

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ferhat Abbas–SETIF

MEMOIRE

Présenté à la Faculté des Sciences
Département de Physique

Pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option : Physique du Solide

Par

M^{elle} ARAB Fahima

THEME

***Effet de la pression sur les propriétés
structurales et élastiques
du MgSe***

Soutenue Publiquement le JJ/MM/07
Devant la commission d'examen :

Président :	O. Krachni	Professeur	(UFAS – Sétif)
Rapporteur :	F. Ali.Sahraoui	Maître de conférences	(UFAS – Sétif)
Examineur :	K. Kassali	Maître de conférences	(UFAS – Sétif)
Examineur :	A. Bouhemadou	Maître de conférences	(UFAS – Sétif)
Examineur :	D. Maouche	Maître de conférences	(UFAS – Sétif)

Remerciements

Remerciements

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

Il est très difficile d'exprimer en quelques lignes toutes mes gratitude à mon encadreur docteur F. Ali. Sahraoui, maître de conférence à l'université de Sétif qui a dirigé ce travail, grâce à son aide, sa compétence, et ces conseils avisés m'ont été d'un grand secours.

Je souhaiterais adresser mes grands remerciements pour le Professeur L. Louail, pour le temps passé à mes calculs.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur O. Krachni, professeur à l'université de FERHAT ABBAS, qui ma fait l'honneur de président le jury de mémoire.

Je remercie vivement les D^r K. Kassali , D^r Maouche et D^r A. Bouhemadou, qui malgré leurs nombreuses occupations, ont bien voulu accorder une attention particulière à ce mémoire et d'accepter d'être membres de jury.

Je remercie tous les enseignants de département de physique et notamment ceux qui ont contribué à ma formation en D.E.S et pendant l'année théorique de magistère.

<i>Introduction générale</i>	1
------------------------------------	---

Chapitre I

Théorie de la fonctionnelle de la densité

I-1) Calculs ab-initio	4
I-2) L'équation de Schrödinger	4
I-2-1) L'approximation de Born Oppenheimer	6
I-2-2) L'approximation de Hartree	6
I-2-3) L'approximation de Hartree-Fock.....	8
I-3) Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	9
I-3-1) Principe de base de la DFT (Théorème de Hohenberg-Kohn)	10
I-3-1-1) Théorème 1	10
I-3-1-2) Théorème 2	11
I-4) Les équations de Kohn et Sham	12
I-5) Approximations pour l'énergie d'échange et de corrélation	15
I-5-1) Approximation de la densité locale (LDA)	15
I-5-2) Approximation de Gradient Généralisé (GGA)	16

Chapitre II

Méthode de pseudopotentiel

II-1) Introduction	18
II-2) Choix d'une base de la fonction d'onde	18
II-3) Formalisme mathématique du pseudopotentiel (Théorème de Phillips et Kleinman)...	19
II-4) Modèles du pseudopotentiel	22
II-4-1) Modèle local	23
II-4-1-1) Modèle de Heirne et Aberenkov	23
II-4-1-2) Modèle d'Ashkroft	24
II-4-2) Modèle non local	25
II-4-2-1) La fonction de Heirne-Aberenkov	25
II-4-2-2) La fonction de Gauss	26
II-4-2-3) La fonction d'Aschkroft	26
II-5) Méthode empirique du pseudopotentiel (EPM)	27
II-5-1) Méthode empirique locale	27

II-7) Pseudopotentiel à norme conservée	29
II-7-1) Pseudopotentiel de Troulier et Mattrin	29

Chapitre III

Propriétés structurales et élastiques

III-1) Introduction	32
III-2) Cellule à enclume de diamant (DAC)	32
III-3) Transition de phase structurales	33
III-3-1) Transitions de phase de premier ordre	34
III-3-2) Transition de phase de deuxième ordre	34
III-4) Structures (phases) cristallines	34
III-4-1) Structure de type chlorure de sodium (NaCl) ou phase B1	35
III-4-2) Structure de type chlorure de césium (CsCl) ou phase B2	35
III-4-3) Structure de type Diamant ou phase A4	36
III-4-4) Structure de type blende (sulfure de zinc) ou phase B3	36
III-4-5) Structure de type hexagonale compacte (hcp) ou phase A3	37
III-5) Propriétés élastiques	38
III-5-1) Tenseur de contrainte	38
III-5-2) Tenseur de déformation	39
III-5-3) Loi de Hook	43
III-5-4) Modules d'élasticité	45
III-5-4-1) Module de Young	45
III-5-4-2) Module de Poisson	46
III-5-4-3) Module de cisaillement	46
III-5-4-4) Module de compression	46
III-5-4-5) Constantes de Lamé	47
III-5-5) Energie associée à une déformation linéaire	47
III-5-6) Expressions des constantes élastiques en fonction des forces inter atomiques (ionité)	48
III-5-7) Ondes élastiques dans les cristaux	52
III-5-7-1) Selon la direction [100]	54
III-5-7-2) Selon la direction [110]	54
III-5-7-3) Selon la direction [111]	55

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV) Résultats et discussions	57
IV-1) Méthode de calcul	57
IV-2) Propriétés structurales	57
IV-2-1) Stabilité structurale	57
IV-2-2) Paramètres d'équilibre	62
IV-2-2-1) Phase de type-NaCl (B1)	62
IV-2-2-2) Phase de type-FeSi (B28)	65
IV-3) Propriétés élastiques	69
IV-3-1) Constantes élastiques à pression nulle	69
IV-3-1-1) Phase B1	69
IV-3-1-2) Phase B28	70
IV-4) Constantes élastiques à pression non nulle	70
IV-4-1) Phase B1	70
IV-4-2) Phase B28	74
IV-5) Critères de stabilité, facteur d'Anisotropie et relation de Cauchy	78
IV-5-1) Critères de stabilité	78
IV-5-2) Facteur d'Anisotropie	78
IV-5-3) Relation de Cauchy	80
VI-7) Vitesses de propagation des ondes élastiques	81
IV-7-1) Propagation des ondes élastiques selon [100]	83
IV-7-2) Propagation des ondes élastiques selon [110]	84
IV-7-3) Propagation des ondes élastiques selon [111]	85
IV-7-4) Propagation des ondes de cisaillement et de compression	86
Conclusion générale	88
Références	90

Introduction générale

La science des matériaux englobe un certain nombre de domaines parmi lesquels, les polymères, les matériaux composites et les semi-conducteurs. Ces derniers ont un intérêt particulier à cause de leurs utilisations technologiques dans des dispositifs divers en optoélectroniques [1,2]. La physique des semi-conducteurs est une nouvelle branche de la physique qui date d'environ d'un demi siècle par l'invention du transistor par Bardeen et Shockly en 1948, a fait une révolution dans l'industrie électronique.

La capacité de la fabrication des matériaux nouveaux est souvent étonnante (alliages spéciaux, matériaux composites, cristaux liquides, semi conducteurs) consiste un domaine très actif de la recherche et de la technologie moderne. Dans le domaine des semi-conducteurs, des nouvelles familles existent formés par des différents éléments du tableau périodique tel que les semi-conducteurs IV-IV, I-VII, II-VI et III-V.

Les semi-conducteurs II-VI formés par des éléments du groupe II et VI du tableau périodique de Mendeliev ont une longue histoire, se prolonge depuis l'utilisation de ZnO dans les diodes [3]. Les semi-conducteurs II-VI dotés de large gap de bandes d'énergie sont des émetteurs dans le bleu-vert. La recherche des nouveaux matériaux aux propriétés physiques ou chimiques spécifiques est un jeu majeur de l'industrie actuelle quelque soient les domaines d'application (microélectronique, énergie,...). Cependant, la durée de vie de tel dispositif est extrêmement courte due au manque d'une couche approprié de revêtement.

Les chalcogènes des alcalino-terreux (AEC, Alkaline-Earth Chalcogenides, AE (Mg, Ca, Ba, Sr) et C(S, Se, Te, O) forment un groupe important ayant des applications s'étendant de la catalyse à la microélectronique et dans le secteur des dispositifs d'électroluminescentes [4]. La mesure expérimentale de l'absorption optique a montré que ces composés possèdent des gaps d'énergie variant entre 2.5 et 5.8 eV [5]. Une coloration additive a été démontrée pour les oxydes de cette série [6]. Parmi les Chalcogènes des alcalino-terreux, on s'intéresse au composé MgSe. Ce matériau est connue par son gap d'énergie indirect de 5.6 eV [7].

Il est utilisé comme une couche de revêtement dans les composés quaternaires servant à la fabrication des diodes à laser vert et bleu [8]. Le MgSe, est un composé clé dans les alliages semi-conducteurs à large gap caractérisé par son aptitude d'être un dopant de type p ou de type n [9]. Malgré les travaux expérimentaux et théoriques menés jusqu'à présent à l'étude et la caractérisation des propriétés du MgSe, certaines ambiguïtés persistent toujours et notamment ce qui concerne sa stabilité structurale aux conditions ambiantes ou sous pression.

A Cause de l'importance des matériaux à l'application technologique, il devient nécessaire d'étudier leurs comportement sous l'effet d'une perturbation extérieure (température, pression, champ électrique etc...). L'étude théorique ou expérimentale des propriétés physiques des matériaux sous l'effet des pressions élevées a débuté depuis longtemps [10,11] est éprouvée une très grande activité. La difficulté expérimentale de cette étude a été élevée par le développement de la cellule à enclume de diamant (DAC, **D**iamond-**A**nvil **C**ells) [12]. La haute pression peut avoir des effets sur les propriétés chimiques et physiques de la matière [13] et souvent des nouvelles phases cristallines qui apparaissent. Sous pression les propriétés structurales sont étroitement déterminées par les constantes élastiques, puisque ces derniers constituent le lien et la liaison entre le comportement mécanique et dynamique du cristal. Par conséquent peut nous informer sur la nature des forces existant dans le matériau et par suite de sa structure. Donc l'étude des propriétés structurales et élastiques a un rôle très important dans la science de la matière condensée et notamment, la prédiction des propriétés des matériaux sous des conditions externes [14]. C'est dans ce cadre qu'il s'inscrit notre travail, qui vise à étudier l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés structurales et élastiques du semi-conducteur MgSe. Nous essayons à mener une simple contribution pour la caractérisation de ce système.

Pour mener ce travail de genre calcul théorique, on a basé sur la technique de simulation qui représente à côté de l'expérience et de la théorie, un moyen d'accès supplémentaire à la compréhension des systèmes physiques. Les simulations sont basées sur des méthodes de calcul subdivisées en trois grandes catégories :

- Méthodes **empiriques** : basés sur les données expérimentales.
- Méthodes **semi empiriques** : utilisent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux.
- Méthodes **ab-initio** (premier principe) : utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Le travail de ce mémoire est organisé comme le suit :

- ✓ Dans le premier chapitre, nous donnerons une description de la théorie de la fonctionnelle de la densité utilisée dans les calculs ab-initio.
- ✓ le deuxième chapitre est réservé pour la description de la méthode du pseudopotentiel utilisée par le logiciel de calcul.
- ✓ Dans le troisième chapitre on présentera un rappel sur les propriétés structurales et élastiques sous l'effet de la pression.
- ✓ Le quatrième chapitre résume les résultats obtenus de notre étude, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux.

Enfin, notre travail est achevé par une conclusion générale.

Chapitre I

Théorie de la fonctionnelle de la densité

Théorie de la fonctionnelle de la densité

I-1) Calculs ab-initio

Les calculs ab-initio, sont des techniques qui permettent de déterminer la structure électronique d'un ensemble d'atomes à priori quelconque. Dans la physique de l'état solide Ces méthodes devenues un outil essentiel pour le calcul de structure électronique. Ces méthodes de calculs ab-initio sont un moyen très puissant pour la prédiction et l'étude de nouveaux matériaux, sous différentes conditions ou l'expérience est presque impossible, voir même dangereuse ou destructive, elles utilisent seulement les paramètres atomiques comme paramètres des données pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes, ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaines d'atomes et pourrait atteindre une centaine de milliers d'atomes dans les prochaines années à venir.

I-2) L'équation de Schrödinger

Un système composé par l'interaction mutuelle des particules de charges positives (noyaux) ou négatives (électrons) est un système complexe, son état stationnaire est décrit par l'équation de Schrödinger indépendante du temps [15] :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = E\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \quad (\text{I-1})$$

Où \hat{H} est l'hamiltonien du système qui contient tous les termes d'énergies (énergie cinétique et potentielle), apportés par les électrons et les noyaux. E est l'énergie du système.

Ψ est la fonction d'onde du système, dépend des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute l'information du système [16,17] :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN} \quad (\text{I-2})$$

a) L'énergie cinétique totale des électrons :

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^{N_e} \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \quad (\text{I-3})$$

b) l'énergie cinétique des noyaux :

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^{N_N} \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} \quad (\text{I-4})$$

c) l'énergie d'interaction électron-électron :

$$V_{ee} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I-5})$$

d) l'énergie d'interaction noyaux-noyaux :

$$V_{NN} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I-6})$$

e) l'énergie d'interaction électron-noyaux :

$$V_{eN} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I-7})$$

- $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j)$ la fonction d'onde du système dépendant des coordonnées de toutes les particules qui le composent.
- \vec{r}_i, m_e la position et la masse de l'électron ou $\vec{r}_i = 1, \dots, N_e$.
- \vec{R}_i, M_i la position et la masse de noyau ou $\vec{R}_i = 1, \dots, N_N$.
- N_e, N_N est le nombre d'électrons et de noyaux respectivement.
- E est l'énergie totale du système.

L'équation (I-1), contient $3(Z+1)N$ variables (N étant le nombre d'atomes du cristal), dans le cas d'un solide le nombre de variables est environ de 10^{24} variables / cm^3 , et à cause de ce grand nombre des particules et par conséquent des variables, plusieurs approximations ont été faites pour la résolution de cette équation.

I-2-1) L'approximation de Born Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposés de simplifier la résolution de l'équation (I-1), en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde Ψ . Cette approximation, basée sur le fait que la masse des noyaux est plus grande que celle des électrons, par conséquent la vitesse des électrons sera beaucoup plus grande que celle des noyaux. L'état de système est considéré comme stationnaire de point de vue électronique, même les noyaux sont en mouvement, donc seulement les électrons qui jouent un rôle principal et les noyaux peuvent être

considérer comme immobiles et externes par rapport au nuage électronique ($T_N = 0, V_{NN}$ peut être origine d'énergie), cette séparation du mouvement réduit l'équation (I-2), en écrivant l'hamiltonien sous la forme :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad (I-8)$$

(V_{ext} : L'énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux).

Malgré cette simplification, la résolution de l'équation de Schrödinger reste encore complexe à cause de l'interaction d'un nombre élevé des électrons entre eux-mêmes qui décrit par le terme V_{ee} (l'interaction électron-électron) d'un part et le terme V_{ext} (l'interaction électron-nayau) d'une autre part.

I-2-2) L'approximation de Hartree

Historiquement, la première solution approchée de l'équation (I-2) a été proposée par Hartree en 1928, cette approche consiste que les électrons ressentent qu'un potentiel moyen résulte de l'ensemble de leurs voisins. Cette approximation réduit le problème de N électrons en interaction à un système d'électron unique ou la fonction d'onde de N électrons, sera écrite sous forme d'un produit des fonctions d'ondes d'un seul électron.

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \prod_i^{N_e} \Phi_i(\vec{r}_i) \quad (I-9)$$

Avec cette fonction d'onde donnée par (I-9), l'équation (I-1) sera écrite comme le suivant :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (I-10)$$

H_e l'hamiltonien définit par la relation (I-8), ou l'hamiltonien mono électronique.

$$E_e = \sum_i \varepsilon_i \quad (I-11)$$

$\Phi_i(\vec{r}_i)$ est la fonction d'onde qui vérifie l'équation de Schrödinger d'une seule particule (I-10), ε_i est les énergies propres de l'électron (i) , pour lesquels l'hamiltonien s'écrit :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}^i(R, r) \right) \Phi_i(r_i) = \varepsilon_i \Phi_i(r_i) \quad (I-12)$$

Ou Le potentiel effectif V_{eff}^i est donné par :

$$V_{eff}^i(R, r) = V_{ext}(R, r) + \int \frac{\sum_{j \neq i}^N \rho_j(r')}{|r - r'|} dr' \quad (I-13)$$

$\int \frac{\sum_{j \neq i}^N \rho_j(r')}{|r - r'|} dr'$: un potentiel classique, (potentiel de Hartree) généré par la distribution du charge $\rho_j(r')$ formée par les électrons voisins.

Le potentiel donné par (I-13) possède la périodicité du réseau, avec une densité de charge électronique associée à la particule j définie comme :

$$\rho_j(r') = |\Phi_j(r')|^2 \quad (I-14)$$

La relation entre la densité de charge électronique $\rho(r)$ et le potentiel de Hartree, est obtenue par l'équation de Poisson :

$$\Delta V_H = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_0} \quad (I-15)$$

V_H : potentiel de Hartree.

$\rho(r)$: densité de charge électronique.

ϵ_0 : constante diélectrique du vide.

Ce qui constitue un cycle auto cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité de charge électronique (et donc le potentiel) sont interdépendantes. Le grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto cohérente du système électronique.

I-2-3) L'approximation de Hartree-Fock

Un système électronique dans l'approximation de Hartree est un système incomplètement décrit, vu que dans cette approximation on n'a pas tenu compte de l'énergie d'échange. Elle est d'origine purement quantique due au principe de Pauli (le mouvement des paires d'électrons de même spin est corrélé) et qui se traduit par l'antisymétrie de la fonction d'onde électronique. En tenant compte de cet effet quantique les fonctions d'ondes des électrons sont décrites dans l'approximation de Hartree-Fock par le déterminant de Slater :

$$\Psi_e(x_1, x_2, \dots, x_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e}} \begin{vmatrix} \Phi_1(x_1) & \Phi_2(x_2) & \dots & \Phi_{N_e}(x_1) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \Phi_1(x_{N_e}) & \Phi_2(x_{N_e}) & \dots & \Phi_{N_e}(x_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{I-16})$$

Où

- N_e : le nombre d'électrons.
- x_i : représente les deux variables r_i et s_{z_i} (s_{z_i} est la projection de spin de l'électron (i) selon l'axe z).
- $\Phi_i(x_i)$: la fonction d'onde mono électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons, nommée le spin orbital.

Ces fonctions d'ondes doivent satisfaire aux conditions :

$$\Psi_e(\dots x_i \dots x_j \dots) = -\Psi_e(\dots x_j \dots x_i \dots) \quad (\text{I-17})$$

La différence entre les deux approximations, Hartree et Hartree-Fock est l'apparition d'un terme dans l'expression de l'énergie total du système (terme d'échange) a l'expression suivant :

$$\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \int \Psi_e(x_i, \dots) \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \Psi_e(x_i, \dots) dx_{N_e} \quad (\text{I-18})$$

Ou aussi :

$$\frac{1}{8\pi\epsilon_0 N} \sum_{N_e} \sum_{i,j} (-1)^{i+j} \int \Phi_i^*(x_i) \Phi_j^*(x_j) \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \Phi_j(x_i) \Phi_i(x_j) \quad (\text{I-19})$$

Ce terme qui est attractif, atténue le caractère répulsif des interactions coulombiennes entre les électrons. Il traduit le fait que deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même position, ainsi chaque électron est entouré d'un trou d'échange qui maintient les autres électrons à une certaine distance, ce qui diminue la répulsion coulombienne. Cette dernière est une fonction décroissante de la distance entre les particules ayant une charge de même signe. Le terme d'échange rend les calculs difficiles pour les systèmes dépassant les petits ensembles des molécules, ce qui pousse les chercheurs d'élaborer de nouvelles théories ou approches pour trouver une solution plus adéquate à ce problème. L'une de ces théories, est celle de la fonctionnelle de la densité.

I-3) Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le concept fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory) est basé sur le fait que l'énergie totale d'un système d'électrons peut être écrite en fonction de la densité de probabilité électronique $\rho(r)$. L'idée du concept est ancienne, elle a été proposée par Thomas et Fermi [17], qui exprimant toutes les contributions d'énergie totale (cinétique aussi bien que électrostatique) en terme de la densité électronique. Cette approche consiste à subdiviser le système inhomogène en un d'un gaz homogène de densité électronique constante.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), a été développée en deux temps 1964 et 1965 par Hohenberg-Kohn[19]et Kohn-Sham [20], elle consiste a transformer le problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif, prenant en compte tous les interactions. Elle fournit une base théorique principale pour le calcul de structure de bande dans la physique de l'état solide.

I-3-1) Principe de base de la DFT (Théorème de Hohenberg-Kohn)

Le théorème de base de cette théorie est celui qui a été proposé en 1964 par Hohenberg-Kohn [19] qui affirmant qu'il y a une bijection entre le potentiel extérieur V_{ext} et la densité $\rho(r)$ qui minimise l'équation (I-8). Ce théorème peut être divisé en deux : [17,18]

I-3-1-1) théorème 1 :

L'énergie totale de l'état fondamental E, est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe V_{ext} donné.

Démonstration :

Ce théorème peut être éprouver grâce au principe variationnel, en considérant qu'il existe un potentiel différent V'_{ext} permettant de générer la même densité $\rho(r)$, les expressions des deux l'hamiltoniens pour les deux potentiels seront :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (I-20)$$

$$\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}'_{ext} \quad (I-21)$$

- Dans l'état fondamental Ψ l'énergie est donnée par :

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (\text{I-22})$$

• Dans l'état fondamental Ψ l'énergie est donnée par

$$E'_0 = \langle \Psi | H' | \Psi \rangle \quad (\text{I-23})$$

Le principe variationnel va donner :

$$\begin{aligned} E_0 &\prec \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ &= E'_0 + \int \rho(r)(v(r) - v'(r))dr \end{aligned} \quad (\text{I-24})$$

$$\begin{aligned} E'_0 &\prec \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - H | \Psi \rangle \\ &= E_0 - \int \rho(r)(v(r) - v'(r))dr \end{aligned} \quad (\text{I-25})$$

En sommant (I-24) et (I-25) on obtient $E_0 + E'_0 \prec E'_0 + E_0$, qui est contradictoire. Donc cela implique que pour une densité de charge $\rho(r)$, on a toujours le même potentiel.

$$\text{Avec } \rho(r) = \sum_i |\Phi_i(r)|^2 \quad (\text{I-26})$$

Donc si on trouve $\rho(r)$ univoquement on trouve $v_{ext}(r)$ ainsi que la fonction d'onde Ψ , et par conséquent, chaque observable du système est une fonctionnelle unique de la densité, et on peut écrire : [17]

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho] \quad (\text{I-27})$$

\hat{O} est l'opérateur de l'observable, $O[\rho]$ est une fonctionnelle de la densité.

I-3-1-2) Théorème 2 :

La fonctionnelle de l'énergie totale pour un système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental.

Démonstration :

Pour $\hat{O} \equiv \hat{H}$ dans (I-27) la fonctionnelle de l'énergie totale est de la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \underbrace{\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle$$

$$= F_{HK}[\rho] + \int \rho(r) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (I-28)$$

La fonctionnelle de l'énergie qui est définie par Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho]$, est une fonction universelle pour tout système de N électrons et possède un minimum coïncidant avec l'énergie de la densité exacte $\rho(r)$ de l'état fondamental qui est positive.

