis son apparition en 1990, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est imposée comme étant la méthode la plus sophistiquée pour les calculs quantiques de la structure électronique de la matière.

Les calculs effectués durant ce mémoire, sont faites à partir des méthodes *ab initio* dites du premiers principes en utilisant le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package)[21].

Ce logiciel a été développé par le professeur M.C.Payne dans le groupe de la théorie de la matière condensée à l'Université de Cambridge, Royaume-Uni[22]. Actuellement, ce code commercialisé par la société BIOVIA permet de résoudre des problèmes critiques dans les industries chimiques et des matériaux. CASTEP est un programme qui emploie la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour simuler les propriétés des solides, et peut prédire les propriétés physiques, y compris les constantes élastiques, les propriétés structurales, les structures de bande, la densité d'états, les densités de charge, les propriétés optiques et magnétiques. Ce code sert à simuler l'énergie totale par l'utilisation de l'intégration spéciale des K points dans la première zone de Brillouin avec une base d'ondes planes pour l'expansion des fonctions d'ondes. CASTEP fonctionne sous Windows et Linux, l'interface utilisateur est conforme aux normes de Microsoft. CASTEP est un logiciel souple qui combine la mécanique quantique, mécanique moléculaire, modélisation, et la simulation comme instrument d'analyse et les corrélations statistiques dans un environnement de modélisation facile à utiliser. CASTEP est aussi utilisé d'une manière très efficace pour étudier les propriétés des défauts ponctuels (lacunes, interstitiels, ...) et les défauts étendus (joints de grains, par exemple et des dislocations) dans des composés très complexes[23]. Pour réaliser un calcul, CASTEP nécessite des paramètres d'entrée tel que : La nature des atomes qui composent le matériau étudié et leurs positions, le système cristallin (réseau de Bravais, groupe d'espace) et les paramètres de maille ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$).

Référence

1. Dirac, P.A., *Quantum mechanics of many-electron systems*. Proc. R. Soc. Lond. A, 1929. **123**(792): p. 714-733.
2. Handy, N.C. and A.M. Lee, *The adiabatic approximation*. Chemical physics letters, 1996. **252**(5-6): p. 425-430.
3. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. Physical Review, 1964. **136**(3B): p. B864.
4. Hartree, D.R. *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods*. in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1928. Cambridge Univ Press.
5. Slater, J.C., *JC Slater*, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951). *Phys. Rev.*, 1951. **81**: p. 385.
6. Thomas, L. *LH Thomas*, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23**, 542 (1927). in *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 1927.
7. Fermi, E., *Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dell'atome*. Rend. Accad. Naz. Lincei, 1927. **6**(602-607): p. 32.
8. Hohenberg, P., *Phys. Rev.* **136**(1964) B 864; W. Kohn. L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 1965. **140**: p. A 1133.
9. Ordejón, P., E. Artacho, and J.M. Soler, *Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems*. Physical Review B, 1996. **53**(16): p. R10441.
10. Sham, L., *LJ Sham and W. Kohn*, *Phys. Rev.* **145**, 561 (1966). *Phys. Rev.*, 1966. **145**: p. 561.
11. Dehimi, S., *Etude de lasers à base des composés semi-conducteurs (InP, GaAs, GaP)*, 2011, Université El Hadj Lakhdar de Batna 1.
12. Gatt, F., *Etude ab initio des propriétés structurales; électroniques; élastiques et optiques des composés III-P*.2014.
13. Swarts, C., M. Daw, and T. McGill, *Bulk vacancies in Cd x Hg1-x Te*. Journal of Vacuum Science and Technology, 1982. **21**(1): p. 198-200.
14. Albuquerque, E., R. Loudon, and D. Tilley, *Theory of Brillouin scattering by Love waves*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1980. **13**(9): p. 1775.
15. Royer, D. and E. Dieulesaint, *Mesures optiques de déplacements d'amplitude 10⁻⁴ à 10⁻² Angström. Application aux ondes élastiques*. Revue de Physique Appliquée, 1989. **24**(8): p. 833-846.

16. Bottani, C., G. Ghislotti, and P. Mutti, *Brillouin scattering from shear horizontal surface phonons in buried SiO₂ layers*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1994. **6**(6): p. L85.
17. ZAZOUA, F., *Etude de la dureté et du magnétisme des di-borures à base des terres rares et de l'alliage Tm_{1-x}TixB₂ par la méthode DFT+ U*, 2016.
18. Kittel, C., P. McEuen, and J. Dion, *Physique de l'état solide: cours et problèmes* 2005: Dunod.
19. Nye, J., *Propriétés physiques des cristaux* 1961: Dunod.
20. Panda, K. and K.R. Chandran, *First principles determination of elastic constants and chemical bonding of titanium boride (TiB) on the basis of density functional theory*. Acta Materialia, 2006. **54**(6): p. 1641-1657.
21. Vanderbilt, D., *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. Physical Review B, 1990. **41**(11): p. 7892.
22. Payne, M.C., et al., *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*. Reviews of modern physics, 1992. **64**(4): p. 1045.
23. Clark, S.J., et al., *First principles methods using CASTEP*. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 2005. **220**(5/6): p. 567-570.

Chapitre III

*Résultats
et
discussions*

III.1. Introduction

Après avoir donné un aperçu sur l'état de l'art du composé de Bismuth de vanadate BiVO_4 , dans le chapitre III, nous présentons les résultats de calculs des propriétés physiques (structurales, électroniques, élastiques) de ce matériau. Chaque résultat sera discuté et interprété et comparé avec d'autres résultats issues d'autres travaux théoriques et expérimentales dans la littérature.

Les calculs ont été faites dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory). Pour réaliser ce travail, nous avons utilisé le code de calcul commercial connue CASTEP. Ce dernier est basé sur le formalisme du pseudo potentiel et des ondes planes (**PW-PP**). L'énergie d'échange et de corrélation est évaluée dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (**GGA-PBE**)[1].

En premier lieu, nous allons donner un bref aperçu sur le code de calcul CASTEP. Nous ferons ensuite une étude de convergence sur l'énergie total E_{Tot} du système en fonction des paramètres sont optimises énergie de coupure (E_{cut}) et échontinnage de zone brillions (N_{kpt}). Une fois obtenir les bonnes valeurs de E_{cut} et N_{kpt} nous calculons les propriétés structurales, électroniques et élastiques à pression 0 Gpa et température 0 K. En deuxième partie, nous allons simulé l'effet de pression sur les propriétés précédentes. Le chapitre sera achevé par une conclusion qui donne l'essentiel de nos résultats.

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

III.2.1. Méthode de calcul :

Dans ce mémoire, les calculs *ab initio* ont été réalisés par le code CASTEP qui utilise la méthode du pseudo-potentiel (PP-PW)[2]. Le potentiel d'échange et de corrélation a été décrit dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé GGA présenté par la variété de Perdew et Burk Ernzhof PPE [1]. Le type du pseudo-potentiel utilisé est l'ultrasoft de Vanderbilt[3]. qui réduit considérablement le nombre d'ondes planes exigées comparativement au pseudo-potentiel à normes conservées.

