

**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<sup>r</sup> BELDJOUDI Karim**

**THEME**

***Etude ab-initio des propriétés structurales,  
élastiques et électroniques des composés  $XF_2$   
( $X=Ca, Ba$ ) sous pression hydrostatique***

Soutenue Publiquement le JJ/MM /2010

Devant la commission d'examen :

<b>Président :</b>	Z.Ounoughi	Professeur	(UFAS – Sétif)
<b>Rapporteur :</b>	F. Ali.Sahraoui	Professeur	(UFAS – Sétif)
<b>Examineur :</b>	K. Bouamama	Professeur	(UFAS – Sétif)
<b>Examineur :</b>	K. Kassali	Professeur	(UFAS – Sétif)



# Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à :*

*A mes parents*

*A mon épouse*

*A mon fils : Tadjeddine*

*A mes frères et mes sœurs*

*A toute ma famille*

*A tous mes amis*

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

# Remerciements

Louange à Dieu tout puissant et clément qui m'a donné des parents qui ont consacré leur vie pour mon bonheur, qui étaient mon support durant mes études, je prie Dieu de les protéger, de les sauvegarder et de leur donner une longue vie.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde et sincère gratitude à Monsieur F. Ali. Sahraoui Professeur à l'université de Sétif d'avoir proposé, dirigé et suivi ce travail, lequel m'a éclairé dans la voie de la recherche avec compétence et abnégation, et dont les conseils m'ont été d'un grand profit.

J'adresse par ailleurs mes remerciements les plus sincères à Monsieur le Docteur S. Zerroug, pour sa précieuse assistance et son aide à réaliser les fastidieux calculs dans les meilleures conditions.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Z.Ounoughi, Professeur à l'université de FERHAT ABBAS, qui ma fait l'honneur de présider le jury de mémoire.

Je remercie également les Professeurs : K. Bouamama, et K. Kassali d'avoir accepté d'examiner mon travail et d'être membres du 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

# Sommaire

## *Chapitre I*

### *Introduction générale*

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

## *Chapitre II*

### *Théorie de la fonctionnelle de la densité*

II-1) Calculs ab-intio .....	5
II-2) L'équation de Schrödinger .....	5
II-2-1) L'approximation de Born Oppenheimer .....	6
II-2-2) L'approximation de Hartree et Hartree-Fock .....	7
II-3) Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	9
II-3-1) La base de la DFT (Théorème de Hohenberg-Kohn) .....	10
II-4) Les équations de Kohn et Sham .....	11
II-4-1) Approximation de la densité locale (LDA) .....	13
II-4-2) Approximation de Gradient Généralisé GGA) .....	14

## *Chapitre III*

### *Méthode de pseudopotentiel*

III-1) Introduction .....	16
III-2) Théorème de Bloch (une base d'onde plane) .....	16
III-3) l'approximation du cœur gelé .....	17
III-4) La méthode du pseudopotentiel .....	17
III-4.1) La construction de Philips-Kleinman .....	18
III-4-2) Pseudopotentiel à norme conservée .....	20
III-4-3) Pseudopotentiel de Trouiller Martin (Exemple de potentiel à norme conservée) .....	21
III-4.4) Génération des pseudopotentiels .....	22

---

*Chapitre IV*  
*Résultats et discussions*

IV) Résultats et discussions .....	25
IV-1) Méthode et détails de calcul .....	25
IV-2) Propriétés structurales .....	26
IV-2-1) Stabilité structurale .....	26
IV-2-2) Paramètres d'équilibre .....	34
IV-3) Propriétés élastiques.....	39
IV-3 -1) Constantes élastiques à pression nulle .....	39
A)Phase Fm-3m(225) .....	39
B)Phase Pnma(62) .....	42
IV-3-2) Constantes élastiques à pression non nulle .....	42
Phase Fm-3m(225) .....	42
A)CaF2.....	42
B)BaF2 .....	46
Phase Pnma et Pnam(62) .....	50
IV-3-3) Critères de stabilité .....	55
IV-4) Les propriétés électroniques .....	59
IV-4.1) Structure de bandes d'énergie et gaps d'énergie à pression nulle .....	59
IV-4.2) Effet de la pression sur la structure des bandes d'énergie .....	68
A)Phase Fm-3m.....	68
B)Phase Pnma (Pnam) .....	71
Conclusion générale .....	77
Références.....	79