Démonstration :

Pour $\tilde{\rho}(r)$ associée à un autre potentiel extérieur on a :

$$\begin{aligned} \langle \Psi[\tilde{\rho}] | \hat{H} | \Psi[\tilde{\rho}] \rangle &= F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(r) v(r) dr \\ &= E_{V_{ext}}[\tilde{\rho}] \geq E_{V_{ext}}[\rho] = E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \end{aligned} \quad (I-29)$$

C'est le principe variationnel de Rayleigh Ritz ou le 2^{ème} théorème. En fin on peut résumer le théorème de Hohenberg-Kohn [19] dans trois mots clés la correspondance, universelle et variationnel. Ces deux théorèmes sont la base de la *théorie de la fonctionnelle de la densité* (DFT).

I-4) Les équations de Kohn et Sham

En 1965 Kohn et Sham [20] proposés l'idée de remplacer le système en interaction par un système équivalent sans interaction a la même densité que celle du système réel. En utilisant une base de N orbitales d'une seule particule nommée les orbitales de Kohn-Sham. On a vu que la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho]$ peut être écrite sous la forme :

$$F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (I-30)$$

Où

T_e est l'énergie cinétique du système, V_{ee} terme d'interaction électronique qui peut être décomposer en un terme de Hartree V_H (représentant l'énergie électrostatique classique d'une densité de charge ρ) et un terme quantique E_{xc} .

Pour un système sans interaction (système de référence) l'hamiltonien de N électrons s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}_R = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} + v_R(r) \right) \quad (I-31)$$

$v_R(r)$: est appelé potentiel fictif.

Dans ce cas on peut toujours écrire la fonction d'onde sous la forme d'un produit de N fonctions mono électroniques (I-9) ou (I-16) (compte tenu de l'effet du principe d'exclusion de Pauli) et vérifiant la relation suivante :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(r)|^2 \quad (I-32)$$

Son énergie cinétique vaut alors exactement :

$$T_0[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \Phi_i | \nabla^2 | \Phi_i \rangle \quad (I-33)$$

En utilisant l'expression (I-33), l'expression de la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho]$ pour ce système sans interaction sera écrite comme :

$$F_{HK}[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho] \quad (I-34)$$

Où :

$T_0[\rho]$: fonctionnelle de l'énergie cinétique d'un système fictif d'électrons non interagissent.

$\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr'$: fonctionnelle de Hartree ($V_H[\rho]$).

$E_{xc}[\rho]$: fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation.

Donc l'énergie totale du système peut être réécrite sous la forme :

$$E_{KS}[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho] + \int \rho(r)v_{ext}(r) dr \quad (I-35)$$

En utilisant la décomposition $E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]$ avec $E_x[\rho] = V_{ee}[\rho] - V_H[\rho]$ (I-36)

Ainsi avec la soustraction de (I-28) et (I-35) la contribution de l'énergie de corrélation sera donnée par :

$$E_C[\rho] = T[\rho] - T_0[\rho] \quad (I-37)$$

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

$$E_{KS}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + E_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (I-38)$$

En dérivant cette équation par rapport à (ρ) , on trouve l'expression du potentiel effectif $v_R(r)$.

$$v_R(r) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(r) + v_{ext}(r) \quad (I-39)$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la dérivée de la fonctionnelle $E_{XC}[\rho]$.

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (I-40)$$

Et finalement le théorème de Kohn-Sham peut être formulé comme le suivant :

- La densité de charge exacte $\rho(\vec{r})$ du système de N électrons est :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \Phi_i(\vec{r})^* \Phi_i(\vec{r}) \quad (I-41)$$

- La fonction d'onde d'une seule particule $\Phi_i(\vec{r})$, solution de l'équation de Kohn-Sham vérifie :

$$\hat{H}_{KS} \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (I-42)$$

En résumé pour résoudre les équations de Kohn et Sham, on part d'une densité $\rho(r)$ initiale, à partir de laquelle on calcule le potentiel effectif grâce à l'équation (1-39). On résout alors le problème aux valeurs propres (1-42), qui nous donnent les $\Phi_i(r)$. Ces dernières nous permettent de calculer $\rho(r)$. On procède ainsi par itérations successives (calcul self-consistent) jusqu'à ce que la densité n'évolue plus d'une itération à l'autre. En pratique on s'attache à ce que l'énergie totale du système ne varie plus à un seuil de tolérance près.

La méthode de Kohn-Sham est formellement exacte mais le problème qui persiste concerne la détermination analytique de la quantité E_{xc} , ainsi que la nature du potentiel extérieur V_{ext} . Plusieurs méthodes et approximations ont été proposées pour trouver une solution à ce problème.

I-5) Approximations pour l'énergie d'échange et de corrélation

On a vu que tous les effets de N corps sont contenus dans le terme d'échange et de corrélation E_{xc} qui reste toujours inconnu, malgré que plusieurs approximations aient été proposées pour l'exprimer. Et la connaissance de ce terme d'une façon plus réaliste rend la théorie de la fonctionnelle de la densité plus praticable. Parmi ces approches, l'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) ou l'approximation de la densité de spin LSDA (Local Spin Density Approximation) et l'approximation de gradient généralisé de la densité GGA (Generalized Gradient Approximation) [21-26].

I-5-1) L'approximation de la densité locale (LDA)

Cette approximation consiste à considérer le terme d'échange et de corrélation comme équivalent à celui d'un système homogène. Elle néglige l'influence des variations de la densité de charge électronique autour de r d'où: [21]

$$E_{xc}^{LDA} [n] = \int \varepsilon_{xc}^{\text{hom}} [n(r)] n(r) dr \quad (\text{I-43})$$

$n(r)$: densité de charge autour du point r.

Une autre expression de l'énergie d'échange et de corrélation, utilise la séparation du terme ε_{xc} en deux termes e_c et e_x .

$$E_{xc}^{LDA} [\rho] = \int dr^3 \rho(r) [e_x(\rho(r)) + e_c(\rho(r))] \quad (\text{I-44})$$

Avec $e_c(\rho)$ et $e_x(\rho)$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron pour un gaz d'électron uniforme non polarisé de densité, $\rho = 3 / [4\pi (r_s a_B)^3]$ ($a_B = \hbar^2 / me^2$ et le rayon de Bohr).

$e_c(\rho)$ [26] et $e_x(\rho)$ [23] ayons des expressions.

Si le système est polarisé la densité se décompose en deux parties n_\uparrow, n_\downarrow et par conséquence E_{xc} Sera écrite sous la forme [22] :

$$E_{xc}^{LSD} [n_\uparrow, n_\downarrow] = \int dr^3 n \varepsilon_{xc}(r_s, \xi) \quad (\text{I-45})$$

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3}, \quad \xi = \left(\frac{n_\uparrow - n_\downarrow}{n} \right)$$

Les résultats obtenus avec l'approximation de la densité locale **LDA** est moins bonne pour les systèmes où l'inhomogénéité de la densité est plus forte (atome, molécules ou sur une surface). Dans le cas où une distribution de densité varie infiniment lentement, généralement cette approximation donne de bons résultats pour les propriétés de volume et de surface pour les systèmes ioniques, covalents et métalliques. Malgré cela elle a donné des résultats incompatibles avec l'expérience pour certaines propriétés physiques des solides. Ce qui nécessite de formuler d'autres approximations plus réalistes et qui peuvent donner des résultats comparables à l'expérience.

I-5-2) Approximation de Gradient Généralisé (GGA)

Pour améliorer l'approximation de la densité locale qui n'est pas systématique et difficile. Des corrections ont été faites en ajoutant un terme qui tiendrait compte du taux de variation de la densité de charge $\vec{\nabla}\rho(r)$ autour du point r , parce que réellement la densité est spatialement inhomogène. Donc la présence de ce terme apporte une amélioration dans les calculs. D'autres approches ont été aussi proposées pour améliorer la LDA (approximation de la densité locale), elles visent soit à améliorer la description d'échange et de corrélation ou de donner une meilleure description de la quasi-particule. Si on tient compte de la polarisation du spin l'énergie d'échange et de corrélation sera donnée par :

$$E_{xc}^{GGA}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int dr^3 f(n_\uparrow, n_\downarrow, \nabla n_\uparrow, \nabla n_\downarrow) \quad (I-46)$$

Où f_{xc} est une fonction qui est déterminée par l'ajustement avec les résultats expérimentaux ou sur des calculs Monte Carlo.

Il existe plusieurs formes pour l'énergie et le potentiel d'échange et de corrélation, les plus utilisées sont celles de Perdew-Burke-Ernzerhof [24].

Chapitre II
Méthode de pseudopotentiel
~~*Méthode de pseudopotentiel*~~

II-1) Introduction

La théorie du pseudopotentiel a été introduite par Fermi en 1934 lors de ses études sur des états des couches minces. Des années plus tard, Helmand proposa une approche pseudo potentielle pour le calcul des niveaux énergétiques dans les métaux alcalins. Et c'est en 1950 que cette théorie s'étend dans un rapport très rapide pour le calcul des énergies et des autres propriétés des semiconducteurs [27].

Le calcul est basé sur la méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW). L'idée de base de cette méthode est d'obtenir les états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir recours à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaires pour la description des propriétés physiques. Les électrons du cœur seront supposés gelés et seulement les électrons de valence se déplacent dans un potentiel électrique. Les coefficients utilisés dans la méthode OPW pour assurer l'orthogonalité de l'onde plane aux états du cœur, peuvent être utilisés pour construire un potentiel qui est répulsif, et on obtient par l'effet d'annulation un potentiel faible ou pseudopotentiel. On applique cette méthode pour les calculs des structures électroniques des solides et liquides, les vibrations des réseaux, les liaisons et les structures des cristaux, ... etc.

II-2) Choix d'une base de la fonction d'onde

La résolution de l'équation d'un système à une seule particule sans interaction, nécessite un calcul d'une fonction d'onde de chaque électron parmi un nombre infini dans le système. Ce problème peut être surmonté en appliquant le théorème de Bloch [15], qui implique que la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel périodique peut être exprimée dans une base d'ondes planes.

$$\Psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) \quad (\text{II-1})$$

Avec

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II-2})$$

Où \vec{k} est le vecteur d'onde, i est l'indice de bande, \vec{R} est le vecteur du réseau direct.

La fonction $u_i(\vec{r})$ est écrite sous la forme :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{iG} \exp(i\vec{G}\vec{r}) \quad (\text{II-3})$$

\vec{G} : vecteur du réseau réciproque défini par $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m$. (m est un entier)

Par suite la fonction d'onde peut être mise sous la forme :

$$\Psi_{i\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{G}+\vec{k}} \exp i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r} \quad (\text{II-4})$$

Dans la pratique, on ne peut pas travailler avec un ensemble de base infinie (II-4), il faut limiter cette dernière. Cela est simple pour les ondes planes par la limitation de l'ensemble de vecteur \vec{k} avec la condition $\vec{k} < \vec{k}_{\max}$, qui correspond à une sphère de rayon \vec{k}_{\max} centrée à l'origine de l'espace réciproque. Par suite tout les vecteurs à l'intérieur de cette sphère sont inclus dans l'ensemble de base. L'énergie associée au vecteur \vec{k}_{\max} est une énergie spécifique nommée *cut-off energy* à l'expression suivante :

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 k_{\max}^2}{2m_e} \quad (\text{II-5})$$

II-3) Formalisme mathématique du pseudopotentiel (Théorème de Phillips et Kleinman)

Pour résoudre l'équation de Schrödinger, les états électroniques peuvent être divisés en deux régions avec des propriétés différentes ; les états du cœur qui sont fortement localisés et non affectés par l'environnement chimique et les états de valence qui sont responsable aux liaisons chimiques.

Le formalisme de pseudopotentiel est basé sur la méthode (OPW), pour le construire on emploie les états exacts de valence et du cœur Ψ_v, Ψ_c respectivement, vérifiant l'équation de Schrödinger.

$$H|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle \dots i = c, v \quad (\text{II-6})$$

Les pseudo fonctions d'ondes des états de valence Φ_v , sont données en fonction des ondes planes Ψ_v et des états atomiques occupés du cœur Ψ_c . [28-30]

$$|\Phi_v\rangle = |\Psi_v\rangle + \sum_c |\Psi_c\rangle \alpha_{cv} \quad (\text{II-7})$$

Avec

$$\alpha_{cv} = \langle \Psi_c | \Phi_v \rangle \quad (\text{II-8})$$

En remplaçant l'expression (II-7) dans (II-6) avec α_{cv} est donnée par (II-8), nous obtenons :

$$\begin{aligned} H|\Phi_v\rangle &= E_v|\Psi_v\rangle + \sum_c E_c|\Psi_c\rangle\alpha_{cv} \\ &= E_v|\Psi_v\rangle + \sum_c (E_c - E_v)|\Psi_c\rangle\alpha_{cv} \end{aligned} \quad (\text{II-9})$$

E_v, E_c sont les énergies propres de valence et de cœur respectivement.

L'équation (II-9) peut être écrite aussi comme :

$$\left\{ H + \sum_c (E_c - E_v)|\Psi_c\rangle\langle\Psi_c| \right\} |\Phi_v\rangle = E_v|\Phi_v\rangle \quad (\text{II-10})$$

Où

$$H^{ps}(E) = H + \sum_c (E_v - E_c)|\Psi_c\rangle\langle\Psi_c| \quad (\text{II-11})$$

(II-11) définit le pseudo hamiltonien qui donne les mêmes valeurs propres que l'hamiltonien original, mais avec des pseudo-fonctions. La deuxième partie de l'équation (II-11) représente un potentiel supplémentaire de caractère répulsif, l'addition de ce potentiel avec le potentiel réel contenu dans l'hamiltonien H, va donner le pseudopotentiel qui est faible.

$$V^{PK} = V + \sum_c (E_c - E_v)|\Psi_c\rangle\langle\Psi_c| \quad (\text{II-12})$$

Le pseudopotentiel (de Philips et Klienman) est défini comme étant la somme du potentiel cristallin V et le potentiel répulsif V_R .

$$V^{PK} = V + V_R \quad (\text{II-13})$$

Donc la pseudo équation de Schrödinger sera donnée par :

$$\left[\frac{P^2}{2m} + V^{PK} \right] |\Phi_v\rangle = E_v|\Phi_v\rangle \quad (\text{II-14})$$

En pratique, les fonctions d'ondes Ψ_v ; représentant les électrons de valence, sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde $\Psi^{ps}(r)$ ou (Φ_v) (figure (II-1)). L'égalité $\Psi^{ps}(r) = \Psi_v(r)$ est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère,

la forme de $\Psi^{ps}(r)$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dû à l'orthogonalité des fonctions d'onde.[31]

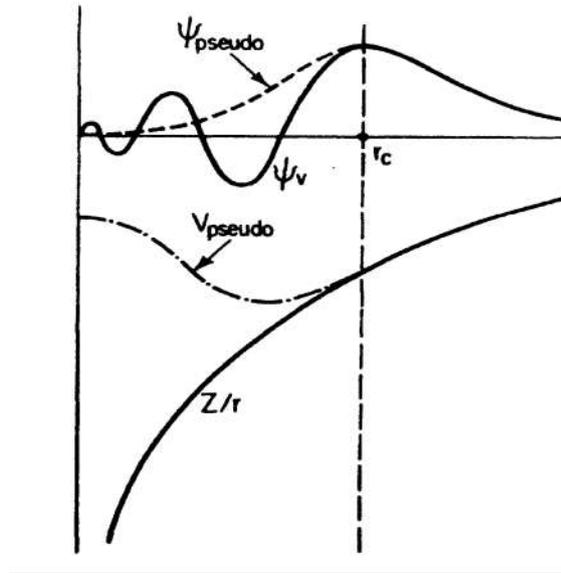


Figure (II-1): Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel.

La figure (II-1) montre les pseudo états et le pseudo potentiel a l'intérieur de la région du cœur limité par le rayon du cœur r_c aussi les fonctions d'ondes et le potentiel de toute les électrons. Si on néglige l'effet du cœur, le pseudopotentiel devient local et dépend explicitement de la position si non, le pseudopotentiel devient non local et son expression dépend du moment angulaire par ce que V_R est la somme sur les états occupés du cœur. La forme la plus générale du pseudopotentiel est la suivante [18] :

$$V_{ps}(r) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l |lm\rangle V_{ps}^l(r) \langle lm| \quad (\text{II-15})$$

- $|lm\rangle$ les harmoniques sphériques.
- V_{ps}^l pseudopotentiel pour un moment angulaire l .

Ce pseudopotentiel est dit *pseudopotentiel non local* à cause de différents moments angulaires. Généralement, il y a une petite différence entre les moments angulaires présents dans la région du cœur, ce qui veut dire que pour une valeur de $l > l_{\max}$, l'action du pseudopotentiel sera la même. Cependant la sommation dans (II-15) peut être réduite à l_{\max} et sera écrite sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}
V_{ps}(r) &= \sum_{l=0}^{\infty} V_{ps}^{loc}(r) \hat{P}_l + \sum_{l=0}^{l_{\max}} [V_{ps}^l(r) - V_{ps}^{loc}(r)] \hat{P}_l \\
&= V_{ps}^{loc}(r) + \sum_{l=0}^{l_{\max}} \Delta V_{ps}^l(r) \hat{P}_l
\end{aligned}
\tag{II-16}$$

$$\Delta V_{ps}^l(r) = V_{ps}^l(r) - V_{ps}^{loc}(r)
\tag{II-17}$$

Avec

$$\hat{P}_l = |\ell m\rangle \langle \ell m|$$

II-4) Modèles du pseudopotentiel

L'approche de Philips-Klienman n'a pas une large application comme méthode de calcul pour obtenir la structure de bande d'un cristal, malgré la dépendance du moment angulaire des états du cœur. Ce qui fait que des modèles et des potentiels empiriques étaient utilisés pour résoudre un certain nombre de problèmes. Dans certains cas le pseudopotentiel est ajusté par rapport aux données atomiques expérimentales, puis il est utilisé dans le calcul de structure de bandes d'un solide [32].

En supposant que l'interaction d'échange des électrons n'est pas explicitement traitée ce qui justifie d'ignorer la non localité du pseudopotentiel et de le supposer comme fonction simple de la position. C'est le pseudopotentiel local.

II-4-1) Modèle local

La méthode du pseudo-potentiel local [33] dépend du potentiel atomique d'une part, et des facteurs de structures d'autre part. donc dépendant de la variable r pour cela l'hamiltonien d'un électron dans un cristal sera :

$$H = \frac{P^2}{2m} + V_{ps}(r)
\tag{II-18}$$

Selon le potentiel $V_{ps}(r)$, plusieurs modèles ont été proposés le plus simple consiste en un potentiel de Coulomb à une distance large et un potentiel constant dans la région du cœur ce potentiel a la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Ze}{r}, & r \succ r_c \\ -\frac{Ze}{r_c}, & r \geq r_c \end{cases}
\tag{II-19}$$

Z est le nombre d'électrons.

r_c est le rayon du cœur utilisé pour ajuster les données atomiques .

II-4-1-1) Modèle de Heine et Aberenkov

Heine et Aberenkov ont introduit un potentiel A considéré comme constant dans la région du cœur pour plus de flexibilité, aura la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \frac{-Ze}{r} & r > r_c \\ A & r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{II-20})$$

II-4-1-2) Modèle d'Ashcroft

Une autre forme de potentiel similaire qui est beaucoup utilisé, c'est le potentiel du cœur inoccupé proposée par Ashcroft donnée par :

$$V(r) = \begin{cases} \frac{-Ze}{r} & r > r_c \\ 0 & r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{II-21})$$

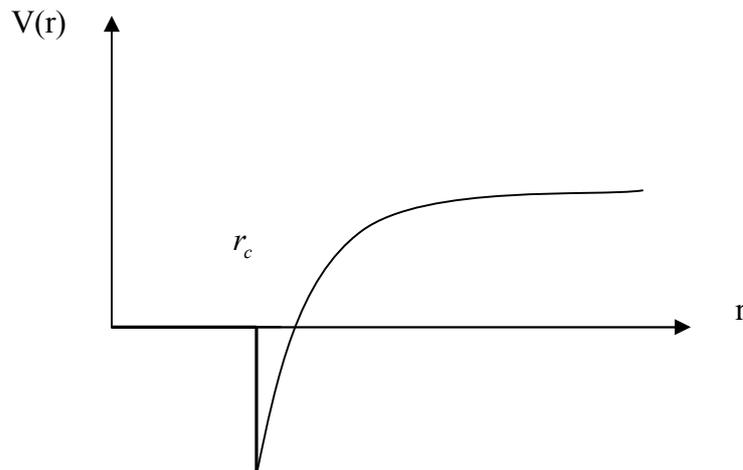


Figure (II-2) : Représentant le modèle d'Aschroft

II-4-2) Modèle non local

En tenant compte de l'effet de la non localité ou la dépendance énergétique, la correction apportée au potentiel dépend de la configuration des électrons par rapport au cœur

ionique. Cette correction non locale est introduite pour évaluer l'influence du cœur ionique sur les électrons, elle est donnée par [34] :

$$V_{NL}(r, E) = \sum_l A_l(E) f_l(r) P_l \quad (\text{II-22})$$

$A_l(E)$: constante de la dépendance du pseudopotentiel en énergie des états du cœur, appelé l'énergie des états profonds.

$f_l(r)$: Une fonction qui représente l'effet de l'état du cœur avec la symétrie de l , elle a plusieurs formes comme celle d'Ascroft, Heirne-Aberenkov et la forme Gaussienne.

P_l : La projection de la composante du moment angulaire.

II-4-2-1) Fonction de Heirne-Aberenkov

Est une fonction simple a la forme carrée, donnée par [33] :

$$f_l(r) = \begin{cases} 1 & r < R_c \\ 0 & r \geq R_c \end{cases} \quad (\text{II-23})$$

R_c est le rayon du cœur ionique

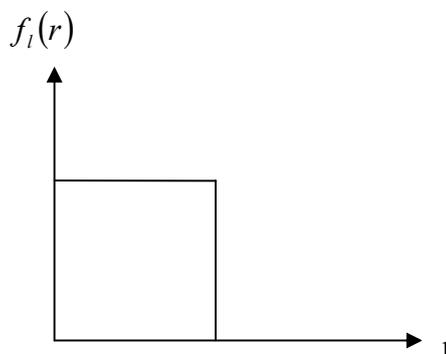


Figure (II-3) : Fonction de Heine-Abarankov

II-4-2-2) Fonction de Gauss

La fonction de Gauss est donnée par (II-24) l'expression est représentée par la figure

(II-4) :

$$f_l(r) = \exp\left(-r^2 / R_c^2\right) \quad (\text{II-24})$$

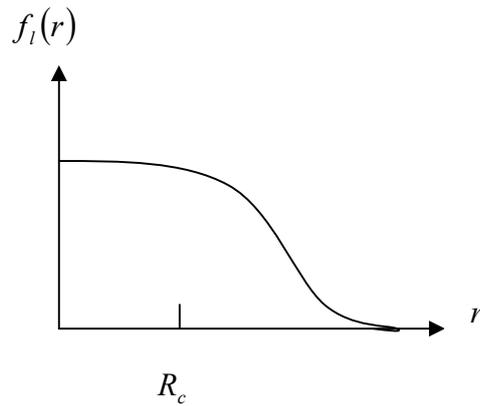


Figure (II-4) : Fonction de Gauss

II-4-2-3) Fonction d'Aschkroft

Cette fonction est donnée par $f_l(r) = 0$, elle représentée dans la figure (II-5)

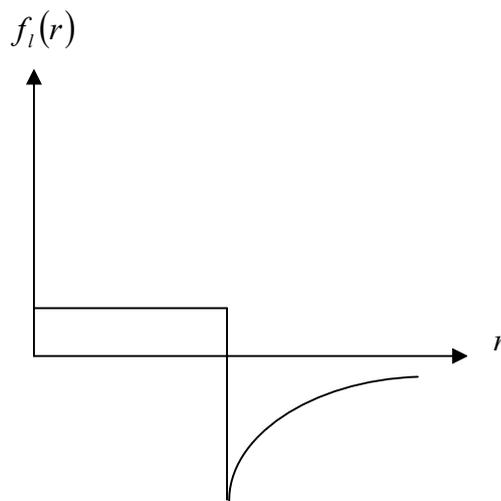


Figure (II-5) : Fonction 'Aschkroft

II-5) Méthode Empirique du Pseudopotentiel (EPM)

La méthode empirique de pseudopotentiel (EPM) est extensivement appliquée avec succès dans quelques semiconducteurs ayant la structure diamant ou zinc blende. C'est une approche pour calculer les facteurs de forme du pseudopotentiel. Dans cette approximation, les expériences de la réflectivité, la photo émission des rayons X et des ultraviolets, jouent un rôle très important dans la détermination des paramètres entrant dans le calcul de la structure de la bande.