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

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

La précision des résultats de calculs DFT dépend de plusieurs paramètres. Le nombre de points k et l'énergie de coupure Ecut sont des paramètres essentiels est dominant dans ce domaine. Dans l'approche théorique des ondes planes dans CASTEP la précision augmente avec le l'augmentation de la taille de la base utilisée et le nombre de k points mis en jeu. Malheureusement, en pratique , il existe un compromis entre la précision de calcul, la capacité de la RAM et le temps de calcul lié au nombre de processus utilisé dans la simulation. La question posé est la suivante:Quelle sont les meilleurs valeurs de Ecut et de KPoints à choisir pour soulever ce problème?

Pour parvenir aux bonnes valeurs de l'énergie cinétique de coupure Ecut et le nombre de points k qui assurent la convergence de l'énergie totale du système étudié avec plus précision, on a varié l'énergie (Ecut) de 200eV à 700eV avec un pas de 100 eV, pour chacune de ces valeurs, nous avons déterminé l'énergie totale E_{Tot} puis on a tracé la courbe de la fonction $E_{Tot}(Ecut)$ qui donne l'évolution de l'énergie totale en fonction de l'énergie cut-off. Après avoir fixé la valeur d'Ecut, nous suivons les mêmes démarches de convergence pour déterminer le nombre de points K dans la première Zone de Brillouin. Ainsi, on fait varier le nombre de points K de 5 5 2 à 9 9 4 et on calcul, pour chacune de ces valeurs , l'énergie totale , ensuite on trace la courbe de l'évolution de l'énergie totale en fonction de Nkpt. Dans les deux études de convergence , le processus des calculs itératifs se répète jusqu'à ce que la convergence totale atteint une tolérance de $5 \times 10^{-6} eV/atom$. Les résultats sont illustrés dans les figures III.1 et III.2. Selon la figure III-1 l'énergie totale devient presque invariable après une énergie de coupure de 700 eV. A partir du graphe de la figure III-2 on peut dire que l'énergie totale converge pour une grille de points K de taille $7 \times 7 \times 3$ (26 points).

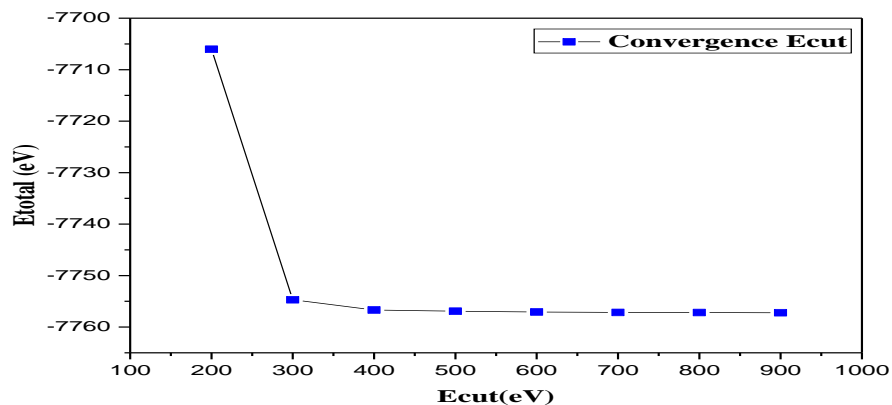


Figure. III.1. Convergence de l'énergie totale E_{Tot} en fonction de l'énergie de coupure Ecut.

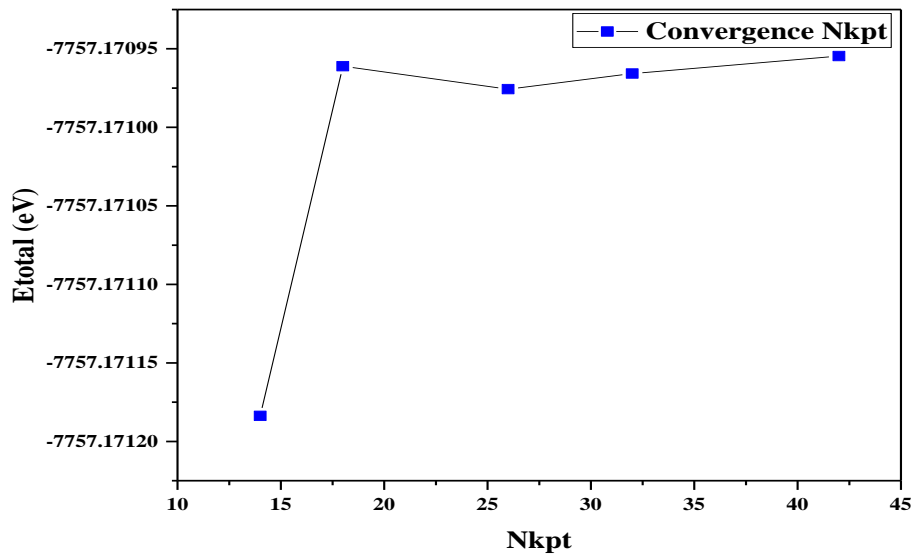


Figure.III.2. Convergence de l'énergie totale E_{Tot} en fonction du nombre de points N_{kpt} .

III.3. Propriétés physiques du composé BiVO_4 à pression nulle :

III.3.1. Propriétés structurales :

Toutes les propriétés physiques sont liées à la structure du composé étudié. Après avoir désigné les paramètres de calculs, nous procédons à l'optimisation de la structure pour déterminer les paramètres de la maille conventionnelle avec les positions atomiques qui correspondent à l'état fondamental en utilisant la technique de minimisation de Broyden- Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS). Les calculs d'auto-cohérents sont considérés comme convergés lorsque l'énergie totale du système devient stable et inférieure à $5 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$. Les paramètres de la structure de BiVO_4 synthétisée et étudiée par E. Gürmen et al[4] sont utilisés comme des données d'entrée.

Le composé ternaire BiVO_4 fait partie de la famille des *orthovanadate* AVO_4 . Dans les conditions de pression et de température nulle, ce type de matériaux cristallise dans la structure tétragonale connue sous le nom Scheelite. La structure scheelite appartient au groupe d'espace tétragonale $I4_1/a$ [4]. Dans cette structure les atomes du Vanadate se situent dans un environnement tétraédrique entouré par 4 atomes d'oxygène comme plus proches voisins. Quatre atomes d'oxygène entourent le site V et huit atomes d'oxygène entourent le site Bi [5].

La structure scheelite du composé étudiée, tracée avec le code VESTA, est illustrée dans la Figure.III.3.

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

Notant que la valeur du paramètre a obtenue diffère de 0.038% de celle mesurée expérimentalement, pour le paramètre c l'erreur est moins de 0.742% par rapport à l'expérience. Le volume calculé de la maille est inférieur au volume expérimental de 0.826 %. Ces résultats indiquent la précision et la validité de la méthode de calcul utilisée dans ce travail.