*Chapitre I*  
*Introduction générale*

Les fluorures des alcalino-terreux ( $\text{XF}_2$  :  $\text{X}=\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$ ) sont des solides qui se cristallisent dans la structure cubique dite fluorite dans les conditions normales de pression et de température. Ils constituent une importante classe des cristaux ioniques simples qui ont des propriétés optiques et dynamiques des réseaux ayant beaucoup d'intérêts technologiques et en particulier les composés  $\text{BaF}_2$  et  $\text{CaF}_2$ . En effet le fluorure de Baryum  $\text{BaF}_2$  possède des propriétés optiques intrinsèques exceptionnelles et notamment sa luminescence rapide le rendant un matériau luminescent de haute densité qui est largement utilisé en rayon  $\gamma$  et dans la détection des particules élémentaires [1]. Il a été découvert récemment que le  $\text{BaF}_2$  exhibe une conductivité supersonique en le dopant par des impuretés appropriées[2] et par conséquent il est considéré comme un bon matériau pour la fabrication des batteries à hautes températures, élément combustible et filtre et détecteur chimique[2]. Le  $\text{CaF}_2$  est un minéral utilisé en photolithographie dans l'ultraviolet profond, en raison de son excellente propriété de transmission qui est liée aux propriétés structurales et électroniques du composé[3-7]. Le  $\text{CaF}_2$  est connu pour son excellente calibration de pression interne dans les domaines de haute pression ou température pour les expériences de diffraction des rayons X [8]. Vu cette importance et intérêt technologique de ces minéraux, plusieurs travaux ont été menés pour décrire et caractériser les propriétés physiques de ces matériaux que ce soit sur le plan théorique [4, 7, 9-23] ou expérimental [3, 6, 24-37].

Malgré ces nombreux travaux, l'effet de la pression hydrostatique sur les différentes propriétés physiques des composés  $\text{CaF}_2$  et  $\text{BaF}_2$  reste toujours ouvert et peu étudié et notamment à haute pression. Car dans cette gamme de pression les composés exhibent des nouveaux comportements et propriétés physiques absentes dans les conditions normales. C'est dans ce cadre que s'inscrit notre travail qui vise à étudier l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés  $\text{CaF}_2$  et  $\text{BaF}_2$ . Pour mener ce travail de genre calcul théorique, nous nous sommes basés 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. Dans notre travail nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) en employant la méthode du pseudo-potential et ondes planes PPW (Pseudo potential plane waves), sous l'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) et l'approximation de gradient généralisée GGA (Generalized Gradient Approximation).



Le mémoire est structuré comme suit : Une introduction générale constituant le premier chapitre. Les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT composent le deuxième chapitre. La méthode du pseudo-potential représente le troisième chapitre. Le quatrième chapitre est consacré aux résultats et discussions. Et enfin le mémoire se termine par une conclusion générale.

## *Chapitre II*

### *Théorie de la fonctionnelle de la densité*

## II-1) Calculs ab-initio

Les calculs numériques ab-initio sont des techniques pour déterminer la structure électronique de groupements atomiques. La structure électronique est fondamentale car elle détermine l'ensemble des propriétés d'un groupement d'atomes, particulièrement l'énergie de son état fondamental. Pour la résolution de l'équation de Schrödinger, le calcul ab-initio moyennant les paramètres atomiques comme données. Aujourd'hui, nous sommes capable à l'aide des stations de calcul de traiter des dizaines d'atomes, et mêmes des centaines voire un millier d'atomes dans les années prochaines en utilisant des codes sur des machines reliées en parallèles.

## II-2) L'équation de Schrödinger :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger[38] :

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

L'hamiltonien exact du cristal  $\hat{H}$  résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).[39]

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

1) L'énergie cinétique totale des électrons :

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

2) l'énergie cinétique des noyaux :

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

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

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

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

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

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

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

- $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j)$  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 (II-7), contient  $3(Z+1)N$  variables, pour un solide le nombre de variables est d'environ  $10^{24}$  variables /cm<sup>3</sup>, il est impossible d'obtenir une solution, c'est un problème à N corps qui ne peut être résolu qu'à l'aide d'approximations.