II-5-1) Méthode empirique locale

Cette approche (L'EPM) résout le problème d'ajustement des facteurs de forme expérimentaux $V(G)$ du pseudopotentiel $V_{ps}(r)$ qui peuvent être écrits dans le réseau réciproque sous la forme [34-36]:

$$V_{ps}(r) = \sum_g V(g) \exp(ig \cdot r) \quad (\text{II-25})$$

Avec

$$V(g) = \sum_{\alpha} S_{\alpha}(g) V_{\alpha}(g) \quad (\text{II-26})$$

g : Vecteur de réseau réciproque.

$V_{\alpha}(g)$: facteur de forme associé à l'atome α .

$S_{\alpha}(g)$: facteur de structure atomique donnée par :

$$S_{\alpha}(g) = \frac{1}{N_{\alpha}} \sum_i \exp(ig \cdot r_{i\alpha}) \quad (\text{II-27})$$

N_{α} : nombre d'atomes .

$r_{i\alpha}$: Position de $i^{\text{ème}}$ atome de type α .

Dans le cas par exemple d'une structure zinc blende, il y a deux atomes A et B :

$r_A(0, 0,0)$ et $r_B(1/4,1/4,1/4)$ (a est le paramètre de réseau), les facteurs de formes et de structure s'écrivent [37] :

$$V(g) = S_A(g) V_A(g) + V_B(g) S_B(g) \quad (\text{II-28})$$

Avec

$$S_A(g) = \frac{1}{2} e^{-igr_A} \quad (\text{II-29-a})$$

$$S_B(\mathbf{g}) = \frac{1}{2} e^{-ig r_B} \quad (\text{II-29-b})$$

En prenant l'origine au milieu de la droite qui joint les deux atomes A et B

$$r_A = \frac{a}{8} (1,1,1) = -r_B = S$$

On obtient

$$V(\mathbf{g}) = e^{-igS} V_A(\mathbf{g}) + V_B(\mathbf{g}) e^{igS} \quad (\text{II-30})$$

On définit Les facteurs de forme symétriques V^S et antisymétriques V^A par :

$$V^S(\mathbf{g}) = \frac{1}{2} [V_A(\mathbf{g}) + V_B(\mathbf{g})] \quad (\text{II-31})$$

$$V^A(\mathbf{g}) = \frac{1}{2} [V_A(\mathbf{g}) - V_B(\mathbf{g})] \quad (\text{II-32})$$

On remplace (II-29) et (II-30) dans (II-28) on trouve :

$$V_{ps}(\mathbf{r}) = V^S(\mathbf{g}) \cos(gS) + V^A(\mathbf{g}) \sin(gS) \quad (\text{II-33})$$

II-6) Pseudopotentiel à norme conservée

C'est une procédure très simple pour extraire le pseudopotentiel à partir du calcul ab initio. Elle a été proposée par Hamann, Schluter et Chiang (H-S-C) en 1979 [38]. Un pseudopotentiel simplifiant les calculs des structures électroniques, est un pseudopotentiel qui vérifie la condition de la conservation de la norme rendant le potentiel transférable [39] c'est-à-dire peuvent être utilisés avec succès dans n'importe quel environnement chimique. [27]

Les conditions proposées par H-S-C sont : [18]

- Φ_{ps} sont lisses et identiques aux fonctions d'ondes de tous les électrons à l'extérieur de rayon r_c (voir figure II-1) c'est-à-dire :

$$\Phi_{ps}(r) = \Phi_{ae}(r) \dots\dots\dots r \geq r_c \quad (\text{II-34})$$

- La première et la deuxième dérivée des pseudo fonctions d'ondes sont continues au point r_c .
- Les états propres des pseudo fonctions d'ondes coïncident avec ceux des tous les électrons.
- La norme des vrais et pseudo fonctions d'ondes, sont égales à l'intérieur du cœur.

$$\int_0^{r_c} |r \Phi_{ps}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} |r \Phi_{ae}(r)|^2 dr \quad (\text{II-35})$$

II-6-1) Pseudopotentiel de Troullier et Matrin

Depuis le développement du calcul ab-initio pseudopotentiel [38], la transférabilité a été utilisée avec succès pour le calcul des structures de bandes dans les solides, molécules et surface. Actuellement le calcul des propriétés de l'état fondamental pour les systèmes compliqués est limité par la disponibilité du temps et les mémoires des machines. Donc la recherche de pseudopotentiel efficace qui donne une bonne convergence sera le pseudopotentiel à norme conservée comme celui de Troullier et Martin qui généralisant le système de Kerker [18] à partir de la forme analytique de la fonction d'onde à l'intérieur du rayon critique r_c , qui a la forme suivante:

$$R_l^{pp}(r) = r^l \exp[p(r)] \quad (\text{II-37})$$

$$p(r) = C_0 + \sum_{i=2}^n C_i r^i \quad (\text{II-38})$$

Ce polynôme ayant $n=4$ dans la construction de Kerker, Troullier et Martin augmenté l'ordre de ce polynôme pour chercher des pseudo fonctions d'ondes lisses ayant la forme suivante :

$$P(r) = C_0 + C_2 r^2 + C_4 r^4 + C_6 r^6 + C_8 r^8 + C_{10} r^{10} + C_{12} r^{12} \quad (\text{II-39})$$

Où les coefficients ($C_0, C_2, C_4, C_6, C_8, C_{10}, C_{12}$) sont déterminés à partir des conditions suivantes :

1. La condition de la conservation de la norme

$$2C_0 + \ln \left\{ \int_0^{r_c} r^{2(l+1)} \exp[2p(r) - 2C_0] dr \right\} = \ln \left\{ \int_0^{r_c} r^2 |R_l^{AE}(r)|^2 dr \right\} \quad (\text{II-40})$$

2. La continuité de la fonction d'onde et ses quatre premiers dérivés au point r_c

$$p(r) = \ln \left[\frac{P(r_c)}{r_c^{l+1}} \right] \quad (\text{II-41})$$

$$p'(r_c) = \frac{P'(r_c)}{P(r_c)} - \frac{l+1}{r_c} \quad (\text{II-42})$$

$$p''(r_c) = 2V_{AE}'(r_c) - 2\varepsilon_l - \frac{2(l+1)}{r_c} p'(r_c) - [p'(r_c)]^2 \quad (\text{II-43})$$

$$p'''(r_c) = 2V_{AE}''(r_c) - \frac{2(l+1)}{r_c^2} p'(r_c) - \frac{2(l+1)}{r_c} p''(r_c) - 2p'(r_c)p''(r_c) \quad (\text{II-44})$$

$$p''''(r_c) = 2V_{AE}'''(r_c) + \frac{4(l+1)}{r_c^3} p'(r_c) + \frac{4(l+1)}{r_c^2} p''(r_c) - \frac{2(l+1)}{r_c} p'''(r_c) - 2[p''(r_c)]^2 - 2p'(r_c)p'''(r_c) \quad (\text{II-45})$$

Où $P(r) = rR_l^{AE}(r)$ et $V_{AE}(r)$ est le potentiel examiné de tous les électrons .

3. la condition $V_{sc,l}''(0) = 0$ qui se translatée à la condition $c_2^2 + c_4(2l+5) = 0$.

Les pseudo fonctions d'ondes construites qui vérifiant les conditions précédentes, ont été utilisées pour inverser l'équation radiale de Schrödinger pour le pseudopotentiel examiné :

$$V_{sc,n,l}^{pp}(r) = \varepsilon_{n,l} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2R_{n,l}^{pp}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_{n,l}^{pp}(r)] \quad (\text{II-46})$$

Finalement le pseudopotentiel est obtenu par l'addition du potentiel de Hartree et d'échange et de corrélation calculé seulement pour les électrons de valences est :

$$V_{n,l}^{pp}(r) = V_{sc,n,l}^{pp}(r) - \int \frac{\rho_v(r')}{|r-r'|} dr' - \mu_{xc}[\rho_v] \quad (\text{II-47})$$

Où

ρ_v est la densité de charge construite à partir des pseudo fonctions d'ondes de valence.

Chapitre III

propriétés structurales et élastiques

Chapitre III
propriétés structurales et élastiques

III-1) Introduction

Le besoin technologique dans le champ des matériaux nécessite l'étude de leurs comportements sous l'effet des conditions extrêmes telles que la température, la pression, le champ magnétique ou électrique, etc. La pression est une variable thermodynamique importante, elle est définie comme étant le rapport de la force par unité de surface. Parmi ces études celles des matériaux sous des pressions élevées, qui deviennent une recherche extrêmement importante reviennent à examiner la réponse des matériaux sous pressions extrêmes, se traduisant par le changement des paramètres physiques des matériaux, telles que transition de phase structurale, changement de comportement électrique (semi-conducteur vers isolant) ou magnétique (ferromagnétique vers antiferromagnétique), propriétés optiques.

Expérimentalement, les études sous des pressions élevées nécessitent l'utilisation de deux outils importants : le diffractomètre à rayons X et la cellule à enclume de diamant (DAC), cet instrument est le plus puissant pour la recherche fondamentale sous des pressions élevées. [10]

III-2) Cellule à enclume de diamant (DAC)

C'est un dispositif simple (voir la figure (III-1)) semblable à une case noisette formée d'un joint en acier inoxydable embouti entre deux diamants (A) de bonne qualité. Le joint est formé d'une plaquette d'aluminium de $250 \mu\text{m}$ d'épaisseur percée d'un trou de $300 \mu\text{m}$ de diamètre (C), dans lequel on place l'échantillon à étudier pour lequel les dimensions typiques de ce dernier doivent être de l'ordre de $40 \mu\text{m}$ d'épaisseur pour une surface de $100 \times 100 \mu\text{m}$. La cellule doit contenir un liquide (un fluide) qui transmet la pression de manière hydrostatique. Ce fluide peut être le Xénon ou un mélange éthanol-méthanol ($2/5$ éthanol + $4/5$ méthanol). [40]

DAC, peut être portée à la main et pour cette raison, elle peut être facilement refroidie ou chauffée. [10]

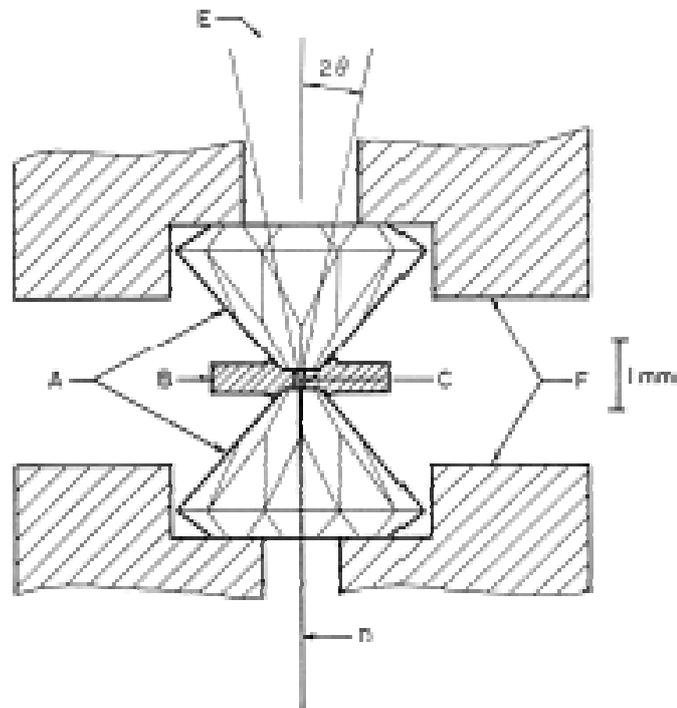


Figure (III-1) : Représentation de la cellule à enclume de diamant (DAC)

III-3) Transitions de phases structurales

Les changements de phases ou changements d'état, ont attirés l'attention des physiciens dès le début du développement de la thermodynamique, on les rencontre dans la nature (par exemple la condensation de goutte d'eau dans les nuages). A l'état solide, beaucoup de substances subissent une transition de phase, qui est associée à un changement de structure, une rupture de symétrie se caractérise par le passage d'une phase à haute symétrie vers une autre à plus basse symétrie. Ces transitions sont *des transitions de phase structurales*.

Si les paramètres physiques extérieurs tels que la pression ou la température, varient d'une façon abrupte on assiste à une transition de phase structurale métastable. Cette phase, n'est qu'une étape intermédiaire entre deux phases, l'une stable et l'autre instable. Les transitions de phases structurales sont souvent accompagnées par la modification des grandeurs physiques (densité, constantes élastiques, conductivité thermique, etc.) et parfois l'apparition des nouvelles propriétés physiques.

De point de vue thermodynamique, il existe deux types de transitions de phases ; celles qui se passent avec chaleur latente d'autre, sans chaleur latente. P. Ehrenfest proposa en 1933 une classification des transitions de phase : [13]

III-3-1) Transition de phase de premier ordre

S'accompagnent par discontinuités de changement de grandeur thermodynamique (énergie totale, enthalpie, volume), du à la rupture des liaisons chimiques entre les premiers plus proche voisines. Ce type de transition de phase a besoin d'énergie pour se produit, appelé transition de phase de premier ordre.

III-3-2) Transition de phase de deuxième ordre

Ce type est accompagné par un faible changement d'énergie ou de volume, il est dû à la rupture des liaisons chimiques entre les secondes plus proches voisines. Ce type de transition est appelé : du 2^{ème} ordre ou parfois, ordre/désordre c'est il n'y a pas aucun changement de volume ou d'énergie.

III-4) Structures (phases) cristallines

L'arrangement des atomes a un rôle important sur les propriétés des matériaux solides. Schématiquement il peut être de deux sortes : régulier (cristallin) et irrégulier (vitreux ou amorphe). Dans un état cristallisé, les atomes sont arrangés régulièrement dans une structure périodique selon les trois directions de l'espace. Ce modèle parfait considère qu'un cristal , est l'empilement ordonnée et infini d'atomes, d'ions ou des molécules, il est utilisé pour représenter la structure de la matière cristalline. [41]

Chaque atome avec ces voisins crée un empilement géométrique périodique constituant un type de structure cristalline. La différence entre ces types est traduit par la différence entre le type de réseau : la maille élémentaire, nombre de coordination, group d'espace....etc.

III-4-1) Structure de type chlorure de sodium (NaCl) ou phase B1

Ce type de structure est constitué d'un nombre égal d'ions de sodium et d'ion de chlorure (Figure (III-2)), placé alternativement sur les points d'un réseau cubique simple, de telle façon que chaque ion possède six ions de l'autre espèce comme plus proches voisins. Le réseau de bravais de cette structure est cubique a face centré (CFC), avec le groupe spatial « *Fm3m* » de numéro 225, nombre de coordination est six et les atomes dans le cube ayant les positions suivants:

Cl : (0, 0,0) ;(1/2,1/2,0) ; (1/2, 0,1/2) ; (0,1/2,1/2).

Na : (1/2,1/2,1/2) ; (0, 0,1/2) ; (0,1/2,0) ; (1/2, 0,0).

Il y a des composés possédant la même structure telles que, LiF, LiCl, NaF, NaBr, KCl, KBr, SrSe, SrS, CaSe, CaS, MgSe, MgS, MgS.... etc.

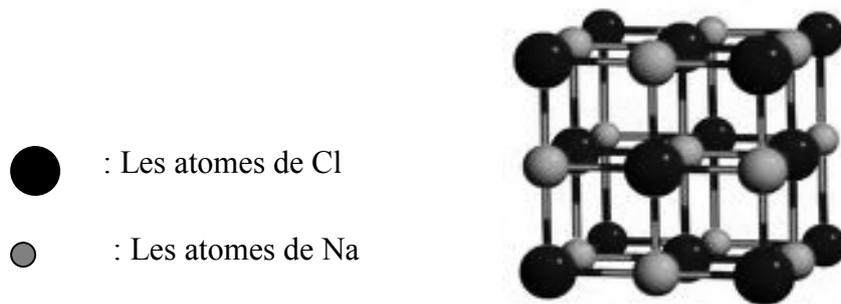


Figure (III-2) : *Structure de type NaCl(B1)*

III-4-2) Structure de type chlorure de césium (CsCl) ou phase B2

De même manière, Cette structure (figure (III-3)) est constitué d'un nombre égal d'ion de césium et d'ion de chlorure, le réseau de Bravais est cubique simple avec un atome au centre, a un groupe spatial « $Pm3m$ » de numéro 221 et de coordination 8, les atomes dans le cube occupent les positions suivantes :

Cs : (0, 0, 0).

Cl : (1/2, 1/2, 1/2).

Parmi les composés possédant la structure de chlorure de césium, CsBr, CsI, RbCl, AlCo, AgZn, BeCu, MgCe, RuAl, SrTl .

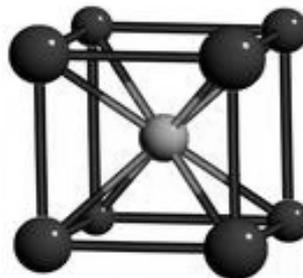


Figure (III-3) : *Structure de types CsCl (B2)*

III-4-3) Structure de type Diamant ou phase A4

Le réseau de Bravais de ce type est constitué de deux réseaux de Bravais cubique à faces centrées qui s'interpénètrent avec une base de deux atomes de même nature de coordonnées (0, 0, 0) et (1/4, 1/4, 1/4). Avec un nombre de coordination 4 et un groupe d'espace « $Fd-3m$ » de

numéro 227. Parmi les éléments qui cristallisent dans cette structure C, Si, Ge, les semi conducteurs IV-IV. Figure (III-4).

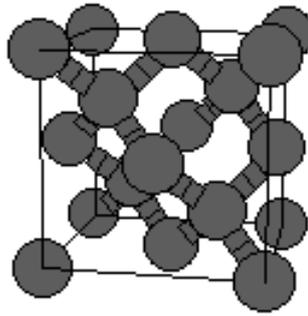


Figure (III-4) : Structure de type diamant (A4)

III-4-4) Structure de type Zinc blende (sulfure de zinc) ou phase B3

Cette structure possède un nombre égal d'ions de type A et d'ion de type B distribués sur le réseau du diamant de telle sorte que chacun possède quatre ions de l'autre type comme plus proche voisins. Cette structure a un groupe d'espace « F-43m » de numéro 216. Les atomes dans le cube (CFC) occupent les positions :

A : (0,0,0) ; B : (1/4,1/4,1/4). Figure (III-5)

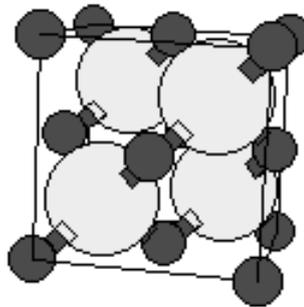


Figure (III-5) : Structure de type zinc blende (B3)

Parmi les éléments qui cristallisent dans cette structure on trouve, AgI, AlAs, AlP, AlSb, BAs, BN, BP, BeS, BeSe, BeTe, CdS, CuBr, CuCl, CuF, CuI, GaAs, GaP, GaSb, HgS, HgSe, HgTe, INAs, InP, MnS, MnSe, SiC, ZnSe, ZnTe.

III-4-5) Structure de type hexagonale compacte (hcp) ou phase (A3)

La structure hexagonale compacte (hcp) (Figure (III-6)) , se cite au même rang dans l'ordre d'importance que les réseaux de bravais cubique centré et cubique a faces centrées. Cette

structure a une maille primitive hexagonale contient deux atomes, l'une a la position (0,0,0) , l'autre (2/3, 1/3, 1/2). Ainsi ce type de structure est caractérisé par le rapport (c/a)=1.633. Le group d'ecpase de cette structure est « P6₃/mmc »de numéro 194.

Parmi les composants qui sont cristallisés sous ce type on trouve, Be, Sc, Te, Co, Zn, Y, Zr, Tc, Ru, Gd, Tb, Py, Ho, Er, Tm, Lu, Hf, Re, Os, Tl.

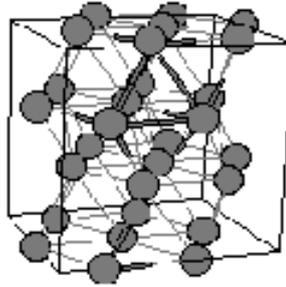


Figure (III-6) : Structure de type hexagonale compacte (hcp)

III-5) Propriétés élastiques

Tout objet soumis à une force se déforme, ce qui entraîne un déplacement des atomes hors de leurs positions d'équilibre. Ils apparaissent des forces de rappels qui s'opposent à cette déformation et qui tendent à restaurer le solide à sa forme initiale. C'est la déformation élastique [42].

III-5-1) Tenseur de contrainte

La contrainte par définition est la force qui s'exerce sur une unité de surface du solide. Elle décrit la répartition des forces internes dans chaque point et leurs état avec interaction mutuelle des particules dans leurs déplacements. Il y a neuf composantes de la contrainte qui forment un tenseur d'ordre deux, notée σ_{ij} et qui sont représentés sur la figure (III-7).

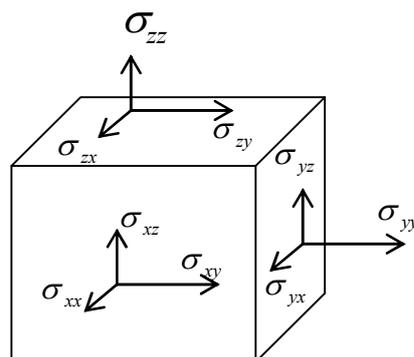


Figure (III-7) : Composantes du tenseur des contraintes

σ_{ij} : composante de la contrainte.

i : direction de la normale au plan sur lequel s'applique la force.

j : direction de la force.

Si $i=j$

σ_{ii} ($\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$) : contraintes normales (elles sont positives dans le cas de dilatation et négative dans le cas de compression).

Si $i \neq j$

σ_{ij} ($\sigma_{12}, \sigma_{21}, \sigma_{13}, \sigma_{31}, \sigma_{23}, \sigma_{32}$), sont les composantes du cisaillement.