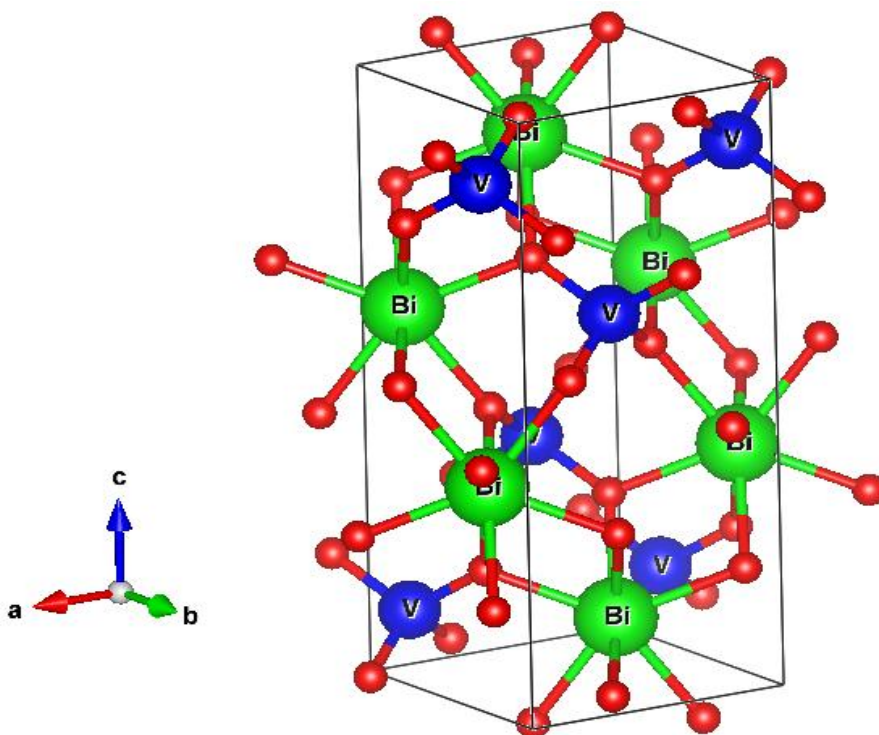


Figure.III-3 : la maille conventionnelle de la structure tétragonalescheelite du composé BiVO_4

Tableau.III.2 : Les valeurs des paramètres de maille optimisés pour le BiVO₄ à pression 0 GPa. Cal. (résultats de calcul). Exp. (expérience).

	a(A ⁰)	C(A ⁰)	c/a	V(A ⁰)
Exp. ^[6]	5.147	11.721	2.277	310.508
Exp. ^[4]	5.08	11.49	2.2618	296.515
Cal.	5.145	11.634	2.2612	153.975
d%	0.038	0.742	0.702	0.819
	1.279	1.253	0.026	3.856

Les Tableaux III.3 regroupe les valeurs calculées et mesurées des positions atomiques des atomes Bi, V et O du composé étudié. Selon les résultats, les positions atomiques calculés par la GGA-BBE sont très proches des données expérimentales

Tableau.III.3 : Les positions atomiques, calculées (Cal.) et mesurées (Exp.), de la structure tétragonale BiVO₄ à pression 0 GPa.

Atomes	X		Y		Z	
	Cal.	Exp. ^[4]	Cal.	Exp. ^[4]	Cal.	Exp. ^[4]
Bi	0.00	0.00	0.25	0.25	0.625	0.625
V	0.00	0.00	0.25	0.25	0.125	0.125
O	0.14	0.142	0.00	0.00	0.203	0.204

III.3.2. Propriétés électroniques :

Dans cette partie, nous présentons les résultats de calcul des propriétés électroniques qui comprennent la structure des bandes d'énergie et la densité d'état électronique total TDOS et partielle PDOS pour le composé BiVO₄.

a. Structure de bande électronique

La structure de bande donne la variation de l'énergie électronique dans l'espace réciproque en fonction du vecteur d'onde k. Pratiquement, ce diagramme est tracé le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

La figure III.4 illustre la structure de bande calculée le long des points de haute symétrie Z, G, X, P, N du réseau réciproque de la structure tétragonale BiVO₄. Une examination minutieuse de la structure de bande montre la présence d'une bande interdite décrit par un maximum de la

bande de valence situé entre les deux points G et X et un minimum de la bande de conduction se trouvant au point N. Cela indique que le composé ternaire BiVO_4 est un semi-conducteur à gap indirecte. La valeur du gap obtenue en utilisant la GGA-PBE est de 2.126 eV. Cette valeur dévie de 26.7% de la valeur de 2.9 eV citée dans le travail expérimental de V. Rajalingamet all[7]. Cette différence est liée au problème connue pour formalisme de la GGA qui sous estime la valeur du gap.

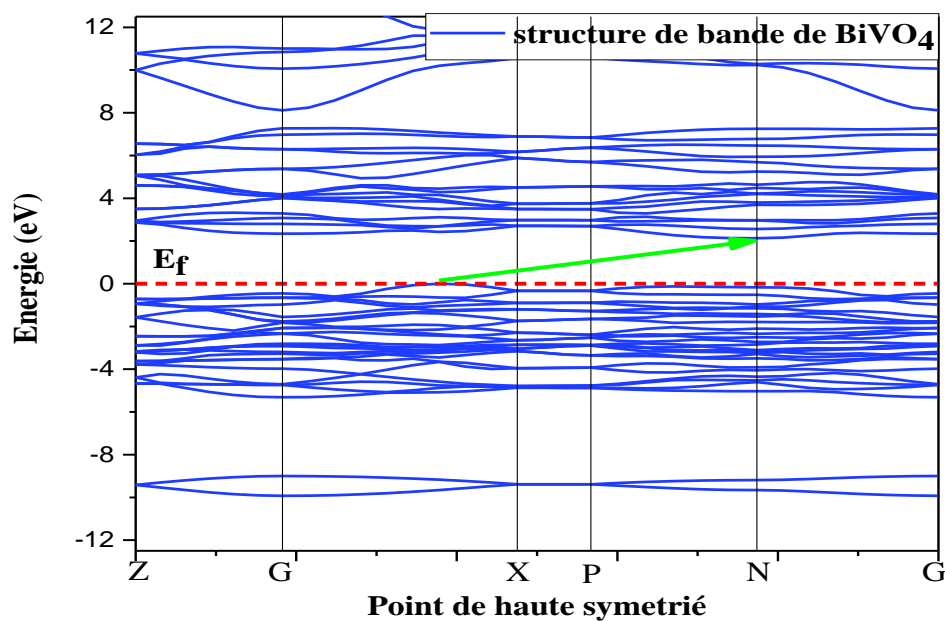


Figure III.4: La structure des bandes de BiVO_4 pour $P=0\text{Gpa}$

b. Densité d'état électronique

Le diagramme de la densité d'état électroniques total TDOS et Partielle PDOS est présenté dans la figure III.5. pour analyser ce diagramme ont divisé la structure de la bande de Valence en deux parties essentielles BV1 et BV2. La parties BV1 se trouve dans l'intervalle d'énergie [-10.41 eV, -8.6 eV]. Elle provient principalement des états s de l'atome de Bismuth (Bi-s). La partie BV2 se trouve dans l'intervalle d'énergie [-5.7eV, 0 eV]. BV2 se compose de trois sous groupe. La première se répartie sur un maximum d'énergie de -4.75eV et se compose d'une mixture presque homogène des états Bi-p, V-d et O-p. la deuxième partie se trouve au alentour d'un maximum d'énergie de -3.13 eV provient d'une domination des états p-O avec une contribution des états d-V. La troisième partie près du niveau de fermi se compose

principalement des états O-p avec une contribution presque négligeable des états Bi-s et V-d. La bande de conduction BC s'étale sur un intervalle d'énergie entre 1.70 eV et 12 eV. Elle provient d'une domination des états de V-d, une contribution moyenne des états Bi-p et une petite contribution des états O-p.