Le tenseur d'ordre deux a la forme suivante :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{III-1})$$

Il existe plusieurs types de contraintes. Elles sont classées en six catégories : contrainte de courant, contrainte thermique, contrainte de fatigue, contrainte résiduelle, contrainte structurale, contrainte de pression. Elles sont exprimées en trois catégories (Figure (III-8)) : dilatation (tensile), compression (compressive), cisaillement (shear) [43].

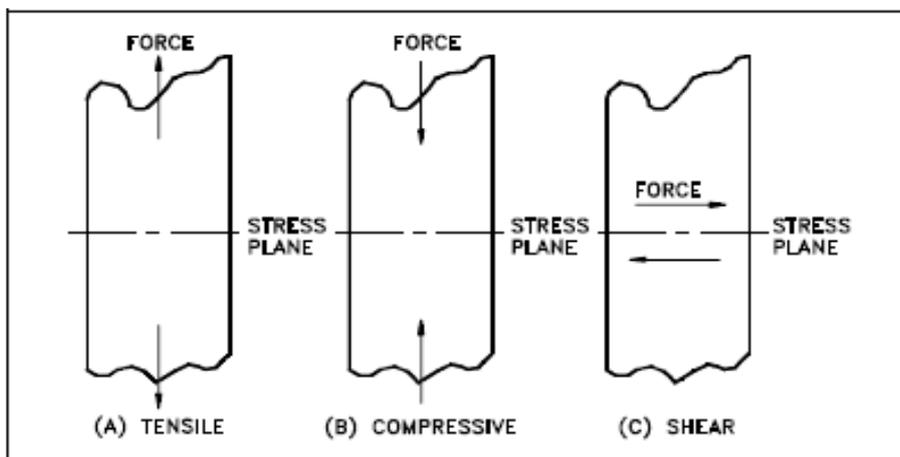


Figure (III-8) : Types de contraintes

III-5-2) Tenseur de déformation

Pour un solide non déformé, on définit trois vecteurs orthogonaux $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$ (Figure III-9-a). Après une petite déformation uniforme, ces axes changent d'orientation et de longueur (Figure III-9-b). Les nouveaux vecteurs $\vec{x}', \vec{y}', \vec{z}'$ s'écrivent en fonction des anciens vecteurs par :

$$\begin{aligned} x' &= (1 + e_{xx})\vec{x} + e_{xy}\vec{y} + e_{xz}\vec{z} \\ y' &= e_{yx}\vec{x} + (1 + e_{yy})\vec{y} + e_{yz}\vec{z} \\ z' &= e_{zx}\vec{x} + e_{zy}\vec{y} + (1 + e_{zz})\vec{z} \end{aligned} \quad (\text{III-2})$$

La déformation est définie par le vecteur de déplacement liée aux deux positions de l'atome dans le cristal, décrit par \vec{r}, \vec{r}' :

$\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}$ est la position d'équilibre d'atome.

$\vec{r}' = x'\vec{i}' + y'\vec{j}' + z'\vec{k}'$ est la nouvelle position après la déformation dans un repère qui est déformé en direction et en module, par suite le vecteur de déplacement sera écrit sous la forme :

$$\vec{R} = \vec{r} - \vec{r}' \quad (\text{III-3})$$

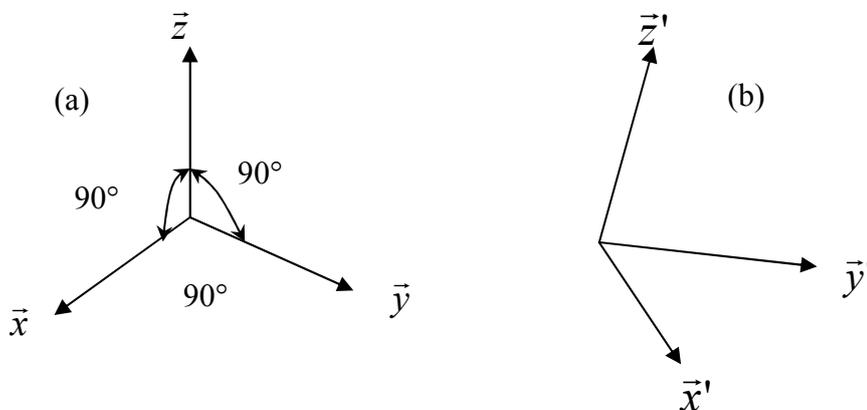


Figure (III-9) : Axe de coordonnées : (a) état initial, (b) état déformé

L'énergie associée au déplacement \vec{R} peut être exprimée par :

$$E(r) - E(r_0) = \Delta E \quad (\text{III-4})$$

r_0 est la position d'équilibre et (r) la position d'un atome après un déplacement voir figure (III-10). Cette énergie peut être développée en série de Taylor

$$\Delta E = \left(\frac{dE}{dr} \right) R + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 E}{dr^2} \right) R^2 + \text{Ordre supérieure} \quad (\text{III-5})$$

Si $\vec{R}=0$ (à l'équilibre)

$$\Delta E = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 E}{dr^2} \right) R^2 \quad (\text{III-6})$$

Où $\frac{d^2 E}{dr^2}$ est la rigidité de la liaison. La force qui apparaît entre les deux atomes lorsque on fait un déplacement \vec{R} , sera donnée par :

$$F = \left(\frac{d\Delta E}{dR} \right) = \left(\frac{d^2 E}{dr^2} \right) R \quad (\text{III-7})$$

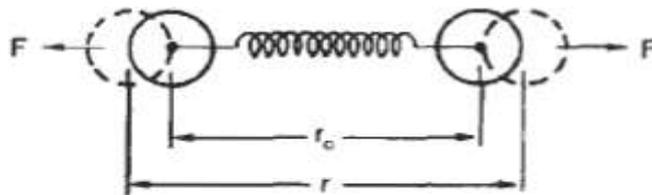


Figure (III-10) : Force d'élongation appliquée sur deux atomes

Cette force (III-7), explique le mouvement harmonique des atomes. Donc la force est proportionnelle au déplacement ce que nous appelons *élasticité linéaire* (loi de Hook) qui relie la déformation au contrainte. Figure (III-11) . [44]

La partie AB représente l'élasticité linéaire ou le matériau peut retourner à sa position d'équilibre si on enlève la contrainte. BC caractérise l'élasticité non linéaire ou le matériau retourne à une nouvelle position d'équilibre et la dernière partie c'est la plasticité.

La contrainte

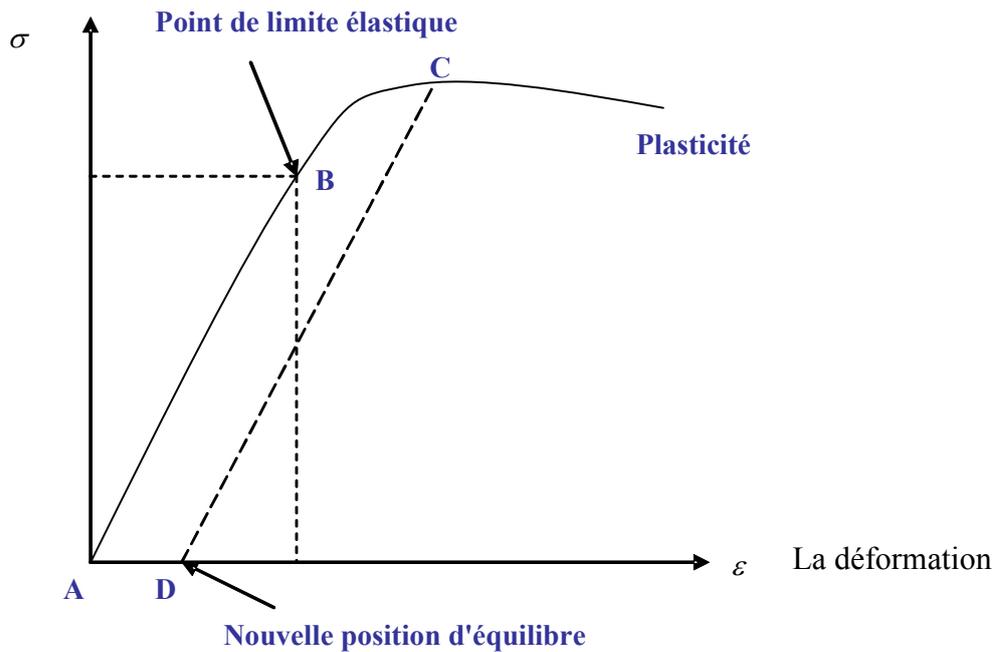


Figure (III-11) : *Elasticité linéaire*

La déformation, est aussi un tenseur symétrique d'ordre deux, et pour trouver leurs composantes on commence par la déformation à une dimension. [45]

A une dimension

La changement entre la nouvelle longueur et la longueur initiale est donnée par

$$e_{11} = \frac{du_1}{dx_1} \tag{III-8}$$

A deux dimensions

Pour deux déplacements provoquant un changement de surface et pas de forme on a :

$$e_{11} = \frac{du_1}{dx_1} \tag{III-9}$$

$$e_{22} = \frac{du_2}{dx_2} \tag{III-10}$$

Dans le cas d'un changement de forme la relation entre du_1 , dx_2 , du_2 et dx_2 est la suivante :

$$e_{12} = \frac{du_1}{dx_2} \tag{III-11}$$

$$e_{21} = \frac{du_2}{dx_1} \tag{III-12}$$

Ces composantes définissent les déformations de cisaillements. Elles sont positives dans le cas ou il y a une rotation autour d'un axe. Dans le cas de deux types de déformations (surface et forme), on aura les équations suivantes :

$$\begin{aligned} du_1 &= e_{11} dx_1 + e_{12} dx_2 \\ du_2 &= e_{21} dx_1 + e_{22} dx_2 \end{aligned} \quad (\text{III-13})$$

A trois dimensions

Avec la même procédure précédente et dans le cas du changement de volume et de forme les équations précédentes (III-13) seront écrites comme :

$$\begin{aligned} du_1 &= e_{11} dx_1 + e_{12} dx_2 + e_{13} dx_3 \\ du_2 &= e_{21} dx_1 + e_{22} dx_2 + e_{23} dx_3 \\ du_3 &= e_{31} dx_1 + e_{32} dx_2 + e_{33} dx_3 \end{aligned} \quad (\text{III-14})$$

Le tenseur de déformation sera écrit comme :

$$\begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{III-15})$$

e_{ii} : déformations normale ($i = 1,2,3$).

e_{ij} : déformations de cisaillement ($j = 1,2,3$).

III-5-3) Loi de Hook

Cette loi établie que la déformation est directement proportionnelle à la contrainte dans un solide élastique. Elle s'applique uniquement dans le cas de petite déformation. On définit cette loi par :

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{III-16})$$

C_{ijkl} sont les constantes élastiques qui sont de 81 composantes. Ce nombre est réduit à cause de la symétrie du tenseur de contrainte et de déformation à 36 composantes (une matrice 6×6) puis à 21 composantes. Et du fait que ces composantes dépendent de la symétrie du cristal, ce nombre peut être réduit encore. Par exemple pour les systèmes cubiques, les C_{ij} indépendantes se réduisent à trois composantes en l'occurrence (C_{11}, C_{12}, C_{44}) la relation (III-16) peut être donner sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= S_{ij} \sigma_j \quad (i, j = 1,2,3) \\ \text{où} \\ \sigma_i &= C_{ij} \varepsilon_j \quad (i, j = 1,2,3) \end{aligned} \quad (\text{III-17})$$

S_{ij} : modules d'élasticité.

C_{ij} : constantes d'élasticité.

Où les tenseurs de déformations et de contraintes seront des vecteurs comme ainsi :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ \hline C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (\text{III-18})$$

La matrice (III-18) peut être divisée en quatre blocs et chaque matrice définit un type de déformation.

- La première (haut à gauche), représente la relation entre les contraintes et les déformations normales.
- La deuxième et la troisième (haut à droite et bas à gauche respectivement), représentent la relation entre les contraintes normales et les déformations de cisaillements.
- La quatrième (bas à droite), représente la relation entre la contrainte et la déformation de cisaillement.

Dans le cas cubique, la matrice (III-18) est donnée par la matrice suivante :

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{III-19})$$

III-5-4) Modules d'élasticité

III-5-4-1) Module de Young

Lorsque un solide est soumis à une force de traction pure dans une direction quelconque, on observe une élongation Δl selon cette direction (la direction y dans la figure (III-12)).

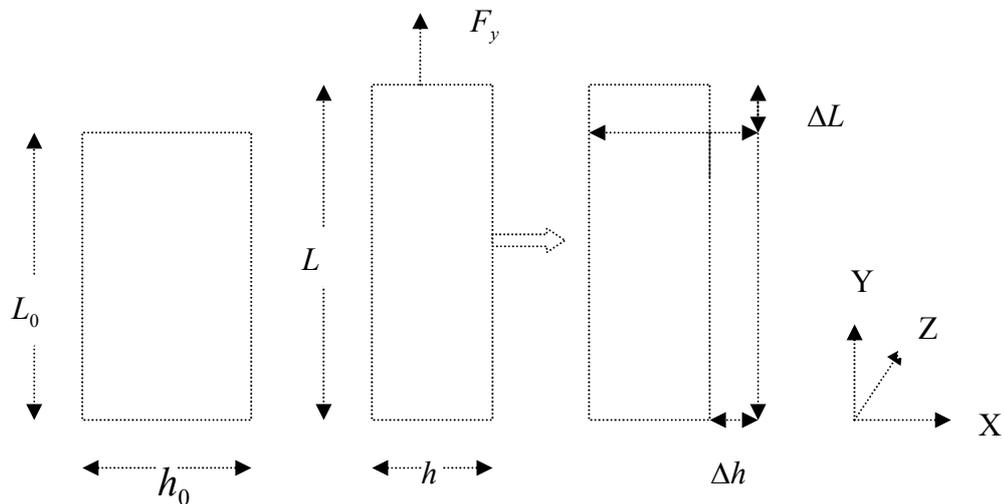


Figure (III-12) : Représentation d'une élongation

Le module de Young E est le rapport entre la contrainte σ_y et la déformation ε_y :

$$E = \frac{\sigma_y}{\varepsilon_y} \left(\varepsilon_y = \frac{\Delta l}{l_0}, \sigma_y = \frac{F_y}{S} \right) \quad (\text{III-20})$$

III-5-4-2) Module de Poisson

C'est le rapport négatif entre la contrainte latérale et longitudinale donné par :

$$\nu = - \frac{\varepsilon_T}{\varepsilon_L} \quad (\text{III-21})$$

III-5-4-3) Module de cisaillement

Pour un simple cisaillement, la déformation est définie par le changement d'angle γ associé au face de ce corps (Figure (III-13)) et par suite le *module de cisaillement* G , qui est le rapport entre la contrainte et l'angle de déformation donné par :

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad (\text{III-22})$$

Pour un système cubique $G = \frac{(C_{11} - C_{12})}{2}$ (III-23)

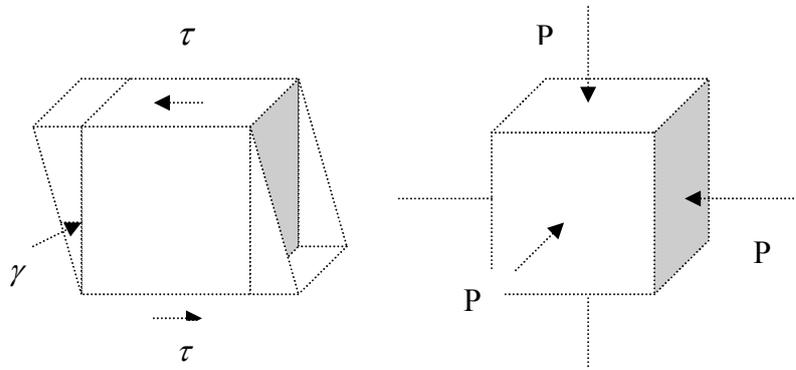


Figure (III-13) : Représentation d'un cisaillement et compression

III-5-4-4) Module de compression

Lorsque un corps est soumis à une pression hydrostatique P , la déformation est définie par $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)$ et le *module de compression* B donné par :

$$B = - \frac{P}{\Delta V / V} \quad (\text{III-24})$$

Pour un matériau à symétrie cubique ce module est donnée par :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{III-25})$$

III-5-4-5) Constantes de Lamé

Ces constantes sont désignées par λ, μ et elles sont très importantes dans le cas des matériaux isotropes. Pour un matériau homogène et à une direction privilégiée, la loi de Hook [37] s'écrit comme :

$$\sigma_{ij} = \lambda \varepsilon_{kk} \delta_{ij} + 2\mu \varepsilon_{ij} \quad (\text{III-26})$$

δ_{ij} est le symbole de Kroneker.

λ, μ sont les constantes de Lamé .

$$\lambda = C_{12} \quad (\text{III-26})$$

$$\mu = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} = C_{44} / 2 \quad (\text{III-27})$$

27)

Sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_1 \\ \sigma_1 \\ \sigma_1 \\ \sigma_1 \\ \sigma_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda + 2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2\mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2\mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2\mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_1 \\ \varepsilon_1 \\ \varepsilon_1 \\ \varepsilon_1 \\ \varepsilon_1 \end{pmatrix} \quad (\text{III-28})$$

III-5-5) Energie associe à une déformation linéaire

La déformation d'un solide résulte d'une énergie de même principe à celle d'un ressort. Pour un déplacement \bar{R} on a le travail w [45].

$$w = \int_0^u F du = \int_0^u \sigma S du \quad (\text{III-29})$$

$$w = \int ES \varepsilon du = \int E \left(\frac{\Delta l}{l} \right) dl \quad (\text{III-30})$$

$$w = \frac{ES \Delta l^2}{2l} \dots \dots \dots \times \frac{l}{l} = \frac{VE \varepsilon^2}{2} \quad (\text{III-31})$$

$$U = \frac{w}{V} = \frac{E}{2} \varepsilon^2 = \frac{\sigma^2}{2E} = \frac{\sigma \varepsilon}{2} \quad (\text{III-32})$$

En remplaçant σ par la formule (III-16) on trouve :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \quad (\text{III-33})$$

Dans le cas d'un système cubique cette énergie est donnée sous la forme [42] :

$$U = \frac{1}{2} C_{11} (e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) + \frac{1}{2} C_{44} (e_{yz}^2 + e_{zx}^2 + e_{zy}^2) + \frac{1}{2} C_{12} (e_{yy} e_{zz} + e_{zz} e_{xx} + e_{xx} e_{yy}) \quad (\text{III-34})$$

III-5-6) Expressions des constants élastiques en fonction des forces inter atomiques (ionité)

Les propriétés élastiques sont dues principalement aux forces inter atomiques à courte portée et plus précisément par les forces de valences décrit par **le champ du force de valence** ou **VFF** (Valence-Force-Field) [46].

La partie de l'énergie de distorsion dans la VFF est écrite comme ainsi :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^4 k_r (\Delta r_i)^2 + \sum_{S=1}^2 \left[\frac{1}{2} \sum_{i,j>i} k_\theta^S (r \Delta \theta_{ij}^S)^2 + \sum_{i,j \neq i} k_{r\theta}^{rS} (\Delta r_i^S) (r \Delta \theta_{ij}^{S'}) + \sum_{i,j>i} k_{rr}^S (\Delta r_i^S) (\Delta r_j^S) \right] \quad (\text{III-35})$$

Où

k_θ^S : constant de la force.

S=1,2 représente l'atome dans la maille élémentaire.

i ,j=1,...,4, représente la liaison de chaque atome

r : longueur de liaison à l'équilibre.

Δr_i^S : changement dans la longueur de liaison i de l'atome S.

$\Delta \theta_{ij}^S$: changement d'angle entre i et j de l'atome S.(Figure III-14)

$$k_r, k_\theta = \frac{1}{2} (k_\theta^1 + k_\theta^2) \quad (\text{III-36})$$

$$k_{r\theta} = \frac{1}{2} (k_{r\theta}^{r1} + k_{r\theta}^{r2}) \quad (\text{III-37})$$

Il faut ajouter un autre terme à l'énergie de distorsion qui est

$$U = \sum_{i=1}^4 f_r \Delta r_i + \text{Termes de second ordre.} \quad (\text{III-38})$$

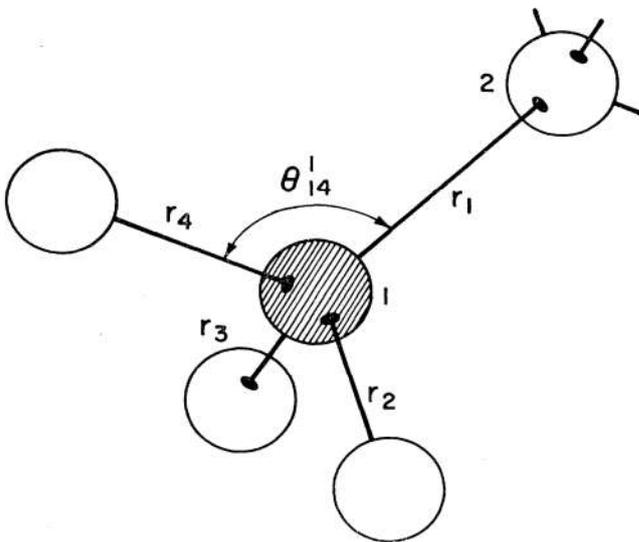


Figure (III-14) : Différentes liaisons formées par un atome.

la condition d'équilibre du cristal est donnée par

$$f_r = -\frac{1}{4}\alpha_M Z^{*2} e^2 / \varepsilon r^2 \quad (\text{III-39})$$

$$\alpha_M = 1.6381$$

Les constantes élastiques sont obtenus par les dérivées de l'expression de l'énergie (III-35) :

$$C_{11} = \left(\frac{\sqrt{3}}{12r}\right)(k_r + 6k_{rr} + 12k_\theta) - 0,0829SC_0 \quad (\text{III-40-a})$$

$$C_{12} = \left(\frac{\sqrt{3}}{12r}\right)(k_r + 6k_{rr} - 6k_\theta) - 0,136SC_0 \quad (\text{III-40-b})$$

Et

$$C_{44} = C_{44} - C\xi^2 \quad (\text{III-40-c})$$

Où

$$C'_{44} = \left(\frac{\sqrt{3}}{12r}\right)(k_r - 2k_{rr} + 2k_\theta + 8k''_{r\theta}) - 0,136SC_0 \quad (\text{III-40-d})$$

$$C = \left(\frac{\sqrt{3}}{12r}\right)(k_r - 2k_{rr} + 8k_\theta - 16k''_{r\theta}) - 0,266SC_0 \quad (\text{III-40-e})$$

Et

$$\xi = \frac{1}{C} \left[\left(\frac{\sqrt{3}}{12r}\right)(k_r - 2k_{rr} - 4k_\theta - 4k''_{r\theta}) - 0,294SC_0 \right] \quad (\text{III-40-f})$$

On définit ici

$$k''_{r\theta} = k'_{r\theta} / \sqrt{2} \quad (\text{III-41})$$

$$S = Z^{*2} / \varepsilon \quad (\text{III-42})$$

Et

$$C_0 = e^2 / r^4 \quad (\text{III-43})$$

Ces paramètres ayant les dimensions des constantes élastiques, Z^{*2} est la charge dynamique effective qui peut être définie en fonction des modes optique par :

$$S = \frac{Z^{*2}}{\varepsilon} = \left(\frac{\Omega}{4\pi e^2}\right)m(\omega_i^2 - \omega_t^2) \quad (\text{III-44})$$

Ω : volume de la maille élémentaire.

m : masse réduite.