On signale que le gap d'énergie est limité par les états de valence O-p et les états de conduction V-d et Bi-p donc ces états vont déterminer les propriétés électroniques du composé BiVO₄.

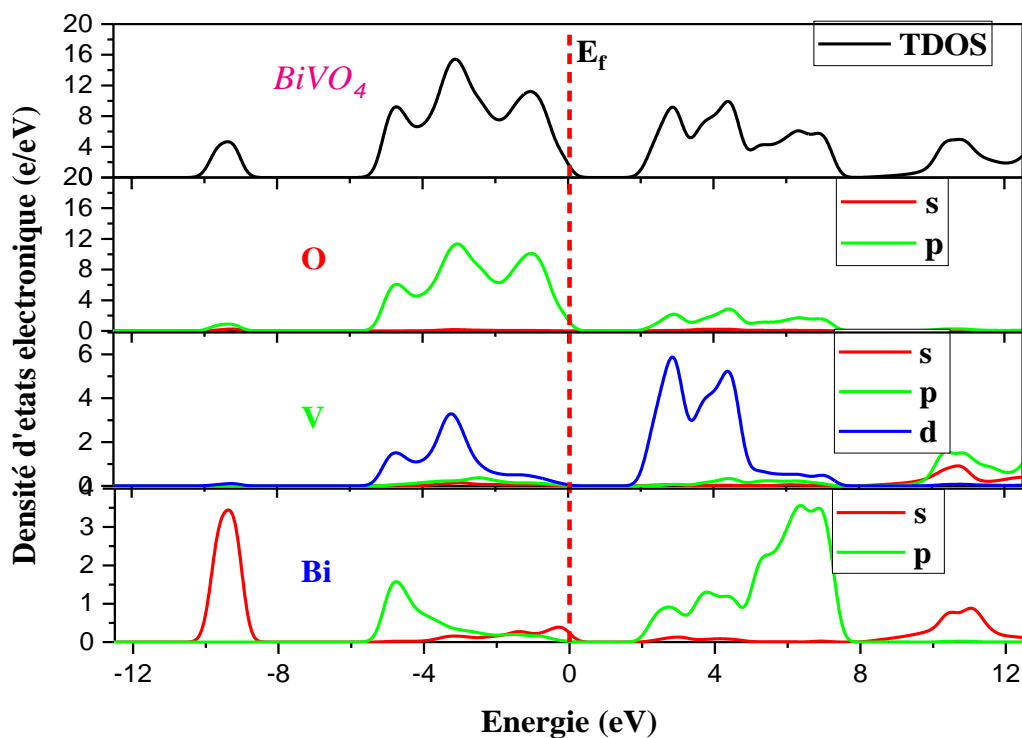


Figure-III-5 Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour le composé BiVO₄ calculées en employant la GGA.

c. Distances interatomiques et population de Mulliken

les distances interatomiques entre proches voisins O-V et O-Bi et la population de Millikan du matériau étudié sont calculées et regroupés avec les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature. Selon les Tableaux III.4, les résultats de calcul des tenseurs des liaisons interatomiques se trouve en bon accord avec les résultats obtenue expérimentalement.

La valeur de la population de charge indique la nature de la liaison. Généralement, une faible valeur positive indique que la liaison est ionique et une grande valeur positive indique que la

liaison est covalente. Selon les résultats présentés dans le tableau III.4, La liaison Bi-O est purement ionique tandis que la liaison V-O est covalente.

Tableau.III.4. distances interatomique entre plus proches voisins de la structure BiVO₄.

		Population	Longueurs (Å ⁰)
Cal.	V-O	0.64	1.73921
	Bi-O	0.07	2.43268
Exp.	V-O	-	1.724 ^[4]
	Bi-O	-	2.405 ^[4]

III.3.3. Les Propriétés élastiques :

a. Les constantes élastiques :

Les valeurs des constantes élastiques donnent des informations importantes sur la nature des liaisons entre les plans atomiques voisins, le caractère d'anisotropie des liaisons interatomiques et la stabilité mécaniques de la structure[8]. Les constantes élastiques sont déterminées à partir d'ajustement linéaire effort-contrainte selon la loi de Hook, après optimisation de position atomiques. Le tenseur d'élasticité C_{ij} de la structure tétragonale scheelite comporte 7 composantes de constante d'élasticité qui sont : C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{66} , C_{12} , C_{13} et C_{16} . Les résultats de calcul des C_{ij} du composé BiVO₄ sont illustré dans le **tableau III.5**.

La constante élastique C_{11} et C_{33} détermine la résistance aux contraintes linaires dans les directions principales de la maille conventionnelle (a-, b-) et c-axe respectivement. On peut remarquer que les valeurs de C_{11} et C_{33} sont importantes ce qui explique la grande résistivité de ce matériau à l'attraction axial. La valeur de la constante C_{11} est supérieure à celle de la constante C_{33} . Ce résultat indique que l'axe c- est plus compressible que les axes a et b. La constante C_{44} représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliquée sur le plan {100} suivant la direction [010] et C_{66} représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliquée sur le plan {010} suivant la direction [100]. L'analyse des résultats du **Tableau III.2** montrent que les valeurs de C_{44} et C_{66} sont très faibles par rapport à celle de C_{11} et C_{33} . Ces valeurs basses signifient que le BiVO₄ représente une faible résistance au cisaillement.

La stabilité mécanique est une propriété importante est nécessaire pour dire qu'une telle structure est stable ou non. La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline a été particulièrement formulée par Born et Huang [9, 10] . Selon Born, une condition nécessaire

à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques soit définie positive. Pour une structure tétragonale, les critères de stabilité mécanique sont [11] .

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

Les valeurs des C_{ij} présentées dans le tableau III.5 vérifie les critères de Borne. Ce qui indique que le composé BiVO_4 est stable mécaniquement. Le rapport B/G est égale 2.32 supérieur à la valeur critique 1.75[12], ce qui indique que ce composé est ductile.

Tableau III.5. Les modules d'élasticité C_{ij} $P=0$ GPa.

	C_{11} (GPa)	C_{33} (GPa)	C_{44} (GPa)	C_{66} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{13} (GPa)	C_{16} (GPa)	B_H (GPa)	G_H (GPa)	B_H/G_H
Cal.	211.43	183.17	51.07	68.40	111.66	92.17	-20.28	132.32	56.86	2.32

III.4. Effet de pression sur les propriétés physiques de la structure Scheelite BiVO_4 :

III.4.1. Introduction :

Le composé BiVO_4 cristallise , a pression nulle dans la structure tétragonale Scheelite et change de phase après une pression de 4.3 GPa[4]. Dans ce paragraphe nous allons étudier le comportement des propriétés physiques sous l'effet de pression dans un interval de pression de [0 GPa, 9 GPa] . Lors de cette étude, une description mathématique de ces propriétés comme une fonction de la pression a été établie et des paramètres ont été retenus.