ω : fréquence optique.

L'expression de l'énergie dans (III-35) est simplifiée par Keating :

$$U = \frac{1}{2} \alpha \left(\frac{3}{4r^2} \right) \sum_{i=1}^4 [\Delta(r_i^1 \cdot r_i^1)]^2 + \frac{1}{2} \sum_{s=1}^2 \beta^s \left(\frac{3}{4r^2} \right) \sum_{i,j>i} [\Delta(r_i^s \cdot r_j^s)]^2 \quad (\text{III-45})$$

$$k_r = 3\alpha + \frac{1}{2}\beta, k_\theta = \frac{2}{3}\beta, k_{r\theta} = \left(\frac{3}{\sqrt{2}} \right)^{-\beta}, k_{rr} = \frac{1}{12}\beta \quad (\text{III-46})$$

De (III-40) et (III-46) la forme simple des constantes élastiques sera :

$$C_{11} + 2C_{12} = \left(\frac{\sqrt{3}}{4r} \right) (3\alpha + \beta) - 0,355 SC_0 \quad (\text{III-47-a})$$

$$C_{11} - C_{12} = \left(\frac{\sqrt{3}}{r} \right) \beta + 0,053 SC_0 \quad (\text{III-47-b})$$

$$C_{44} = \left(\frac{\sqrt{3}}{4r} \right) (\alpha + \beta) - 0,136 SC_0 - C\xi^2 \quad (\text{III-47-c})$$

$$\xi = \frac{(2C_{12} - C')}{(C_{11} + C_{12} - C')} \quad (\text{III-48})$$

Où

$$C' = 0,314 SC_0 \quad (\text{III-49})$$

Si on a une molécule de forme $A^N B^{8-N}$, l'énergie de formation de cette molécule en fonction de l'électronégativité est donnée par [47] :

$$D(AB) = \frac{1}{2} \{D(AA) + D(BB)\} + C(X_A - X_B)^2 \quad (\text{III-50})$$

Où X_A, X_B est l'électronégativité de l'atome A et B respectivement.

Pauling, établi une quantité f_i appelée ionicité basée sur la différence entre X_A, X_B , qui est donnée par :

$$f_i = 1 - \exp\left(-\frac{1}{4}|X_A - X_B|^2\right) \quad (\text{III-51})$$

Pour un cristal sera :

$$f_i = 1 - \frac{N}{M} \exp\left(-\frac{1}{4}|X_A - X_B|^2\right) \quad (\text{III-52})$$

Où le facteur $\frac{N}{M}$ représente l'augmentation du caractère ionique.

Philips introduit un modèle diélectrique pour les liaisons chimiques des composants $A^N B^{8-N}$, basé sur deux paramètres E_h, C qui sont produits par les effets des deux potentiels symétriques et antisymétriques, et par suite l'ionicité est définie par ces deux paramètres comme :

$$f_i = \frac{C^2}{E_g} = \frac{C^2}{E_h^2 + C^2} \quad (\text{III-53})$$

E_h : le gap homopolaire résulte de la partie symétrique du potentiel total.

C : le gap ionique résulte de la partie antisymétrique.

Les constantes d'élasticités réduits en fonction de l'ionicité sont données par les relations [49] :

$$B^* = \frac{(C_{11} + 2C_{12})}{3C_0} \quad (\text{III-54})$$

$$C_{44}^* = \frac{C_{44}}{C_0} \quad (\text{III-55})$$

$$C_s^* = \frac{(C_{11} - C_{12})}{2C_0} \quad (\text{III-56})$$

Le comportement des constantes élastiques peut être mieux compris en examinant les paramètres α, β et S en fonction de l'ionicité f_i pour les différents composés semi-conducteurs

binaires, de sorte qu'il y a un comportement proportionnel entre le rapport $\frac{\alpha}{\beta}$ et $1 - f_i$,

$$\frac{\beta}{\alpha} \propto 1 - f_i.$$

De même pour les C_{ij}^*, C_s^* et B_s^* leurs valeurs sont proportionnelles à $1 - f_i$.

III-5-7) Ondes élastiques dans les cristaux

Chaque déplacement \vec{u} induit dans le cristal une propagation d'onde selon la direction de déplacement. L'équation de \vec{u} en fonction du temps est obtenue à partir de la résolution de l'équation de Newton [42].

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \quad (\text{III-57})$$

Avec

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{III-58})$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} C_{ijkl} \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_l} + \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right) \quad (\text{III-59})$$

En remplaçant l'équation (III-59) dans l'équation (III-57) et en tenant compte de la symétrie du tenseur de constantes d'élasticités on trouve :

$$\rho \frac{\partial u_i}{\partial t} = C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k} \quad (\text{III-60})$$

Cette équation de mouvement décrit la propagation des ondes élastiques dans un cristal de masse volumique ρ et de vitesse de propagation $V = \sqrt{\frac{C_{ijkl}}{\rho}}$. La solution de cette équation est donnée par :

$$\vec{u} = \vec{u}_0 \exp(\vec{k}\vec{r} - \omega t) \quad (\text{III-61})$$

En remplaçant l'équation (III-61) dans (III-60) on trouve :

$$\rho^2 \omega^2 u_i = C_{ijkl} k_j k_l u_l \quad (\text{III-62})$$

La solution triviale de l'équation (III-62) est $u_i = 0$.

L'autre solution est obtenue par la solution de l'équation suivante :

$$\det \left| C_{ijkl} - \rho \omega^2 \delta_{ij} \right| = 0 \quad (\text{III-63})$$

(III-63) est une équation de deuxième degré en ω^2 , qui a en général trois solutions distinctes. Dans le cas d'un système cubique, l'équation (III-63) sera écrite comme suit :

$$\begin{vmatrix} C_{11}k_1^2 + C_{44}(k_2^2 + k_3^2) - \rho\omega^2 & (C_{12} + C_{44})k_1k_2 & (C_{12} + C_{44})k_1k_3 \\ (C_{12} + C_{44})k_1k_2 & C_{11}k_1^2 + C_{44}(k_2^2 + k_3^2) - \rho\omega^2 & (C_{12} + C_{44})k_2k_3 \\ (C_{12} + C_{44})k_1k_3 & (C_{12} + C_{44})k_2k_3 & C_{11}k_2^2 + C_{44}(k_1^2 + k_3^2) - \rho\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{III-64})$$

A partir de cette dernière et selon les trois directions [100], [110], [111], on trouve les vitesses de propagation des ondes longitudinales et transversales.

III-5-7-1) Selon la direction [100]

En remplaçant le vecteur $\vec{k} \begin{pmatrix} k \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ dans l'équation (III-64) on trouve

$$\begin{vmatrix} C_{11}k^2 - \rho\omega^2 & 0 & 0 \\ 0 & C_{44}k^2 - \rho\omega^2 & 0 \\ 0 & 0 & C_{44}k^2 - \rho\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{III-65})$$

On à $V = \frac{\omega}{k}$ la vitesse de propagation pour k très faible (près du centre de la zone de Brillouin) l'équation (III-65) sera :

$$\begin{vmatrix} C_{11} - \rho v^2 & 0 & 0 \\ 0 & C_{44} - \rho v^2 & 0 \\ 0 & 0 & C_{44} - \rho v^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{III-66})$$

Alors les solutions de l'équation (III-66) sont :

- Une vitesse longitudinale $v_L = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}$ (III-67)

- Deux vitesses transversales $v_{T1} = v_{T2} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}$ (III-68)

III-5-7-2) Selon la direction [110]

On remplace le vecteur \vec{k} par $\begin{pmatrix} k_1 \\ k_2 \\ 0 \end{pmatrix}$ dans l'équation (III-65) avec $k_1 = k_2 = \frac{k}{\sqrt{2}}$. On

trouve

$$\begin{vmatrix} C_{11} + C_{44} - 2\rho v^2 & C_{12} + C_{44} & 0 \\ 0 & C_{12} + C_{44} - 2\rho v^2 & 0 \\ 0 & 0 & C_{44} - \rho v^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{III-69})$$

les solution de (III-69) sont :

$$v_L = \sqrt{\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2\rho}} \quad (\text{III-70})$$

$$v_{T_2} = \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12}}{2\rho}}, v_{T_2} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \quad (\text{III-71})$$

III-5-7-3) Selon la direction [111]

De la même façon que précédemment pour $\vec{k} = \begin{pmatrix} k_1 \\ k_2 \\ k_3 \end{pmatrix}$ et avec $k_1 = k_2 = k_3 = \frac{k}{\sqrt{3}}$

$$\begin{vmatrix} C_{11} + 2C_{44} - 3\rho v^2 & C_{12} + C_{44} & C_{12} + C_{44} \\ C_{12} + C_{44} & C_{11} + 2C_{44} - 3\rho v^2 & C_{12} + C_{44} \\ C_{12} + C_{44} & C_{12} + C_{44} & C_{11} + 2C_{44} - 3\rho v^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{III-72})$$

Les solutions de l'équation (III-72) sont

$$v_t = \sqrt{\frac{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}}{3\rho}} \quad (\text{III-73})$$

$$v_{l1} = v_{l2} = \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12} + C_{44}}{3\rho}}$$

D'autres formes de vitesses de propagation des ondes élastiques sont données à partir de deux modules d'élasticité, le module de cisaillement G et le module de compression B [48].

Chapitre IV
Résultats et discussions

IV) Résultats et discussions

IV-1) Méthode de calcul

Dans notre travail nous avons utilisé le calcul ab-initio à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) (chapitre I), en utilisant le pseudopotentiel à norme conservée (chapitre II) pour les électrons de valence, et cela implantés dans le logiciel **CASTEP**(Cambridge Sequential Total Ennergy Package) [49]. Pour l'énergie d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA-PW 91) développé par Perdew et Wang [26]. L'énergie de coupure « cutoff energie » E_{cut} qui joue un rôle très important pour obtenir une bonne convergence, a été fixée à 440 eV avec les k-points 6x6x6 dans la première zone de Brillouin. L'optimisation géométrique lors de la compression a été obtenue par l'exécution de l'algorithme de minimisation de **Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno** (BFGS). [50, 51]

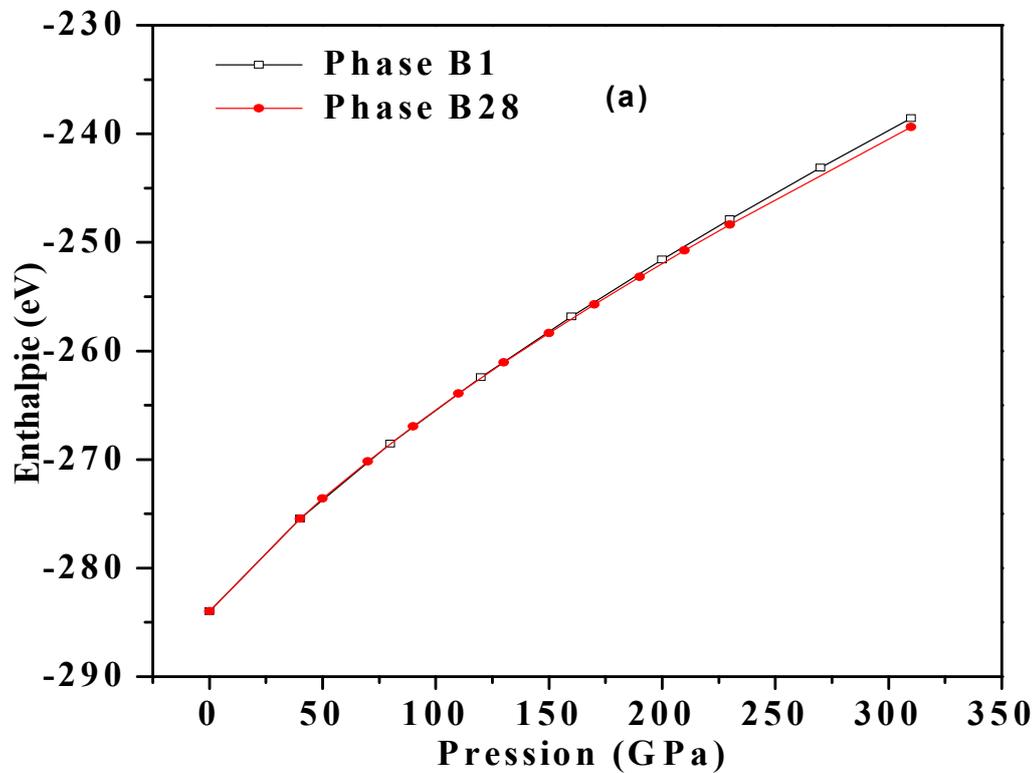
IV-2) Propriétés structurales

IV-2-1) Stabilité structurale

Pour comprendre les propriétés des matériaux de point de vue microscopique, on recourt à l'étude des propriétés structurales aux conditions normales et sous pression. Quand on applique une pression hydrostatique à un solide avec une structure cristalline donnée l'arrangement des atomes est modifiée et l'on passe d'une phase cristalline à une autre. Ce phénomène est appelé transition de phase ou changement d'état, associé à un changement de symétrie. La transition de phase est produite lorsqu'une phase devient instable dans des conditions thermodynamiques données. La phase la plus stable correspond à un minimum d'énergie (G ou H à T=0). Pendant cette transition l'énergie interne sera modifiée, ce qui veut dire modifications des paramètres d'équilibre, tel que le paramètre de réseau et le module de compression.

Dans nos calculs, ces propriétés d'équilibres sont obtenues par le fit selon l'équation de Murnaghan [52] ou [53], de l'énergie en fonction de volume (équation IV-1) ou celui du paramètre de réseau en fonction de la pression (IV-3) pour chaque phase étudiée. Pour déterminer la stabilité structurale entre les deux phases examinées, ou la transition de phase (la pression de transition) procède de la manière suivante :

Premièrement on fixe les phases à étudier, ici pour notre système on a deux phases B1 structure de type NaCl et B28 structure de type FeSi, puis pour chaque valeur de la pression hydrostatique, on détermine d'une part l'énergie totale ou énergie de Gibbs $G = E + PV - TS$ ou l'enthalpie H qui a été prise ici égale à $E + PV$ puisque on travaille à $T = 0$, et d'autre part le paramètre du réseau correspondant à cette pression injectée. La phase qui a la plus basse G ou H aux conditions normales sera la phase la plus stable. La pression de transition P_t d'une phase à une autre sera donnée par la valeur de la pression pour laquelle les deux enthalpies des deux phases B1 et B28 sont égales. Les résultats de nos calculs concernant la variation de l'enthalpie en fonction de la pression sont représentés par les figures (IV-1 a et b). A partir de ces figures, on remarque que la structure la plus stable est la phase (NaCl) B1. La transition vers la phase B28 apparaît à une pression P_t de l'ordre de 111 GPa.



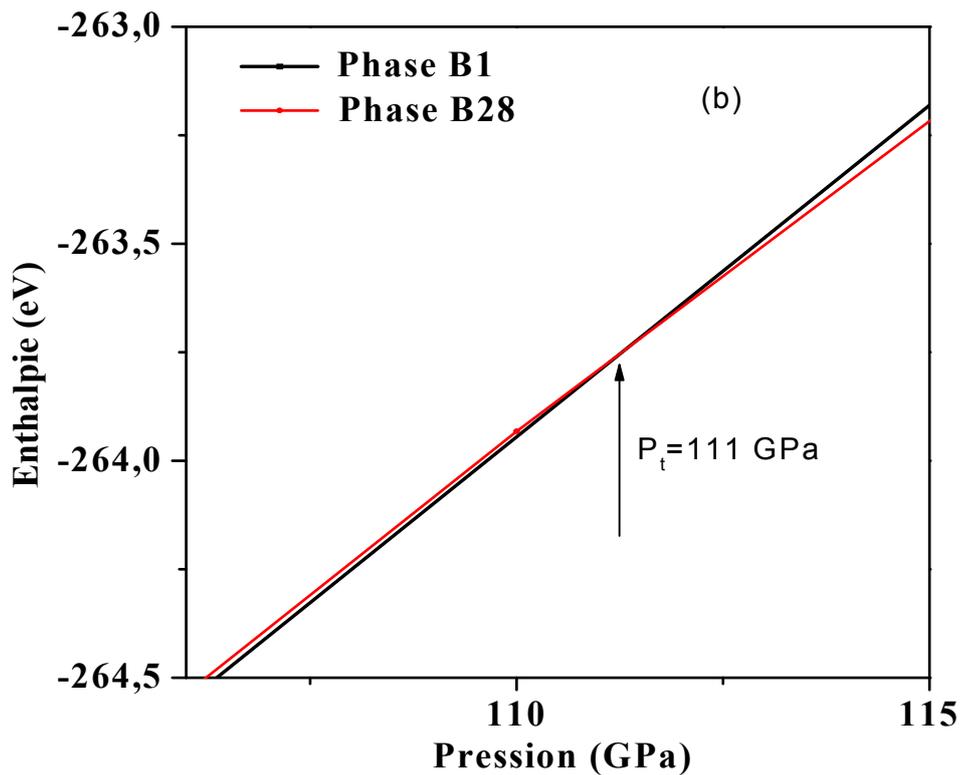


Figure (IV-1-a et b) : *Variation de l'enthalpie en fonction de la pression*

Nos résultats obtenus concernant la stabilité de phase et la pression de transition P_t sont en bon accord avec ceux expérimentaux de L. Ruoff et al [54] qui ont trouvés une transition de phase de B1 (NaCl) vers B28 (FeSi) vers une pression P_t égale à 99 ± 8 GPa. Par contre le même type de transition c-à-d (B1 \rightarrow B28) a été obtenue à des P_t différentes de la notre de l'ordre 57,0 GPa [54] et 160,3 GPa [55].

Par ailleurs d'autres travaux théoriques ont trouvés des résultats différents. Par exemple R. Pandey et A. Sutjianto [56] utilisant la méthode de Hartree Fock , trouvent une transition de phase de B3 (ZB) vers B1 (NaCl) à une pression P_t de l'ordre de 60 GPa. G.Kalpana et al [57] utilisant la méthode de TB-LMTO , trouvent une transition de phase de B3 vers B1 vers une pression P_t de l'ordre de 31,7 GPa et même d'autres travaux théoriques évoquant une transition de phase de B1 (NaCl) vers B2 (CsCl) à une valeur de 175 GPa [54] .

Dans notre système MgSe, la transition de phase structurale au pression P_t provoque un changement de volume $\frac{\Delta V}{V_0}$ de l'ordre 0.7 % (V ; volume à l'équilibre, $\Delta V = V_{B1}(P_t) - V_{B28}(P_t)$; changement de volume à la pression de transition). Cette variation de volume très faible implique

qu'il n'y a pas un changement considérable entre les deux phases au point de la transition, ce qui signifie que notre système subit vraisemblablement un changement de phase du 2^{ème} ordre. Cette constatation a été aussi observée expérimentalement [54]. Comme il est illustré par la figure (IV-2).

Nous signalons que d'autres calculs ont été menés pour voir la présence d'autres phases structurales. Par exemple, nos calculs ont montrés, la phase B3 type zinc blende est présente dans la gamme très étroite de pression entre 0-2 GPa. Par contre, la phase B2 de type CsCl, ne peut apparaître que pour des pressions supérieures à 450GPa [54] (Figure VI-3 a et b).

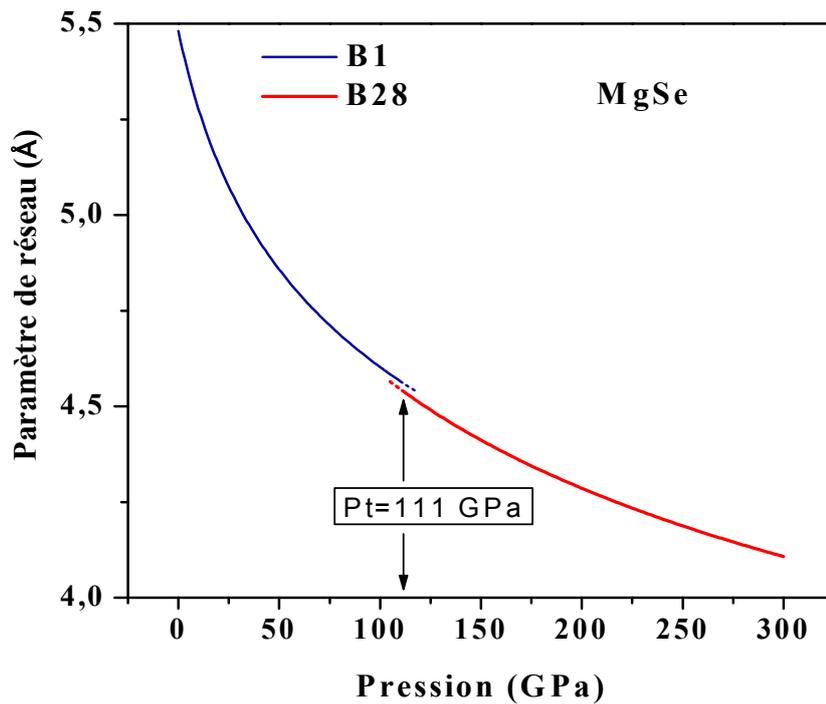


Figure (IV-2) : Variation du paramètre de réseau en fonction de la pression

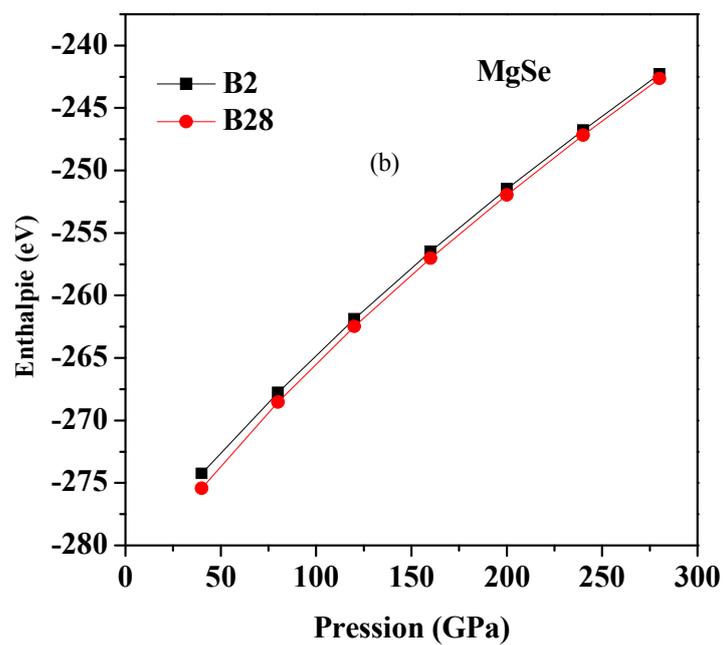
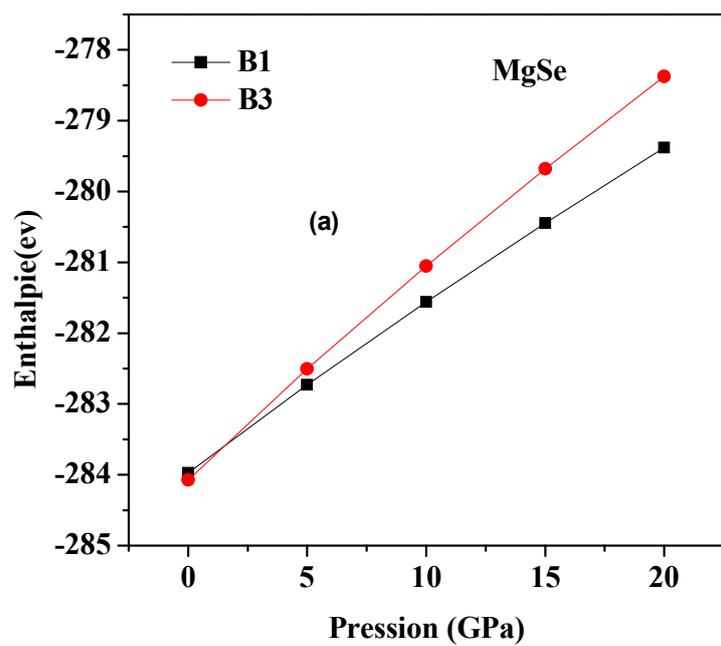