III.4.2. Effet de pression sur les propriétés structurales du BiVO_4 :

Pour étudier la variation des propriétés structurales sous l'effet de pression, la géométrie de la maille élémentaire à l'équilibre a été calculée à des valeurs fixes de pression allant de 0 à 9 GPa avec un pas de 1GPa de la phase scheelite. A chaque pression, une optimisation des constantes du réseau est effectuée. Les résultats de calcul des fonctions $a(p)$, $c(p)$ et le volume $V(p)$ sont illustrés dans le Figure III-6. Selon les graphes, Il est clair que l'augmentation de la pression

appliquée provoque une décroissance de la valeur des paramètres de maille a et c et comme résultat une diminution du volume V . en plus, on peut remarquer que ces paramètres présentent clairement une dépendance quadratique à l'égard de toutes les courbes de la structure Scheelite BiVO_4 . Un même comportement a été vérifié dans des travaux sur des composés isostructuraux dans le travail de A. Benmakhlouf [13].

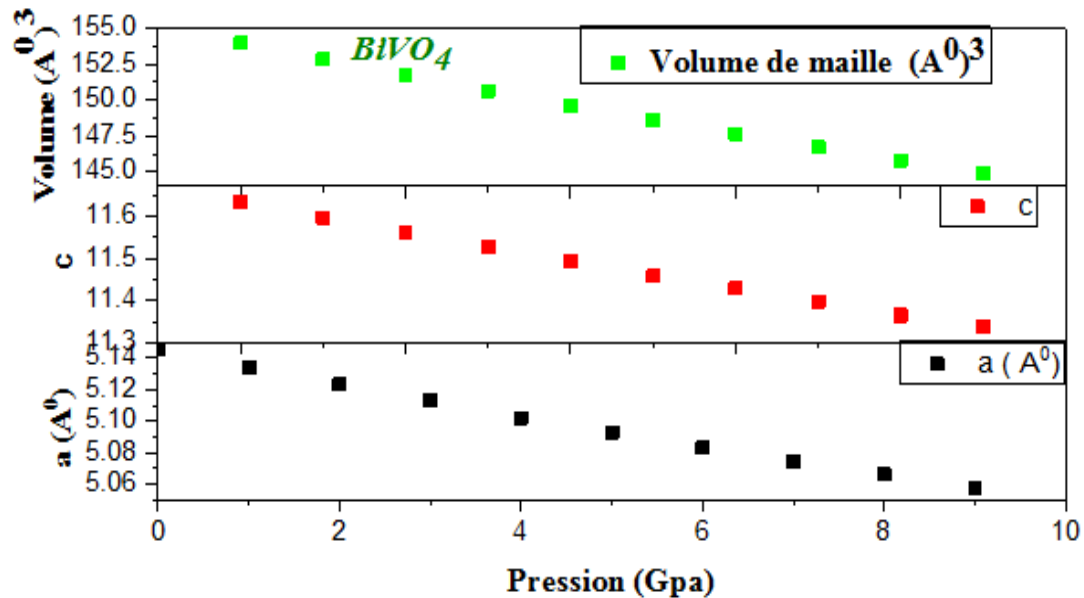


Figure.III.6. Evolution des paramètres de mailles a et c et le volume V en fonction de la pression pour la structure BiVO_4 dans sa phase scheelite calculée avec l'approche GGA-PBE.

La figure III.7 illustre la variation relative des paramètres de maille a/a_0 et c/c_0 et le volume V/V_0 . On constate que le changement du paramètre c est important que celui de a . Ce résultat justifie bien la valeur des constantes élastiques C_{11} et C_{33} ($C_{33} < C_{11}$).

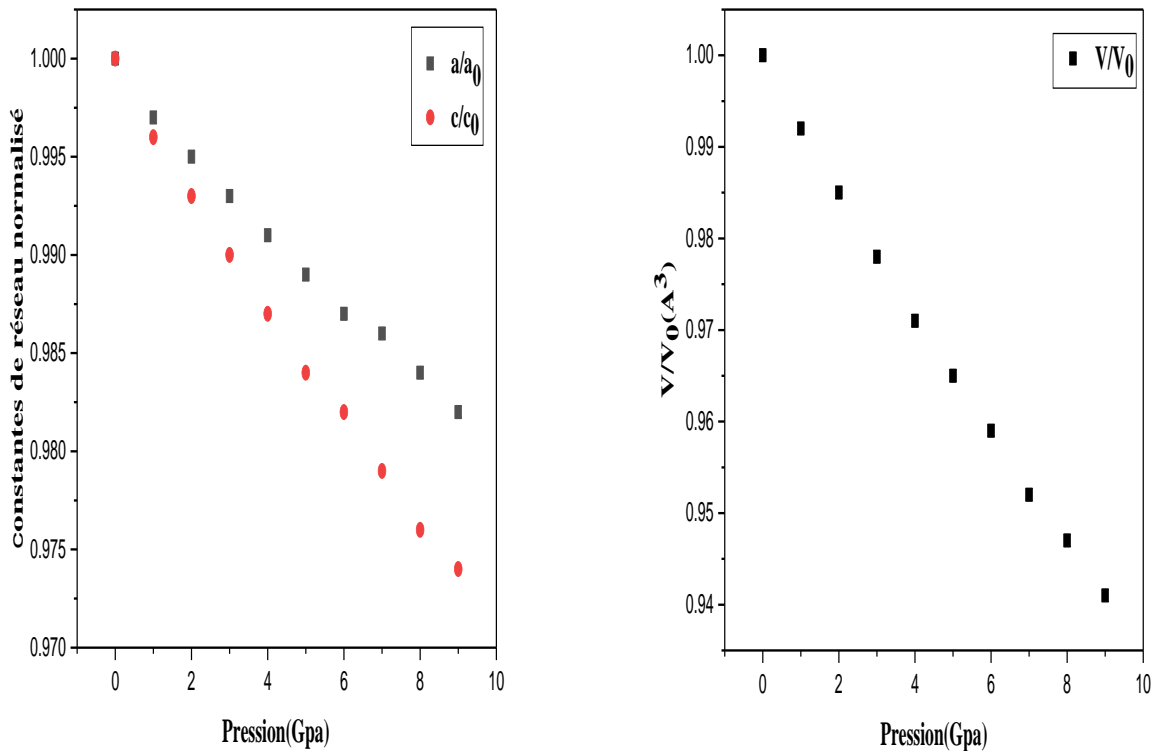


Figure.III.7. Variation du rapport a/a_0 , c/c_0 et v/v_0 avec la pression pour la structure BiVO_4 dans sa phase scheelite calculé avec l'approche GGA.

Selon la figure III.8 qui donne la variation des distances interatomiques O-Bi et O-Ventre proches voisins avec la pression pour la structure BiVO_4 dans sa phase scheelite, on constate que la liaison O-Bi varie sensiblement avec la pression par rapport à la distance O-V. Ce comportement s'explique par l'existence d'une liaison covalente forte entre l'atome d'oxygène et l'atome de vanadate.