Figure (VI-3) : *Variation de l'enthalpie en fonction de la pression*
 IV-2-2) *Paramètres d'équilibre*

IV-2-2-1) *Phase de type-NaCl (B1)*

La phase B1 est une phase cubique à quatre atomes par maille élémentaire de groupe de symétrie numéro 225 et de coordination 6. Cette phase est connue comme étant la plus stable pour les AEC (Alkaline-earth chalcogenides) [58]. Sous une pression hydrostatique les atomes seront rapprochés ce qui diminue le paramètre « a » de réseau et une augmentation de l'énergie. Les résultats obtenus de la variation de ces deux grandeurs en fonction de la pression (ou volume) sont illustrés par les figures (IV-4) et (IV-5). Les paramètres d'équilibre à savoir, le paramètre de réseau a_0 , le module de compression B_0 et sa dérivée première B_0' par rapport à la pression, sont obtenus par le fit de nos résultats selon l'équation de Murnaghan [52] donnée par :

$$E(V) - E(V_0) = \frac{B_0 V}{B_0'} \left[\frac{(V_0/V)^{B_0'}}{B_0' - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B_0' - 1} \quad (\text{IV-1})$$

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} = \frac{4}{9a} \frac{\partial^2 E}{\partial a^2} \quad (\text{IV-2})$$

Ou celle qui est donnée par [53] :

$$a = a_0 \left[1 + P \left(\frac{B_0'}{B_0} \right) \right]^{-\frac{1}{3B_0'}} \quad (\text{IV-3})$$

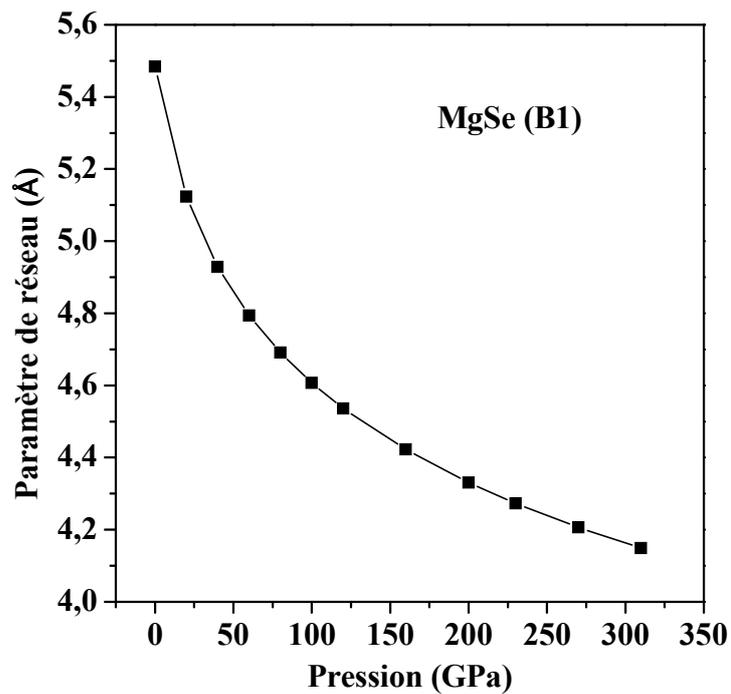


Figure (IV-4) : Variation du paramètre de réseau en fonction de la pression

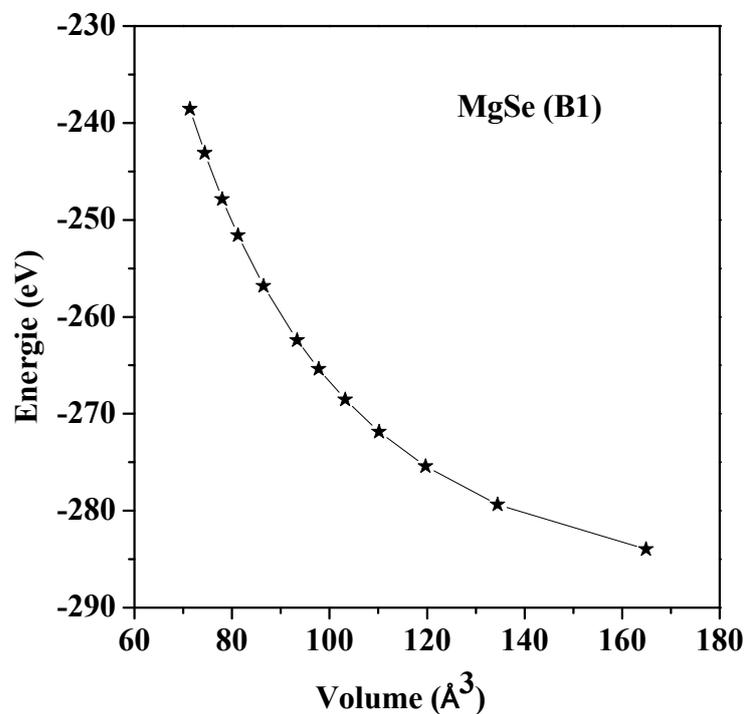


Figure (IV-5) : Variation de l'énergie totale en fonction de volume

$V_0, E(V_0)$, sont respectivement le volume de la maille et l'énergie du système à l'état d'équilibre($P=0$ GPa) $V, E(V), a, B$ sont respectivement, le volume de maille, l'énergie, le paramètre de maille et le module de compression (rigidité) à pression non nulle.

Les résultats du fit des valeurs du paramètre du réseau à l'équation (IV-3) donnent :

$$a_0 = 5.4822(\text{Å})$$

$$B_0 = 70.3039(\text{GPa})$$

$$B'_0 = 3.3397$$

le tableau (IV-1) , représente les valeurs des paramètres d'équilibre de la phase B1 (NaCl) obtenus par nos calculs en comparaison avec ceux déterminées à partir des calculs théoriques et des mesures expérimentales effectuées par d'autres chercheurs. A partir de ce tableau on voit bien que la valeur du paramètre de maille calculée est en accord avec les valeurs expérimentales [54-57] et celles calculées théoriquement [59] t. Notre valeur est estimée à 0.30% plus petite de la valeur expérimentale [55] et de l'ordre de 2% plus inférieure que celle utilisant l'approximation GGA [60] et de 1.5% plus grande que celle obtenue par l'approximation LDA. [60]

Pour le module de compression, les résultats de nos calculs sont comparables avec ceux citées dans [54], [57] et [59]. Le désaccord entre les différentes données théoriques sont liées peut être aux méthodes de calculs.

Tableau (IV-1) : Paramètre d'équilibre de MgSe dans la phase B1 à $P=0$ GPaRef

Références	Paramètre de réseau a_0 (Å)	Module de compression B_0 (GPa)	$B'_0 = \frac{\partial B_0}{\partial P}$
------------	----------------------------------	--------------------------------------	--

Nos calculs	5.48	70.3093	3.3397
Experimental	5.466[54]	62.8	4.1
	5.463 [56]		
	5.40 [60]		
Ref [55]	5.5036	65.4	4.14
Ref [56]	5.434	68	4.04
Ref [57]	5.38	71.71	4.16
Ref [59]	5.588	67.8 HF	
	5.499	72.3 HF-PZ	
	5.42	82.7 HF-PW	
Ref [60]	5.518 (GGA)	68.4 (GGA)	3.787 (GGA)
	5.403 (LDA)	74.8 (LDA)	3.523 (LDA)
Ref [61]	5.406	62.7	4.2
Ref [62]	5.401	68.3	4.15
Ref [63]	5.588	68	4.04
Ref [65]		65.7	3.75

IV-2-2-2) Phase de type-(FeSi) B28

La phase B28 ou prototype de FeSi, est une phase cubique à 8 atomes par cube, de groupe de symétrie numéro « 198 » et de nombre de coordinations sept (07). Les positions des atomes dans le cube sont données par [54], [64] :

Les atomes de magnésium ayant les coordonnées :

$$(u; u; u), \left(u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \bar{u}\right), \left(\bar{u}, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u\right), \left(\frac{1}{2} - u, \bar{u}, u + \frac{1}{2}\right)$$

Les atomes de sélénium occupent les positions suivantes:

$$(w, w, w), \left(w + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - w, \bar{w}\right), \left(\bar{w}, w + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - w\right), \left(\frac{1}{2} - w, \bar{w}, w + \frac{1}{2}\right)$$

Les variations sous pression hydrostatique du paramètre de réseau et de l'énergie totale de cette phase sont illustrées sur les figures (IV-6) et (IV-7) respectivement.

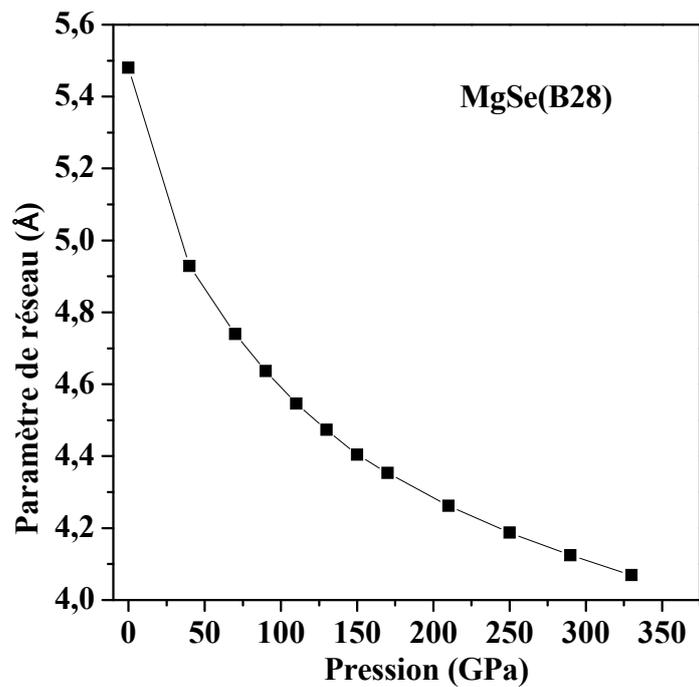


Figure (IV-6) : Variation du paramètre de réseau en fonction de la pression

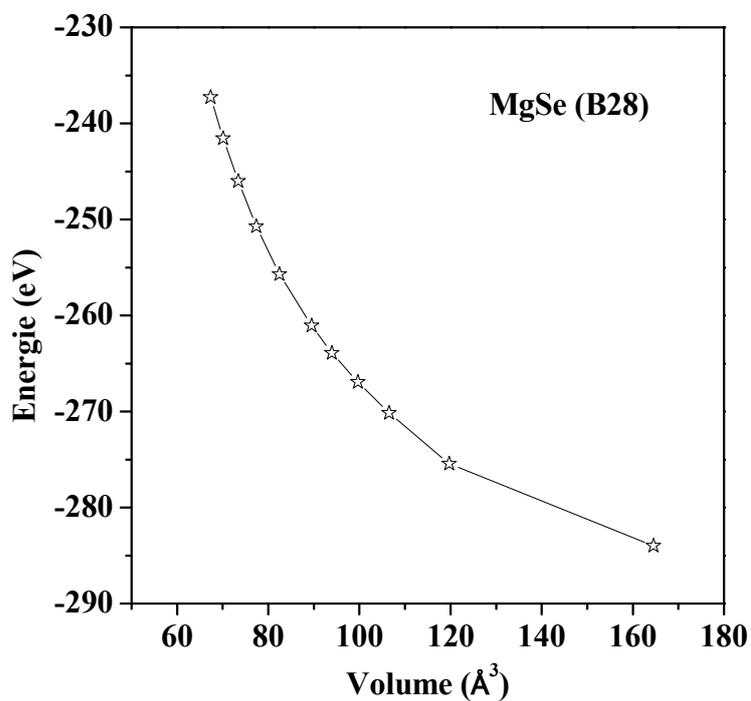


Figure (IV-7) : Variation de l'énergie en fonction de volume

Les résultats du fit des valeurs du paramètre d'équilibres obtenus par l'équation (IV-3)

sont :

$$a_0 = 5.48 \text{ \AA}$$

$$B_0 = 79.34 \text{ GPa}$$

$$B_0' = 2.85$$

Les valeurs obtenues par nos calculs sont représentées dans le tableau (IV-2) en comparaison avec d'autres résultats théoriques disponibles. On voit bien que le paramètre de réseau s'accorde bien à ces résultats par contre le module de compression est supérieur, et il est estimé avec une erreur supérieure de l'ordre de 23% avec les valeurs de [54] et [55], qui sera lié peut être à la méthode de calcul.

Tableau (IV-2) : Paramètres d'équilibre du MgSe dans la phase B28 à $P=0$ GPa.

Ref	Paramètre de réseau a_0 (Å)	Module de compression B_0 (GPa)	$B_0' = \frac{\partial B_0}{\partial P}$
Notre cal.	5.48	79.34457	2.853
Ref [54]	5.4967	51.11	4.08
Ref [55]	5.4492	64.1	4.14
Ref [65]		64.8	4.26

Pour cette phase, on s'est intéressés aussi de suivre la variation des positions (u, w) des deux atomes Mg et Se respectivement en fonction de la pression. Les résultats sont reportés sur la figure (IV-8). A partir de cette figure, on voit que pour les pressions $P < 70$ GPa les positions de Mg et Se sont respectivement celles de la phase NaCl c-à-d Mg (0, 0,0), Se (1/2,1/2,1/2). Pour les pressions $P > 200$ GPa les positions (u, w) deviennent constantes et prennent les valeurs $u(0.084;0.084;0.084)$ et $w(0.42;0.42;0.42)$ ce qui peut expliquer la stabilité de la phase B28 dans cette gamme de pression. Pour les pressions $70 < P < 200$ GPa les positions des atomes Mg et Se, dépendent de la pression en indiquant peut être la coexistence des deux phases B1 et B28 en même temps.

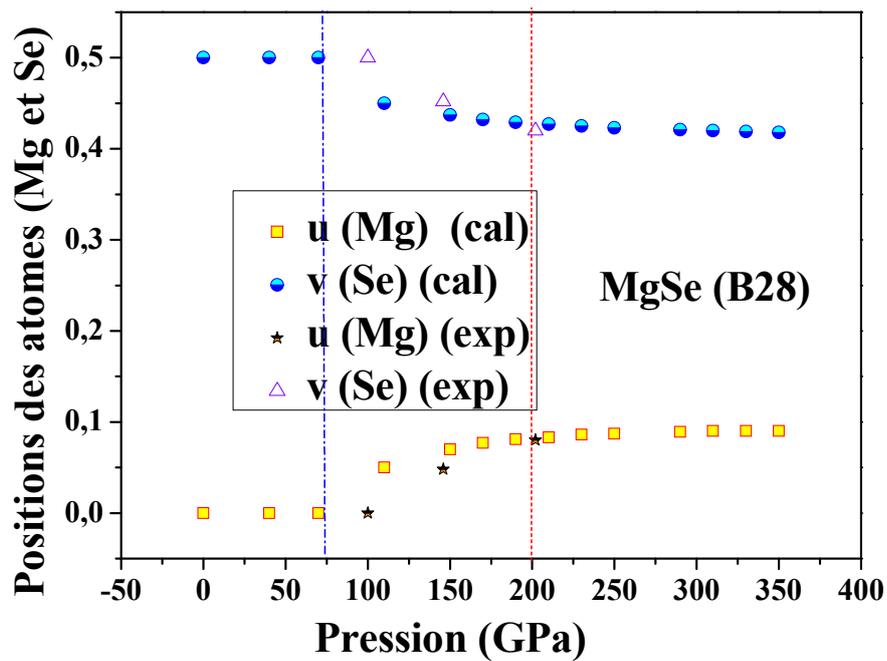


Figure (IV-8) : Dépendance des positions des atomes Mg et Se en fonction de la pression

IV-3) Propriétés élastiques

Les constantes élastiques dans les solides constituent un lien très étroit entre le comportement mécanique et dynamique des cristaux. Ils donnent des informations importantes concernant la nature des forces existantes dans les solides. Dans le but de comprendre la stabilité mécanique et la transition de phase nous avons étudié la dépendance en pression des constantes élastiques.

IV-3-1) Constantes élastiques à pression nulle

IV-3-1-1) Phase B1

Vue sa stabilité structurale aux conditions ambiantes de pression ($P=0$ GPa), la phase B1 est fortement étudiée au détriment des autres éventuelles phases. Dans le tableau (IV-3) nous reportons les valeurs calculées à pression nulle des constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) ainsi que celles du module de compression B dans la phase B1(NaCl) en comparaison avec des autres données théoriques disponibles.

Tableau (IV-3) : constantes élastiques et module de compression du MgSe dans la phase B1 (NaCl) à $P=0$ GPa

Ref (B1)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)
Notre cal	117	35.96595	44.38985	62.96582
Ref [59]	118.0	42.0	56.4	66.8 (HF)
	131.2	42.8	60.0	72.5 (HF-PZ)
	159.6	41.9	60.4	81.8 (HF-PW)
Ref [60]	84.0	60.7	11.4 (GGA)	
	93.1	65.7	12.5 (LDA)	
Ref [62]	209.07	31.32	74.37	
Ref [63]	118	42	56	68 (HF)
	139	37	46	71 (LVWN)
	121	37	47	65 (PW)
	111	36	48	61 (B3LYP)

Comme il apparaît clairement dans le tableau que les valeurs calculées de (C_{11} , C_{12} , C_{44}) sont en bon accord avec celles citées dans les références [59] et [63] utilisant les méthodes HF et LVWN, PW, B3LYP respectivement. Par contre d'autres résultats théoriques présentant des résultats différents, soient inférieur ou supérieurs aux nôtres [60] et [62].

IV-3-1-2) Phase B28

Du fait que cette phase apparaît à des pressions $P > P_c = 111 \text{ GPa}$, son étude à $P = 0$ GPa n'a pas été développée, à moins que une valeur de B à $P = 0$ GPa a été déduit du fit $B_0 = 62.8$ GPa [54]. En plus de ça, l'absence de tous résultats théoriques ou expérimentaux ne nous a pas permis de faire la comparaison.

IV-4) Constantes élastiques à pression non nulle

Dans le but d'élucider l'effet de la pression sur les propriétés mécaniques du matériau MgSe, nous avons étudié leurs évolution en fonction de la pression des constantes C_{ij} (C_{11} , C_{12} et C_{44}), module de compression B ainsi que tous les autres coefficients liés à l'élasticité du matériau à savoir : module de Young (E), coefficients de Lamé (λ) et (μ) et Poisson (ν) dans la gamme de pression $0 < P < 100 \text{ GPa}$; intervalle de stabilité structurale de la phase B1 (NaCl), et de $130 < P < 330 \text{ GPa}$; pour la phase B28 (FeSi).

IV-4-1) Phase B1:

Pour cette phase les résultats du calcul des C_{ij} (C_{11} , C_{12} , C_{44}) ainsi ceux de module B sont reportés dans le tableau (IV-4) et illustrés par la figure (IV-9).

Tableau (IV-4) : *Constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} et module de compression B du MgSe en fonction de la pression dans la phase B1*

P (GPa)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)
0	117	36	44	63
20	285	66	55	139
40	439	92	62	208
60	588	118	66	275
80	732	142	69	339
100	871	166	71	401

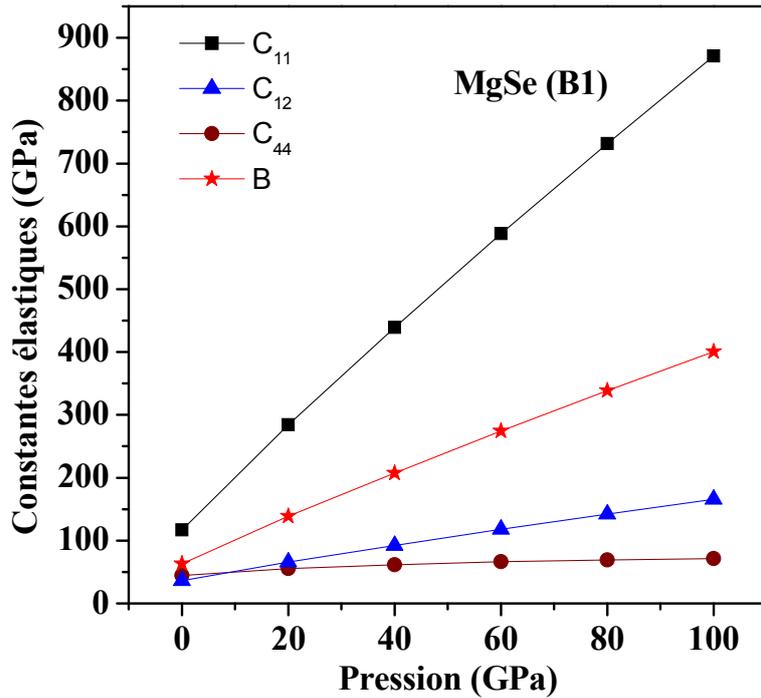


Figure (IV-9) : Dépendance des constantes élastiques en fonction de la pression (phase B1)

A partir de cette figure (IV-9), on voit que ces constantes suivent en général une variation linéaire en fonction de la pression. D'après cette variation, on observe bien que le module C_{11} , est fortement sensible à la pression avec une pente de 7.5 faisant passer sa valeur de 116.91GPa à pression nulle vers une valeur de 870 GPa à pression de 100 GPa correspondant ainsi à une augmentation de 800%. Puis le C_{12} de pente plus faible que celle de C_{11} est de l'ordre de 1.3 engendrant une variation estimée à 350%. Par contre le C_{44} de pente de 0.25 semble rester constant le long de la gamme de pression d'étude. Les résultats du fit linéaire de C_{ij} ainsi que leurs coefficients dérivés par rapport à la pression sont reportés dans le tableau (IV-5) et peuvent être écrits comme :

$$C_{11} \text{ (GPa)} = 7.5 P + 129.52$$

$$C_{12} \text{ (GPa)} = 1.29 P + 38.72$$

$$C_{44} \text{ (GPa)} = 0.25 P + 48.43$$

$$B \text{ (GPa)} = 3.36 P + 68.99$$

Tableau (IV-5) : coefficients de pression ($\frac{\partial C_{ij}}{\partial P}$) des différents constantes élastiques

La phase B1 (NaCl)
$\frac{\partial C_{11}}{\partial P} = 7,515 \pm 0,123$
$\frac{\partial C_{12}}{\partial P} = 1,291 \pm 0,026$
$\frac{\partial C_{44}}{\partial P} = 0,258 \pm 0,038$
$\frac{\partial B}{\partial P} = 3,366 \pm 0,058$

Pour les coefficients de Poisson (ν), Lamé (λ et μ) et le module de Young (E) leurs variations en fonction de la pression sont dressées dans le tableau (IV-6) et illustrées par la figure (IV-10).