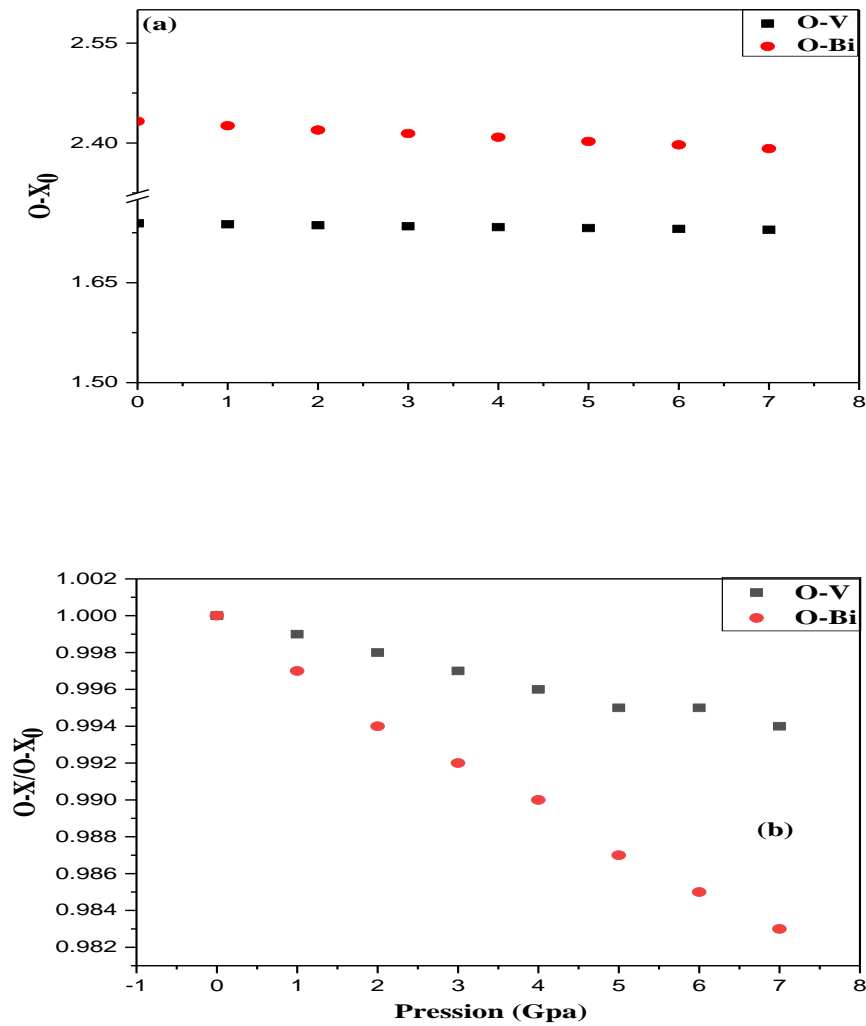


Figure.III.8. Variation des distances interatomiques O-Bi et O-V entre proches voisins avec la pression pour la structure BiVO₄ dans sa phase scheelite calculé avec l'approche GGA.

III.4.3. Effet de pression sur les Propriétés électroniques du BiVO₄:

La figure. III.9 montre que la valeur du gap diminue linéairement avec la pression. Cette diminution est négligeable. Selon la pente de cette courbe la variation est de l'ordre de milli électron Volt

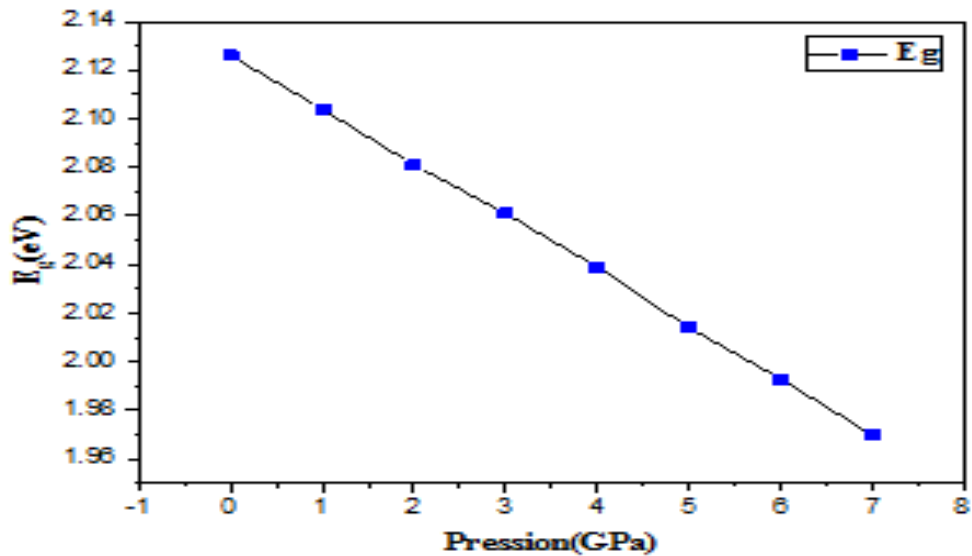


Figure. III.9 Variation de l'énergie de gap BiVO_4 en fonction de la pression.

III.4.4. Effet de pression sur les propriétés élastiques du BiVO_4 :

La figure.III.10 illustre la variation des sept constantes élastique indépendantes C_{ij} du BiVO_4 sous l'effet de pression. On remarque que les valeurs obtenues des différentes constantes élastiques varie linéairement avec la pression .

La représentation mathématique de ces lignes est donnée par l'équation III-2, et les valeurs de des paramètres sont rassemblées dans le tableau.III.5. On peut remarquer que les constantes C_{11} , C_{33} et C_{12} augmente plus rapidement avec la pression comparée à C_{44} , C_{66} et C_{13} .

$$C_{ij}(P) = \alpha + \beta \cdot P \quad (\text{III-2})$$

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

$$M1 = C_{11} - P > 0$$

$$M2 = C_{11} - P - |C_{12} + P| > 0$$

$$M3 = (C_{33} - P)(C_{11} + C_{12}) - 2(C_{13} + P)^2 > 0$$

$$M4 = C_{44} - P > 0$$

$$M5 = C_{66} - P > 0$$

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

La figure III.11 représente l'évolution des conditions de stabilité mécanique en fonction de la pression pour la structure BiVO₄.

Il est clair que les critères de stabilité mécanique M_1, M_2, M_3, M_4, M_5 et M_6 sont positifs dans l'intervalle considéré pour la pression. En conséquence, le composé BiVO₄ est stable dans la structure scheelite dans cette gamme de pression.