Tableau (IV-6) : Module de Young (E), coefficients de Lamé (λ , μ) et Poisson (ν).

P (GPa)	E (GPa)	λ (GPa)	μ (GPa)	ν
0	100	28	44	0,23
20	260	174	55	0,19
40	407	316	62	0,17
60	549	456	66	0,16
80	685	593	69	0,16
100	818	728	71	0,16

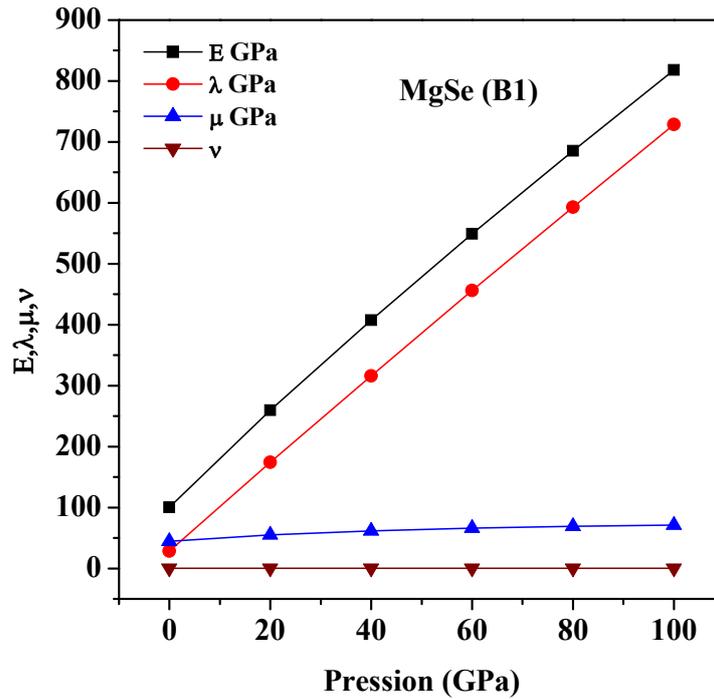


Figure (IV-10) : *Dépendance du Module de Young, coefficients de Lamé et Poisson en fonction de la pression*

A partir de cette figure on remarque qu'à pression nulle ($P = 0$ GPa), $E > \mu > \lambda > \nu$. Mais quand la pression augmente le module de Young et le coefficient de lamé λ subissent une variation linéaire croissante de pente comparable de l'ordre de 7. Par ailleurs le coefficient de Lamé μ exhibe une pente nettement faible. Tandis que le coefficient de poisson ν garde quasiment la même valeur pendant la variation de la pression. Nous signalons aussi qu'à $P = 0$ GPa, la valeur de λ est inférieure à celle de μ .

IV-4-2) Phase B28

Pour cette phase les résultats du calcul des constants élastiques sont représentés dans le tableau (IV-7) et schématisés sur la figure (IV-11). A partir de la figure (IV-11) présentant la variation des constantes élastiques C_{ij} (C_{11} , C_{12} , C_{44}) et B en fonction de la pression, on voit clairement que ces derniers présentent un comportement semblablement à celui de la phase B1. La variation du C_{11} , C_{12} et B est linéaire de pente respectivement 3.8, 2.8 et 3.2 résultant une augmentation de l'ordre de 100% pour C_{11} et près de 200% pour C_{12} et de 150% pour le module de compression B . Tandis que le module C_{44} là aussi est faiblement sensible à la variation de la pression avec une pente de l'ordre de 0.3.

Nous remarquons, que dans la gamme de la pression d'étude que se soit la phase B1 et B28, le C_{11} et B sont toujours fortement sensibles à la pression par rapport aux deux autres coefficients C_{12} et C_{44} cela est dû à la nature de la pression, qui est dans notre étude hydrostatique qui agit plus généralement sur le volume (C_{11} et B) et pas sur la forme (C_{12} et C_{44}).

Tableau (IV-7) : Constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} , et module de compression B du MgSe en fonction de la pression dans la phase B28

P (GPa)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)
130	735	272	82	426
170	888	396	91	560
210	1057	515	106	696
250	1206	621	119	816
290	1353	729	129	964
330	1491	837	139	1055

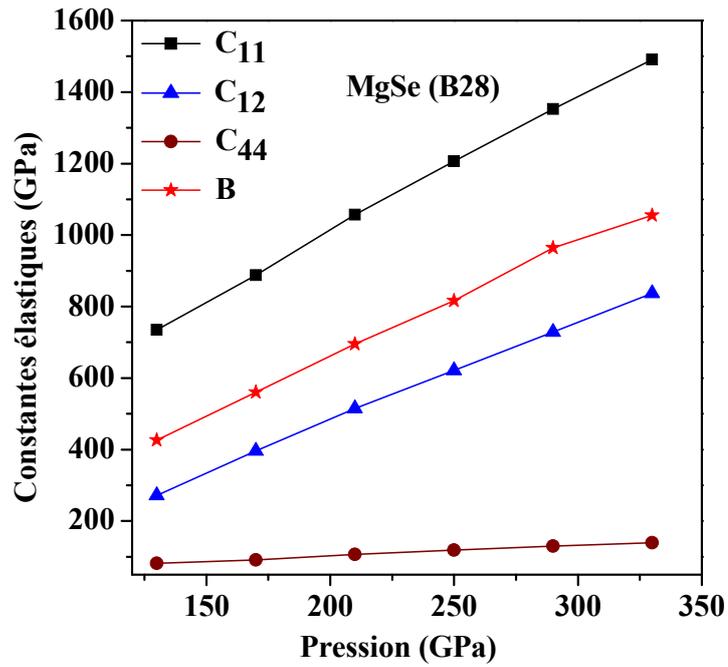


Figure (IV-11) : Variation des constantes élastiques avec la pression (phase B28)

Les résultats du fit linéaire des C_{ij} (C_{11}, C_{12}, C_{44}) en fonction de la pression sont données dans le tableau (IV-8), ces constantes élastiques peuvent se mettre donc sous la forme suivante :

$$C_{11}(\text{GPa}) = 3.8 P + 246.30$$

$$C_{12}(\text{GPa}) = 2.8 P - 84.18$$

$$C_{44}(\text{GPa}) = 0.29 P + 43.44$$

$$B(\text{GPa}) = 3.19 P + 17.17$$

Tableau (IV-8) : coefficients de pression ($\frac{\partial C_{ij}}{\partial P}$) des différents constantes élastiques dans la phase B28.

La phase B28 (FeSi)

$$\frac{\partial C_{11}}{\partial P} = 3,80 \pm 0,059$$

$$\frac{\partial C_{12}}{\partial P} = 2,80 \pm 0,044$$

$$\frac{\partial C_{44}}{\partial P} = 0,29 \pm 0,009$$

$$\frac{\partial B}{\partial P} = 3,19 \pm 0,082$$

Tableau (IV-9) : *Module de Young (E), coefficients de Lamé (λ , μ) et Poisson (ν).*

P (Gpa)	E (Gpa)	λ (Gpa)	μ (Gpa)	ν
130	588	570	82	0,27
170	643	705	91	0,30
210	719	844	106	0,32
250	784	968	119	0,33
290	842	1094	123	0,35
330	889	1212	139	0,35

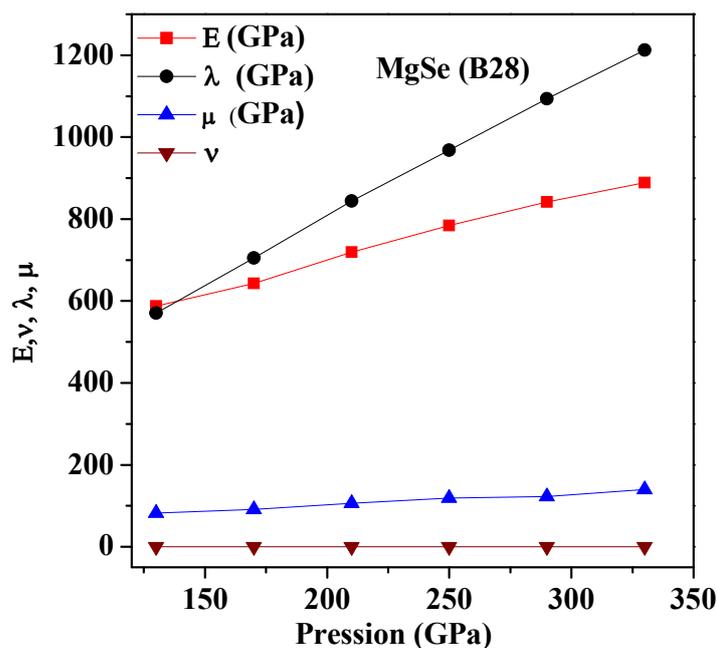


Figure (IV-12) : *Dépendance du Module de Young, coefficients de Poisson et Lamé en fonction de la pression*

L'évolution de du module de Young (E), coefficient de Lamé (λ et μ) et de Poisson (ν) sont reportées sur le tableau (IV-8) et illustrées schématiquement par la figure (IV-12). On note qu'au point de pression $P=130$ GPa, on a $E > \lambda$ une situation constatée le long de la gamme de pression pour la phase B1. Mais dès que la pression passe 130GPa, les choses se renversent et on aura $\lambda > E$ et que E et λ qui étaient parallèle dans la phase B1, ne le sont plus dans la phase B28. Par contre les coefficients μ et ν qui sont de point de vue quantitativement différents de ceux de B1, présentent un comportement analogue en fonction de la pression.

IV-5) Critères de stabilité, facteur d'Anisotropie et relation de Cauchy

IV-5-1) Critères de stabilité

La stabilité structurale des systèmes cubiques obéissent à des critères appelés : critères de stabilité de Born. Ces critères sont donnés par les expressions suivantes [66-67].

$$C_{44} > 0 \quad C_{11} - C_{12} > 0 \quad \text{et} \quad C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (\text{IV-4})$$

Pour notre matériau en l'occurrence MgSe, les résultats de calculs des constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) en fonction de la pression montrent bien que ces derniers vérifient les critères de stabilité que ce soit dans la phase B1 ou la phase B28. Donc on peut dire que notre système est élastiquement stable dans chaque gamme de pression d'étude.

IV-5-2) Facteur d'Anisotropie

Pour les deux phases on a suivi l'évolution du facteur d'anisotropie en fonction de la pression. Le facteur d'anisotropie A est défini par la quantité suivante. [63]

$$A = (2C_{44} - (C_{11} - C_{12})) / C_{11}. \quad (IV-5)$$

Ce facteur quand il est égale à zéro on dit que le système est doté d'une isotropie élastique.

Les résultats de calculs de l'évolution de ce facteur en fonction de la pression pour les deux phases B1 et B28 sont illustrés par les figures (IV-13).

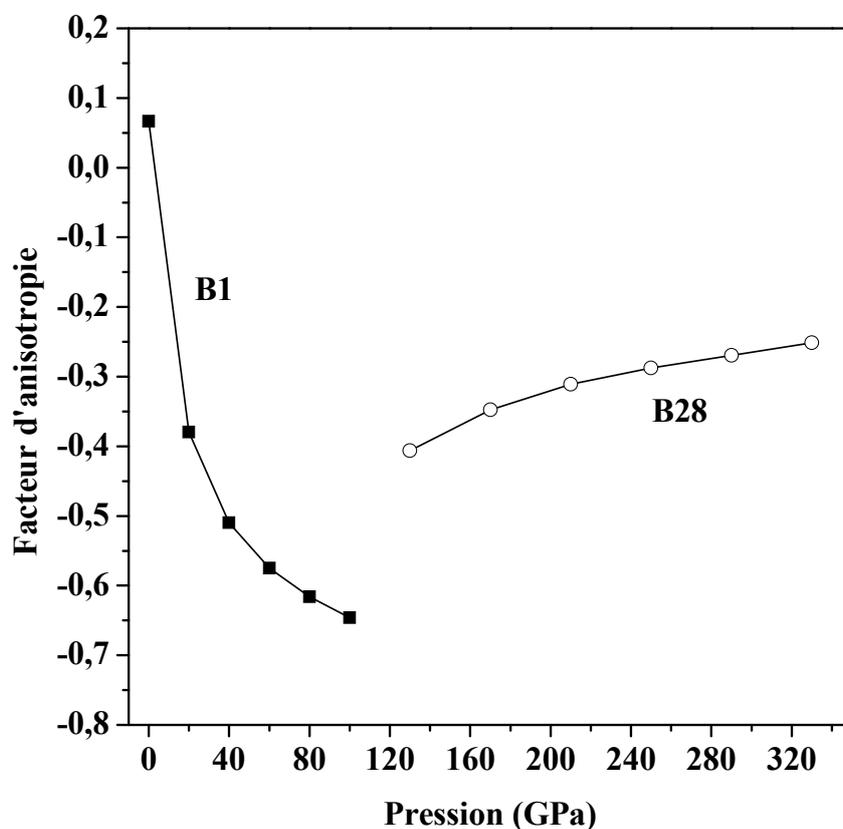


Figure (IV-13) : facteur d'anisotropie du MgSe dans les deux phases (B1 et B28)

A partir de ces courbes on voit clairement que le facteur d'anisotropie A dépend de la pression. Dans la phase B1 il subit une décroissance en passant proche de la valeur 0.05 pour $P=0$ GPa à la valeur de -0.64 pour $P=100$ GPa et en s'annulant proche de la valeur de 3 GPa. Pour la phase B28 le facteur d'anisotropie change de comportement, il croit avec la pression tout en restant limité entre -0.40 et -0.25. Ces résultats montrent bien que notre système en l'occurrence MgSe est élastiquement anisotrope.

IV-5-3) Relation de Cauchy

Dans notre travail on s'intéresse à avoir une idée sur la nature des forces inter-atomiques (ou potentiel inter-atomique) dans notre système MgSe. Pour cela, on a utilisé la relation de Cauchy. Elle est donnée par l'expression suivante $\delta = C_{12} - C_{44} - 2P$ [63]. Cette relation traduit la contribution des forces inter-atomiques non centrales dans un système à deux corps. Quand sa valeur est nulle, la nature des forces inter-atomiques est purement centrale. L'évolution de cette quantité en fonction de la pression est donnée par la figure (IV-14). On constate d'après cette figure et pour la gamme de pression de 0 GPa à 100 GPa, que la quantité δ est négative et décroît quand la pression augmente. Par contre pour les Pressions supérieures à 130 GPa sa variation devient croissante en fonction de la pression. Ces résultats montrent qu'il y a violation de la relation de Cauchy et impliquent peut être que dans notre système la nature des forces inter-atomiques est de type non centrale. Sauf pour la valeur de pression 245 GPa on a trouvé que δ est nulle. Signalons qu'en absence de tout résultat expérimental, nos calculs restent uniquement comme une prédiction concernant cette propriété.

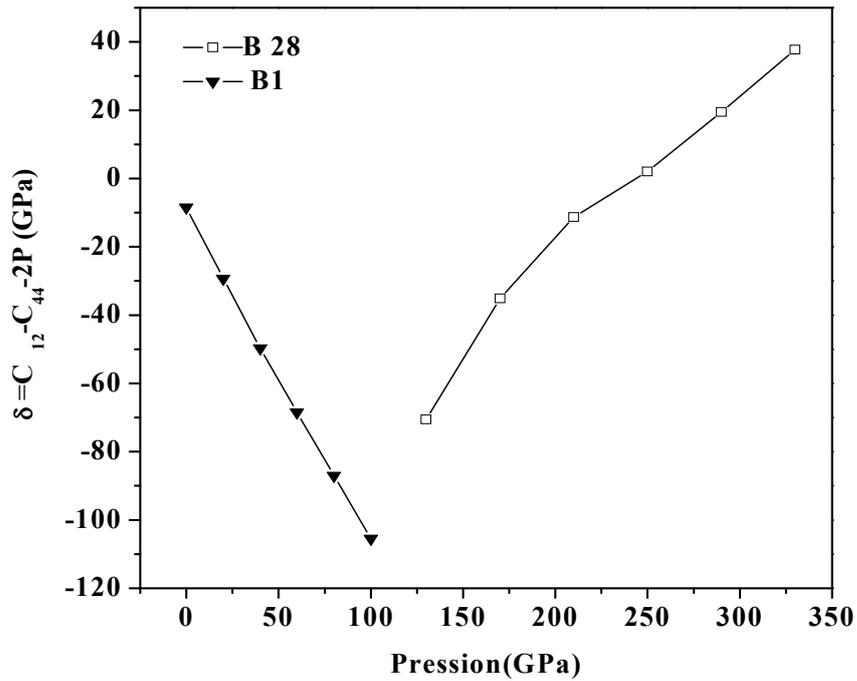


Figure (IV-14) : Dépendance du déviation de relation de Cauchy en fonction de la pression

VI-7) Les vitesses de propagation des ondes élastiques

Les propagations des ondes élastiques résultent de la compétition entre les forces internes et les forces de rappel qui correspondent à un échange oscillant entre l'énergie cinétique et l'énergie élastique. Dans chaque maille élémentaire continent deux atomes, il y aura six branches de phonons divisés en trois branches acoustiques et trois branches de phonons optiques. Les vitesses de propagation des ondes élastiques peuvent être calculées, à partir des relations vues (chapitre III) et qui ont pour formes générales [68] :

$$V^2 = \frac{1}{\rho} F(C_{ij}) \quad (IV-6)$$

$$\rho = \rho_0 \left(1 + \frac{B'_0 P}{B_0} \right)^{\frac{1}{B'_0}} \quad (IV-7)$$

Dans la relation (IV-6), V est la vitesse et ρ la masse volumique à pression donnée et $F(C_{ij})$ est une fonction reliant les constantes élastiques avec la vitesse des ondes élastiques dans un direction donnée.

Dans un système cubique, le cas du MgSe, $F(C_{ij})$ a selon les trois directions principales du cube les expressions mentionnées dans le tableau (IV-10).

Tableau (IV-10) : $F(C_{ij})$ selon les trois directions principales

Direction de Propagation	Polarisation (L : Longitudinale T : Transversale)	Combinaison $F(C_{ij})$
[100]	L	C_{11}
[100)	T	C_{44}
[110]	L	$(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2$
[110]	T1	$(C_{11}-C_{12})/2$
[110]	T2	C_{44}
[111]	L	$(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})/3$
[111]	T	$(C_{11} - C_{12} + C_{44})/3$

L'étude des vitesses de propagation sous l'effet de la pression nécessite la connaissance de la dépendance de la masse volumique ρ en pression. Les variations de la masse volumique en fonction de la pression dans les deux phases B1 et B28 sont présentées par les figures IV-15 (a et b) respectivement. On constate bien d'après ces figures l'effet de la pression hydrostatique sur l'empilement des atomes dans le cristal et sur le volume. Cette conséquence se traduit par l'augmentation de ρ en fonction de la pression. Notons que la valeur à pression nulle de ρ_0 a été prise égale 4.206 g/cm^3 pour $a = 5.46 \text{ \AA}$ (exp) pour la phase B1(NaCl) et de 4.167 g/cm^3 avec $a = 5.48 \text{ \AA}$ pour la phase B28 (FeSi).

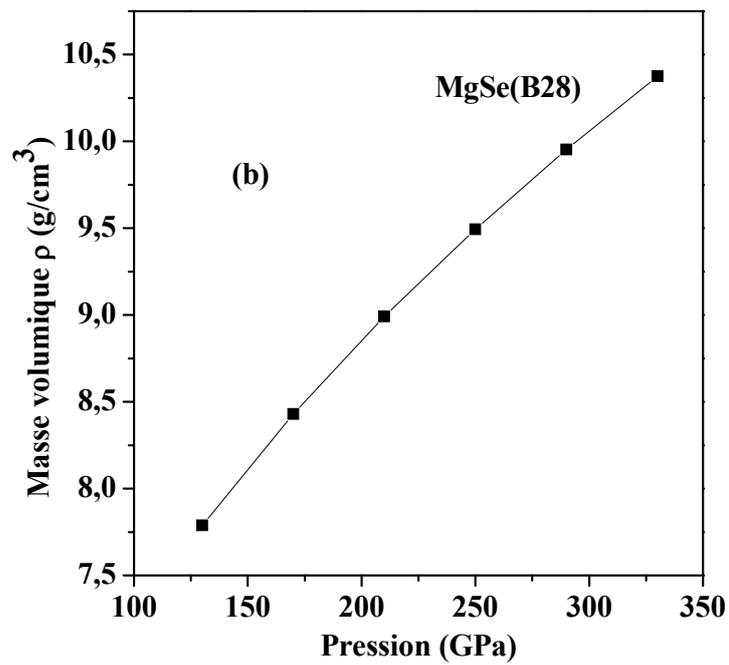
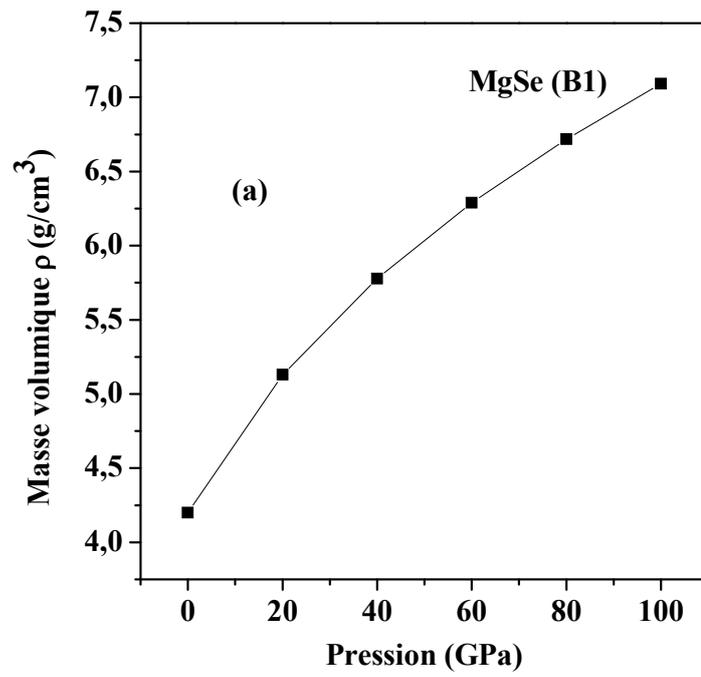


Figure IV-15-(a et b) : Variation de la masse volumique en fonction de la pression

IV-7-1) Propagation des ondes élastiques selon [100]

Ces directions définissent les arrêtes du cube. L'évolution des vitesses de propagation selon ces directions est illustrée dans la figure (IV-16) pour les deux phases, c'est-à-dire dans la gamme de pression allant de 0 GPa à 350 GPa. D'après ces courbes on constate que la composante longitudinale V_L dans la phase B1 (NaCl) augmente plus nettement que dans la phase B28 (FeSi). Cela se traduit par la variation de cette grandeur entre 0 et 100 GPa de l'ordre de 120%, par contre dans la phase B28 est estimée uniquement de 10%. Pour la composante transversale V_T , elle est faiblement affectée par la pression et elle fluctue entre 3 et 4 Km/s. Au voisinage de la pression de transition P_t la valeur de V_L dans la phase B28 est inférieure qu'à celle dans la phase B1.