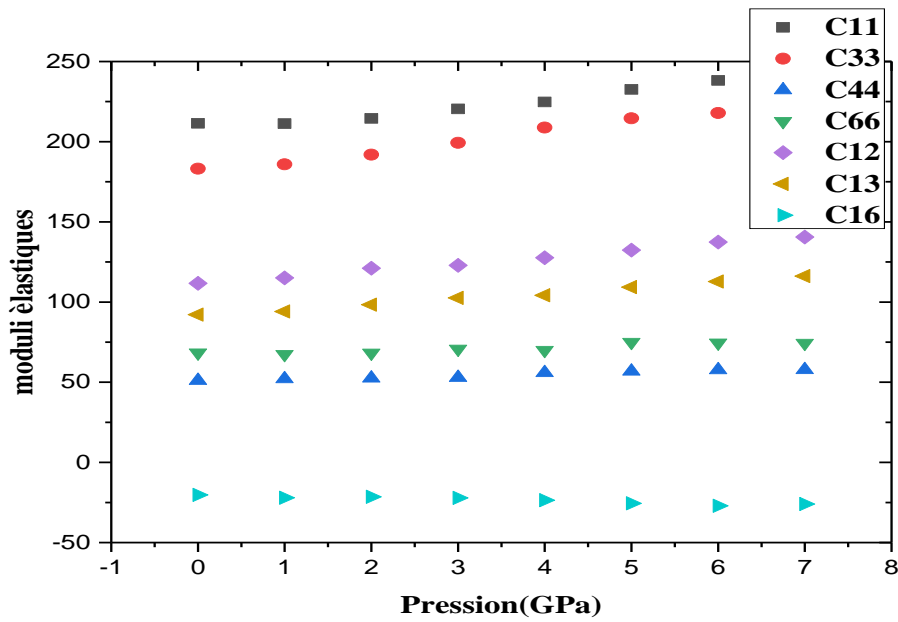


Figure. III. 10. Variation des constantes élastiques C_{ij} avec la pression pour BiVO₄. Les résultats sont obtenus avec la GGA.

Tableau.III.6. Les coefficients de l'équation de variation C_{ij} en fonction de pression.

	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{16}
α	207.42	181.09	50.81	67.04	111.37	91.37	-20.26
β	4.85	6.37	1.07	1.15	4.19	3.52	-0.93

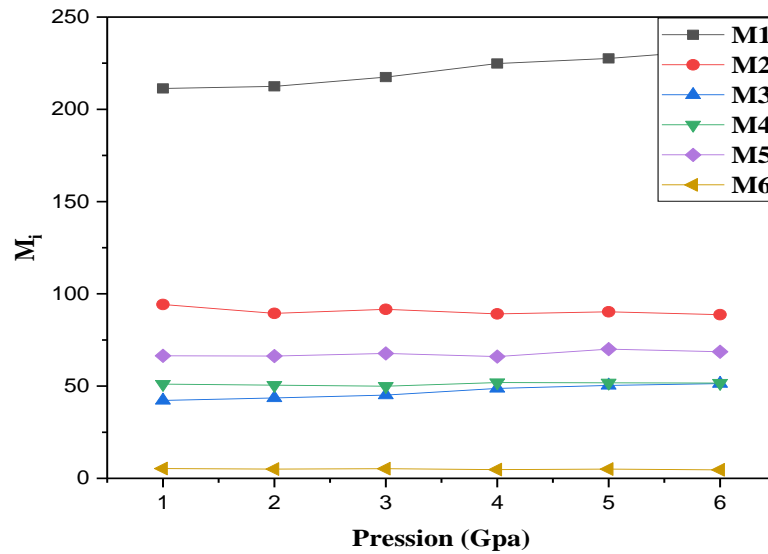


figure III.11 Evolution des conditions de stabilité mécanique en fonction de la pression pour la structure BiVO_4 dans sa phase scheelite

III.4.4.1. Les modules d'élasticité sous pression :

Les variations des valeurs des modules d'élasticité (B et G) pour BiVO_4 en fonction de la pression sont présentées sur le figure.III.11. On observe clairement une dépendance linéaire dans la courbe des modules d'élasticité. La dépendance de B en fonction de la pression p est présentée par l'équation III.6 et leurs valeurs sont données dans tableau III.6.

$$B(p) = B_0 + B'P \text{ (III-3)}$$

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

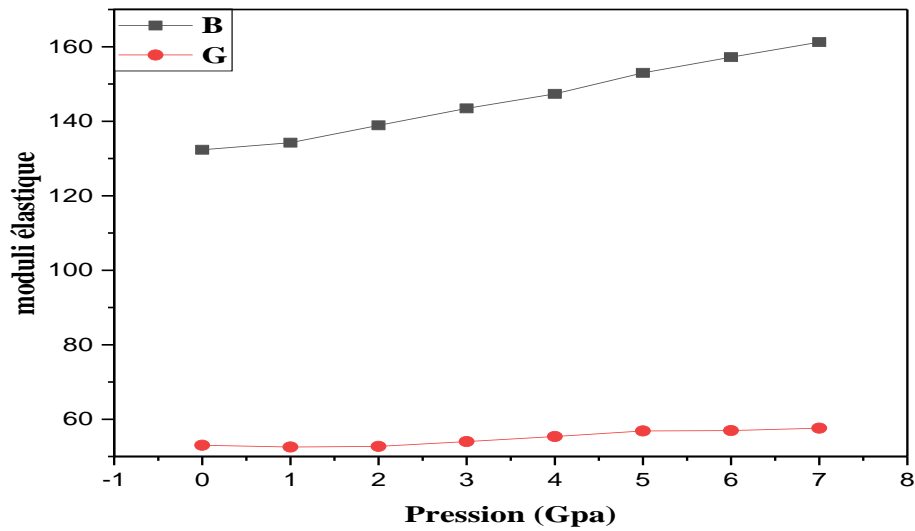


Figure .III.12. Variation des Modules d'élasticité isotropes (B et G) avec la pression pour BiVO_4 , calculés par la GGA.

Tableau III.7. La compressibilité B_0 à pression nulle et la dérivé du module de compressibilité.

Le coefficient	B_0 (GPa)	B'
Cal.	130,82	4.32
Exp.	$150(5)^{d[14]}$	

[14]

En outre, la Figure III.12 montre l'évolution du rapport B/G en fonction de la pression. Nous trouvons que la valeur de B/G augmente graduellement avec l'accroissement de la pression exercée. Le rapport B/G est de 2.32 qui est supérieure à la valeur 1.75 donnée par Pugh[12] et par conséquent notre matériau est ductile.

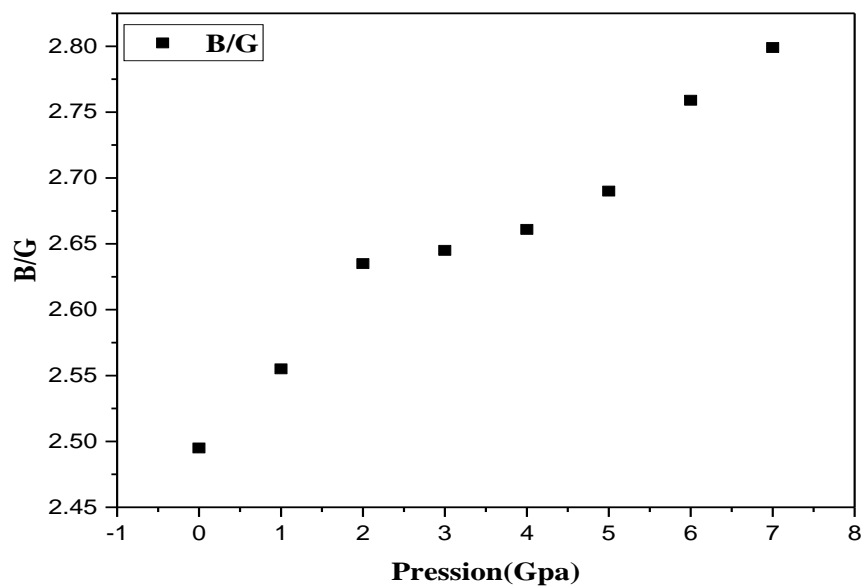


Figure III.12. Variation des Module de B/G, en fonction de la pression, pour BiVO_4 . Les résultats sont obtenus avec la GGA.

Référence

- .1 Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*. Physical Review Letters, 1996. **77**(18): p. 3865.
- .2 Hammer, B. and J. Nørskov, *Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces*. Surface Science, 1996. **343**: p. 211-220.
- .3 Vanderbilt, D., *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. Physical Review B, 1990. **41**(11): p. 7892.
- .4 Mariathasan, J., R. Hazen, and L. Finger, *Crystal structure of the high-pressure form of BiVO₄*. Phase Transitions: A Multinational Journal, 1986. **6**(3): p. 165-173.
- .5 Walsh, A., et al., *Band edge electronic structure of BiVO₄: elucidating the role of the Bi s and V d orbitals*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(3): p. 547-551.
- .6 Sleight, A., et al., *Crystal growth and structure of BiVO₄*. Materials Research Bulletin, 1979. **14**(12): p. 1571-1581.
- .7 Rajalingam, V., *Synthesis and Characterization of BiVO₄ nanostructured materials: application to photocatalysis*, 2014, Université du Maine.
- .8 Errandonea, D. and F.J. Manjon, *Pressure effects on the structural and electronic properties of ABX₄ scintillating crystals*. Progress in Materials Science, 2008. **53**(4): p. 711-773.
- .9 KHELIFA, H., *Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XN₃*, 2013, Université Ferhat Abbas de Sétif 1.
- .10 Born, M. and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, édité par Clarendon, 1956, Oxford.
- .11 Benmakhlouf, A., A. Bentabet, and B. Deghfel, *First Principles Study of Structural and Elastic Properties of BaWO₄ Scheelite Phase Structure under Pressure*. Analysis, 2015. **2044**: p. 10001143.
- .12 Pugh, S., *XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1954. **45**(367): p. 823-843.
- .13 Benmakhlouf, A., et al., *Ab initio study of the mechanical and electronic properties of scheelite-type XWO₄ (X= Ca, Sr, Ba) compounds*. International Journal of Modern Physics B, 2017. **31**(12): p. 1750086.

- .14 Hazen, R. and J. Mariathasan, *Bismuth vanadate: A high-pressure, high-temperature crystallographic study of the ferroelastic-paraelastic transition*. Science, 1982. **216**(4549): p. 991-993.

Conclusion Générale

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques, et élastiques, du composé ternaire bismuth de vanadate BiVO_4 . Nous avons, aussi, simulé l'effet de pression sur les propriétés physiques de ce matériau dans la phase scheelite pour une pression allant de 0 à 9 Gpa. L'objectif de ce mémoire est de faire des calculs ab-initio par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code CASTEP. Les diverses propriétés étudiées ont été calculées dans l'approximation, GGA-PBE. Les conclusions les plus importantes sont résumées comme suit :

✓ Propriétés physiques à pression et température nulle

Nos résultats sur les propriétés structurales du composé étudié à l'état d'équilibre sont en bon accord avec ceux déterminés théoriquement et expérimentalement. Une examination minutieuse de la structure de bande montre que ce composé est un semi-conducteur à gap indirect. La bande interdite est décrite par un maximum de la bande de valence situé entre les deux points G et X et un minimum de la bande de conduction se trouvant au point N. Le gap d'énergie est limité par les états de valence O-p et les états de conduction V-d et Bi-p donc ces états vont déterminer les propriétés électronique du composé BiVO_4 . Les sept composantes du tenseur d'élasticité de la structure tétragonale BiVO_4 ont été évalués pour la première fois. Leurs valeurs vérifient les critères de stabilité mécanique de Borne. Le rapport B/G est égale 2.32 supérieur à la valeur critique 1.75, ce qui indique que ce composé est ductile.

✓ Propriétés physiques sous pression

La variation des paramètres de structure sont calculées et les fonctions $a(p)$, $c(p)$ et le volume $V(p)$ sont tracées. Les courbes indiquent que ces paramètres présentent clairement une dépendance quadratique à l'égard de toutes les courbes de la structure Scheelite BiVO_4 . La variation relative des paramètres de maille a/a_0 et c/c_0 et le volume V/V_0 montre que le changement du paramètre c est plus importante que celle de a . Ce résultat justifie bien la valeur des constantes élastiques C_{11} et C_{33} ($C_{33} < C_{11}$).

La variation des sept constantes élastiques indépendantes C_{ij} du BiVO_4 sous l'effet de pression sont calculées. Les valeurs obtenues montrent que des différentes constantes élastiques varient linéairement avec la pression. Les fonctions mathématiques de ces lignes sont

tracées et les valeurs de leurs paramètres sont et déterminées. La variation des constantes C_{11} , C_{33} et C_{12} augmente plus rapidement avec la pression comparée à C_{44} , C_{66} et C_{13} . les critères de stabilité mécaniques M_1 , M_2, M_3 , M_4 , M_5 et M_6 sont positives dans l'intervalle considérée pour la pression.. En conséquence, le composé BiVO_4 est stable dans la structure scheelite dans cette gamme de pression.

المخلص

أهداف هذا العمل هي لحساب الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمرونية ل BiVO_4 في بنية scheelite عند OGB وسلوك هذه الخصائص تحت ضغط يصل إلى 9 جيجا. يتم تنفيذ العمليات الحسابية كجزء من نظرية دالية الكثافة باستخدام تقريب GGA-BPE نتائجنا في اتفاق جيد مع البيانات التجريبية والنظرية الأخرى المتاحة, تم حساب ثوابت الشبكة وكثافة الحالات, يظهر هذا المركب سلوك أشباه الموصلات مع وجود فجوة طاقة كبيرة غير مباشرة, أنجز هذا العمل ببرنامج CASTEP, الكلمات المفتاحية: الخصائص الهيكلية الخصائص الإلكترونية والميكانيكية (المرونية), CASTEP, DFT,

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et élastiques des orthovanadate BiVO_4 dans la structure scheelite tétragonale, en utilisant une méthode ab-initio dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les résultats trouvés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles. La structure de bande gap indique que ce composé est un semi-conducteur à gap indirect. Les calculs montrent que le BiVO_4 reste stable mécaniquement jusqu'à une pression de 9 GPa.

Mots-clés: code DFT; BiVO_4 ; scheelite; propriétés; électroniques; et élastiques; structurelles; pression.

Abstract

In this work, we studied the structural, electronic and elastic properties of the orthovanadate tetragonal Scheelite structure BiVO_4 using first principles in calculation from work of density functional theory (DFT). The results are in good agreement with available experimental and theoretical data. The band structure shows that this compound is a semi-conductor with an indirect band gap. Calculation results show that BiVO_4 is mechanically stable up to 9 GPa.

Keywords: DFT; BaWO_4 ; Scheelite; structural electronic and elastic properties; effect.