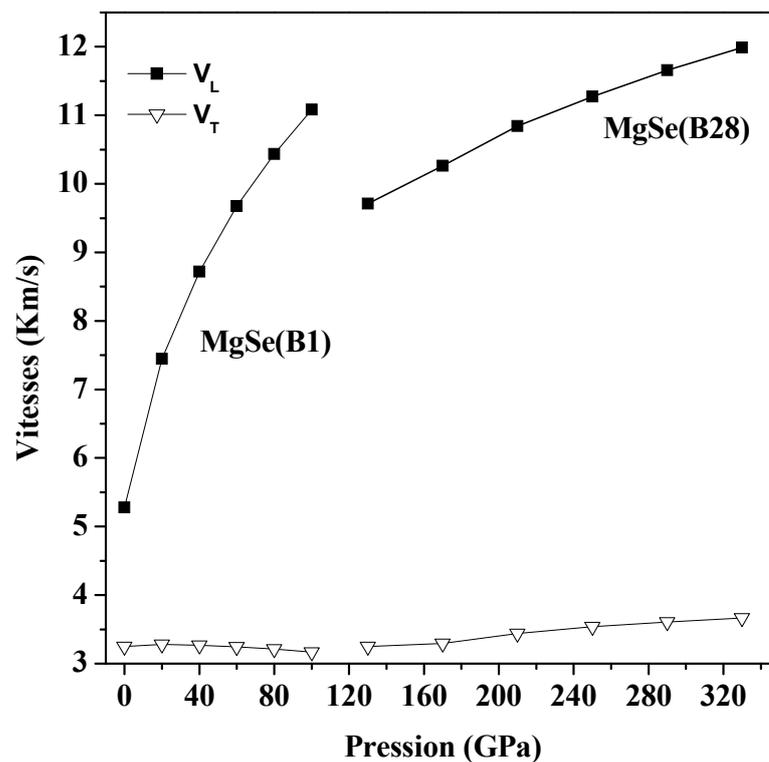


Figure (IV-16) : Vitesses de propagations des ondes élastiques selon [100]

IV-7-2) Propagation des ondes élastiques selon [110]

Les directions [110] sont généralement les directions parallèles aux diagonales des faces du cube. Suivant ces directions une troisième composante transversale V_{T2} supplémentaire s'ajoute.

Les résultats obtenus de la variation des différentes composantes de vitesses en fonction de la pression sont schématisés par les graphes (IV-17) pour les deux phases. On observe que la composante longitudinale V_L croît au fur et à mesure que la pression augmente. Cette croissance est plus nette dans la phase B1 que dans B28. Pour la composante transversale V_{T1} elle subit une variation de 100% dans la phase B1. Par contre elle est quasiment constante dans la phase B28 à une valeur de l'ordre de 5.5 Km/s. Et enfin l'autre composante transversale V_{T2} semble rester insensible à l'effet de la pression et elle fluctue entre 3 et 4 Km/s le long de l'intervalle de pression d'étude ($P = 0$ à 350 GPa).

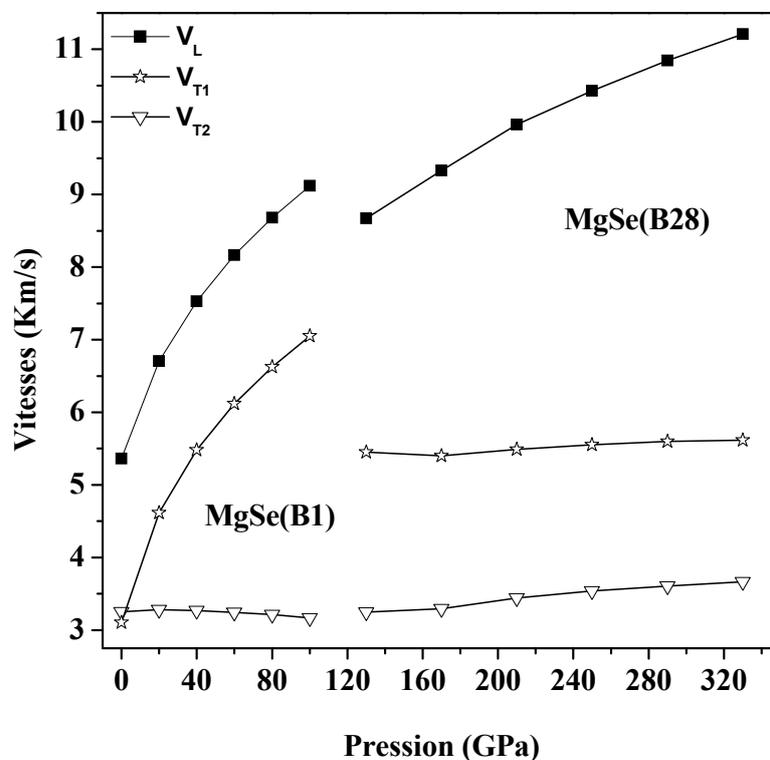


Figure (IV-17) : Vitesses de propagation des ondes élastiques selon [110]

IV-7-3) Propagation des ondes élastiques selon [111]

La famille de ces directions représente les directions parallèles aux diagonales principales du cube. Le comportement en fonction de la pression hydrostatique des vitesses de propagation V_L et V_T selon cette direction est donné par la figure (IV-18). Dans ce cas on remarque que les vitesses longitudinales et transversales dans chaque phase possèdent presque un

comportement analogue à ceux de V_L et V_{T1} respectivement. Et de point de vue quantitativement elles sont inférieures.

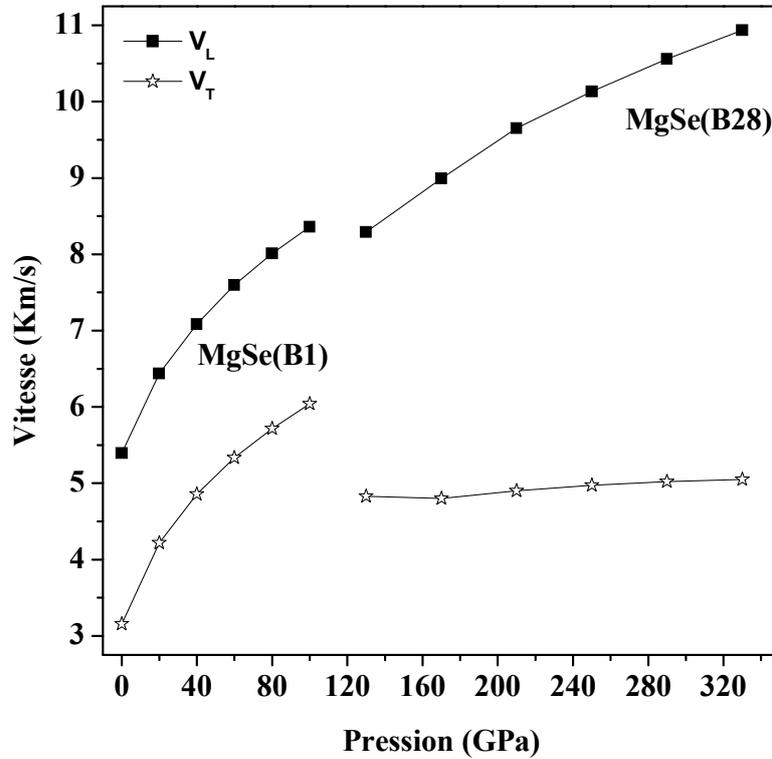


Figure (IV-18) : Vitesses de propagation des ondes élastiques selon [111]

IV-7-4) Propagation des ondes de cisaillement et de compression

En sismologie, l'étude de la propagation des ondes élastiques, notamment dans les systèmes isotropes et homogènes, on préfère le calcul des vitesses caractéristiques suivantes :

$$V_p = \sqrt{\frac{B + \frac{4}{3}G}{\rho}}; V_s = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (IV-8)$$

V_p : onde de compression ou primaire.

V_s : onde de cisaillement ou secondaire.

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (IV-9)$$

Avec

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}, G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{IV-10})$$

Les résultats de calculs de V_p et V_s sont reportés sur la figure (IV-19). L'évolution de ces quantités en fonction de la pression présente un comportement quasiment identique à celui obtenue par les directions [110] et [111].

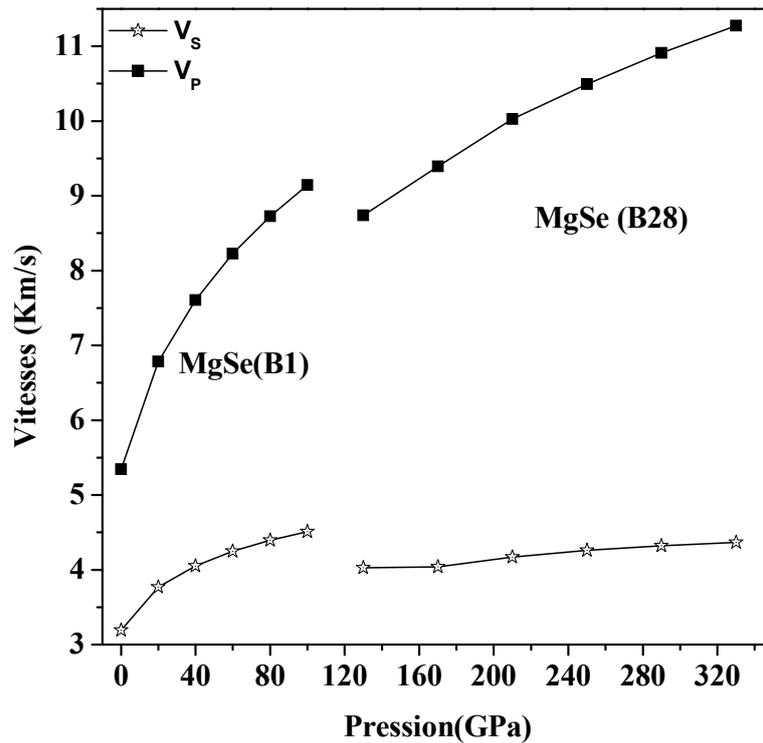


Figure (IV-19) : Vitesses de Propagation des ondes de compressions et de cisaillements

conclusion générale

Dans notre travail on est intéressé à l'étude de l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés structurales et élastiques du semi-conducteur binaire II-VI : MgSe, dans la phase NaCl (B1) et la phase FeSi (B28). Afin d'accomplir ce travail nous avons utilisé le calcul ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La méthode de calcul utilisée est celle du pseudopotentiel et ondes planes (PPW). Le potentiel d'interaction d'échange (Xc) est géré par l'approximation du gradient généralisé (GGA-PW91).

Les principaux résultats de notre travail montrent que :

Propriétés structurales

- ✓ Le MgSe sous pression hydrostatique subit un changement de phase structurale, en passant de la phase la plus stable B1 (NaCl) présente aux conditions normales vers la phase B28 (FeSi) à partir des pressions de l'ordre de 111 GPa. Cette dernière qui constitue la pression de transition P_t est en bon accord avec celle obtenue expérimentalement.
- ✓ Les paramètres de l'état fondamental pour les deux phases sont comparatifs avec ceux obtenus théoriquement ou calculés expérimentalement.
- ✓ Dans cette étude nous sommes intéressés à la détermination des paramètres internes (positions des atomes de Mg et Se) u , v dans la phase B28 (FeSi) qui sont liées au pression pour la gamme $70 \leq P \leq 200$ GPa. Ces positions nous a permis de prédire l'apparition de cette phase.

Propriétés élastiques

Nous avons calculé les constantes élastiques dans chaque gamme de pression de stabilité de phase. La dépendance des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} en fonction de la pression montre :

- ✓ Un comportement linéaire de ces grandeurs en fonction de la pression dans les deux phases, sauf que le C_{44} reste presque quasiment constante et que le C_{11} et B sont les plus sensibles au changement de volume que C_{12} et C_{44} .
- ✓ Les critères de stabilités $(C_{11} - C_{12}) > 0$ et $C_{44} > 0$ et $B > 0$ sont vérifiées pour la phase B1 ($0 \leq P \leq 100$ GPa) et pour la phase B28 ($130 \leq P \leq 330$ GPa).
- ✓ Module de Young, coefficients de Lamé et Poisson ayant le même comportement pour les deux phases. Dans la phase B1 le module de Young E est plus grand que celui de lamé λ et le contraire qui se produit dans la phase B28.
- ✓ Les vitesses de propagation des ondes élastiques longitudinales sont plus sensibles à l'effet de pression que les vitesses transversales.

Références

- [1] H. Mathieu, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 4^eédition, Masson (1998).
- [2] H.-M. Wang et al, Journal of Crystal Growth, **208**, 253-258 (2000).
- [3] A.V. Nurmikko, Member, IEEE and R.L. Gunshor, Journal of Quantum Electronic, Vol. **30**. No, 2 (1994).
- [4] R. Khenata et al, Physica B **339**, 208-215 (2003).
- [5] G. A. Saum and E. B. Hensley, Phys. Rev. **113**, 1019 (1959).
- [6] E.B. Hensley et al, Phys. Rev. **175**, 1227 (1968).
- [7] R. Pandey, P. Lepak, and J.E. Jaffe .Phys. Rev.B **46**, 4976 (1992).
- [8] F. Jiang et al, Journal of Crystal Growth, **183**, 289-293 (1998).
- [9] D. J. Chadi, Phys. Rev. Lett, **72**, 534 (1994).
- [10] F. Birch, J. Appl. Phys. **9** , 279(1938).
- [11] F. Birch, Phys. Rev. **71**, 809 (1947).
- [12] E.F. Skelton and A. W. Webb, High-Pressure Research, Naval Research Laboratory.
- [13] P. Papon, J. Leblond et P.H.E. Meijer « Physique des transitions de phases » édition Dunod (1999).
- [14] E. Ziambaras and E. Schroder, Chalmers Applied Physics Reports 2001-61.
- [15] P. Kireev, « la physique des semiconducteurs », 2^{ème} édition Moscou, (1975).
- [16] S. Cottenier, Density functional theory and the family of (L) APW methods: step bay step introduction, September 18, (2002).
- [17] J. Kohanoff and N.I. Gidopoulos, Density Functional theory: Basic, New trends and application, Volume **2**, part 5, chapter 26, pp532-568 (2003).
- [18] J. Kahanoff. Electronic structure calculations and first principles molecular dynamics simulation. Italy. 16, 1998.
- [19] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- [20] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
- [21] A.N. Andriotis, Phys. Rev. B **58**, 15300 (1998).
- [22] J.P. Perdew et al, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
- [23] In-Ho. Lee and R.M. Martin, Phys.Rev. B **56**, 7197 (1997)
- [24] J. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof. Rev. Lett, **77**, 3865 (1996).

- [25] P. Ziesche, S. Kurth and J.P. Perdew, *Computational Materials Science* **11**, 122-127 (1998).
- [26] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [27] H Aourag, *Pseudopotential Method Theory and Practice*, winter college on Computational Condensed Matter Physics, University of Sidi-Bele-Abbes, 23-31 December (1995).
- [28] M. Ferhat, B. Bouhafs, *Pseudopotentiel de l'empirique au Premier Principe*, Summer School on Applied DFT and Simulation Methods , University of Sidi-Bel-Abbes , 23-28 Août 2003.
- [29] W.E. Pickett. *Pseudopotential Methods in Condensed Matter Applications*. Amsterdam (1989).
- [30] L. Kleinman and D.M. Bylander, *Phys. Rev. Lett*, **48**, 1425 (1982).
- [31] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. *Rev. Mod . Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [32] K. Kassali, Thèse de Doctorat, Institut de physique, Université Ferhat Abbas Setif (2004).
- [33] H. Baaziz, Thèse de Doctorat, département de physique, Université de Batna (2006).
- [34] James.R. Chelikowsky and Marvin L. Cohen, *Phys. Rev. B* **14**, 556 (1976).
- [35] H. Yi and M. Razeghi, *Phys. Rev .B* **56**, 3933(1997).
- [36] Lin-W. Wang et al, *Phys. Rev. B* **59**, 5678 (1999).
- [37] S. Zerroug, Mémoire de Magister, Institut de physique, Université Ferhat Abbas Setif (2004).
- [38] D. R. Hamman, M. Schluter, and C. Chiang, *Pyhs. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [39] N. Troullier and J. L. Martins. *Solid Stat Communication*, Vol. **74**, N^o 7, 613-616 (1990).
- [40] F. Benmakhlouf, Doctorat D'état, Département de physique, Université Mentouri-Costantin , Algérie (2006).
- [41] N.W. Ashcroft , N.D. Mermin, « *Physique des Solides* ». EDP science (2002).
- [42] C. Kittel, « *Introduction a la Physique de Solide* ». 7^e édition. Dunod, Paris (1998).
- [43] DOE Fundamentals Handbook, Material science. Vol **1** of **2** (1993).
- [44] N. Lebgaa, mémoire de magistère, Institut de Physique, Université Ferhat Abbas Sétif. (2003 / 2004).
- [45] David J. Green, «*An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics*», University Press (1998).
- [46] Richard .M. Martin, *Phys. Rev. B* **1**, 4005-4011 (1970).
- [47] A. Garcia and M L. Cohen. *Phys. Rev. B* **47**, 4215 (1993).
- [48]Y.D. Guo et al, *Physica B* **373**. 334-340 (2006).
- [49] M. D. Segall et al, *J. Phys, Condense Matter* **14**, 2717-2744 (2002).
- [50] T.H. Fischer, J. Almlöf. *J. Phys. Chem.* **96**, 9768 (1992)
- [51] H.B. Schlegel, *J. Complet. Chem.* **3**, 214 (1982)
- [52] Murnaghan F D *Proc, Natl Acad, Sci, USA* **30**, p 244 (1944).
- [53] J. P. Itie et al, *Phys. Rev. B* **40**, 9709 (1989).
- [54] L. Ruoff et al, *Phys. Rev. Lett.* **81** (3), 2723 (1998).

- [55] P. E. Van Camp and V. E. Van Doren, *Phys. Rev. B* **55**, 775 (1997).
- [56] R. Pandey and A. Sutjianto, *Solid State Communications*, Vol.**91**, N_o 4, 269-271 (1994).
- [57] G. Kalpana et al, *Physica B* **222**, 223-228 (1996).
- [58] R. Khanata et al, *Physica B*, Article in Press (2005).
- [59] F. Marinelli, A. Dupin, A. Lichanot, *Journal of Physics and Chemistry of Solid*, 61, 1707-1715 (2000).
- [60] D. Rached et al, *Phys. Stat. Sol. (b)* 240, 3, 565-573 (2003).
- [61] S. G. Lee and K. J. Chang, *Phys. Rev. B* **52**, 1918 (1995).
- [62] F. Drief et al, *Catalysis Today* **89**, 343-355 (2004).
- [63] F. Marnelli and A. Lichanot, *Chemical Physics Letter*, **367**, 430-438 (2003).
- [64] L. Pauling and A.M Soldate, *Acta Cryst*, **1**, 212 (1948).
- [65] A. Chakrabarti, *Phys.Rev. B* **62**, 1806 (2000).
- [66] P. R. Hernandez et al, *Phys. Stat. Sol. (b)* 211, 23 (1999).
- [67] J. Wang et al, *Phys. Rev. Lett.* **71** (25), 4182(1993).
- [68] A. Polian and M. Grisditch, *Phys. Rev. B* **60**,1468 (1999).

ملخص:

في هذا العمل قدمنا دراسة عامة حول الخواص البنيوية و المرنة للمركب النصف الناقل MgSe تحت تأثير الضغط الهيدروستاتيكي. في كل الدراسة قمنا باستعمال حساب من المبدأ الأول الذي استخدمنا فيه نظرية DFT مركبة مع طريقة الكمون الكاذب. نتائج دراستنا بينت بأن MgSe يتعرض لتحول في الطور, يمر من البنية ذات الشكل NaCl(B1) إلى البنية ذات الشكل FeSi(B28) حيث قدر ضغط العبور بالتقريب 111 GPa الموافق مع النتائج التجريبية و نتائج نظرية أخرى إلى حد كبير. كما أن تغير الثوابت المرنة (C_{11} , C_{12} , C_{44}) وبدلالة الضغط الهيدروستاتيكي كان خطيا متصاعدا بدلالة الضغط مبينة أن المرحلة البنيوية مستقرة في المجال ($130 < P < 330$) B28(FeSi) و ($0 < P < 100$) B1(NaCl) انحراف علاقة كوشي ($\delta = C_{11} - C_{44} - 2P$) بين بان خاصية القوى الداخلية بين الذرات هي لامركزية. في هذه المذكرة اهتمنا أيضا بدراسة تأثير الضغط على سرعة انتشار الأمواج المرنة, حيث أن سرعة انتشار للأمواج الطولية دائما أكبر من سرعة انتشار للأمواج العرضية في كلتا البنيتين B1 و B28. في الأخير بينت دراستنا بان المركب MgSe ذو خواص مرونية غير متباينة.

كلمات مفاتيح : نصف ناقل – طور – ضغط – ثوابت مرنة – سرعة

Résumé :

Notre travail consiste à étudier l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés structurales et élastiques du semi conducteur MgSe. L'étude est basée sur le calcul premier principe (ab-initio) avec l'utilisation de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) sous la méthode du pseudopotentiel. Les résultats de nos calculs, montrant que le système MgSe sous compression subit un changement de phases structurales, en passant de la phase de type NaCl(B1) vers la phase de type FeSi(B28). Cette transition se produit à une pression de l'ordre de 111 GPa en bon accord avec celle expérimentale. Les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) exhibent un comportement presque linéaire en fonction de la pression. Ces variations montrent bien que les deux phases B1 pour $0 < P < 100$ GPa et B28 pour $130 < P < 330$ GPa, sont élastiquement stables. La déviation de la relation de Cauchy $\delta = C_{11} - C_{44} - 2P$, indique que les forces inter atomiques sont de type non centrales. Dans notre étude on a suivi l'évolution en fonction de la pression des vitesses de propagation des ondes élastiques. Ces dernières ont montrés un caractère croissant avec la pression, dont les vitesses longitudinales restent toujours supérieures à celles transversales, dans les deux phases. Et enfin nos calculs ont montré que le MgSe est élastiquement anisotrope.

Mots clés : semi-conducteur, transition, pression, constantes élastiques, vitesse.

Abstract :

Our work deal with the study of hydrostatic pressure effect on the structural and elastic properties of MgSe semi-conductor. The study is based on the first-principle (ab-initio) calculation by using the density functional theory (DFT) within the pseudopotential method. The results of our calculation showed that a compressed MgSe system undergoes structural phase transition, moving from the NaCl type phase (B1) to a FeSi one(B28). This transition appears at a pressure near 111 GPa which is in accordance with the experimental value. The elastic constants, (C_{11} , C_{12} and C_{44}) show almost a linear behaviour with the pressure. These variation indicate that the two phases B1 for $0 < P < 100$ GPa and B28 for $130 < P < 330$ GPa are elastically stable. The deviation of Cauchy relation $\delta = C_{11} - C_{44} - 2P$, indicate that the inter-atomic force are not centred. In our study we put on emphasis on the evaluation of the elastic waves a propagation velocity. These velocities have a linear increasing behaviour with the pressure, where the longitudinal velocity remains always greater than those transversal within the two phases. Finally, our calculation showed that the MgSe is elastically anisotropic.

Key words: semi-conductor, transition, pressure, elastic constants, velocities.