### II-2-1) Approximation de Born–Oppenheimer :

La première approximation que nous pouvons appliquer a été élaborée conjointement par Born et Oppenheimer en 1927 . Elle consiste à prendre en compte l'importante différence de masse qui existe entre les noyaux et les électrons.

La première observation est que la période associée au mouvement des nucléons est souvent moins rapide que celle des électrons. En fait la faible masse des électrons par rapport à celle des protons (dans le cas le plus défavorable) est environ 1 pour 1836, c à d que leur vitesse est plus grande. Dans cet esprit, il a été proposé dans les premiers temps de la mécanique quantique que les électrons peuvent être décrits en suivant instantanément le mouvement des nucléons, restant toujours dans le même état stationnaire de l'Hamiltonien électronique.

L'hamiltonien s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} \quad (\text{II-8})$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit:

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II-9})$$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^{N_e} \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \right) \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II-10})$$

$\Psi_e$  l'état propre et  $E_e$  l'énergie propre du système de  $N_e$  électrons. Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution exacte de cette équation est toujours impossible.

### II-2-2) L'approximation de Hartree et de Hartree-Fock :

La première approche du problème à plusieurs électrons peut être considérée comme la première proposition de Hartree (1928), dans les premiers temps de la mécanique quantique. L'idée de base est que la fonction d'onde à plusieurs électrons peut être écrite comme un simple produit des orbitales d'un électron. Bien que ce ne soit pas vraiment réel en général pour les systèmes électroniques, c'est simplement pour illustrer l'aspect de l'approche à un électron.

Dans son travail original Hartree a justifié par ce qu'il appelle « self-consistent field » (HSCF) comme approche qualitative. Il a proposé que le champ électrostatique agissant sur un électron dans un atome est due au potentiel central du nucléon avec le champ créé par les autres électrons. Plus tard après, Slater(1928) met cette méthode dans un contexte mathématique, général pour tout système d'électrons en interaction, en reconnaissant que les équations de HSCF peuvent être obtenues à partir du principe variationnel en postulant la fonction d'onde totale de la forme produit

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \prod_i^{N_e} \Phi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II-11})$$

Pour appliquer le principe variationnel, nous avons besoin de calculer l'énergie totale pour cette fonction d'onde et accomplir les variations en respectant les orbitales d'un électron  $\Phi_i$ . Nous commençons par l'Hamiltonien d'un système à plusieurs électrons :

$$\hat{H}(R, r) = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} V_{ij} \quad (\text{II-12})$$

$$\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(R, r) \quad (\text{II-13})$$

Voici l'ensemble des équations de Schrödinger à une particule dans le potentiel d'état effectif qui prend en compte l'interaction avec le champ électrostatique des autres électrons comme il a été proposé au départ par Hartree :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}^i(R, r) \right) \Phi_i(r_i) = \varepsilon_i \Phi_i(r_i) \quad (\text{II-14})$$

$$V_{eff}^i(R, r) = V_{ext}(R, r) + \int \frac{\sum_{j \neq i}^N |\Phi_j(r')|^2}{|r - r'|} dr' \quad (\text{II-15})$$

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

Le second terme de cette équation est le potentiel électrostatique classique ressenti par la particule  $i$  qui est due à la distribution des charges de tous les électrons. C'est le potentiel de Hartree

$$\rho_j(r') = |\Phi_j(r')|^2 \quad \text{Densité de charge électronique}$$

L'approximation de Hartree traite les électrons comme particules distinguées. C à d appliquer le principe de Pauli qui stipule que deux fermions (électrons) ne peuvent pas occuper le même état quantique car les fonctions d'onde sensées être antisymétrique sur l'échange des particules, c à d si deux électrons sont échangés, la fonction d'onde doit changer de signe.

$$\Psi_e(\dots x_i \dots x_j \dots) = -\Psi_e(\dots x_j \dots x_i \dots) \quad (\text{fonction antisymétrique})$$

Pour deux électrons dans le même état quantique, seule la fonction d'onde antisymétrique est nulle. L'approximation de Hartree n'a pas pris en compte ce cas, ceci a pour conséquence, la description électronique incomplète.

Pour introduire le principe de Pauli on introduit le déterminant de Slater [40]:

$$\Psi_e(x_1, x_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(x_1) & \Phi_2(x_1) & \dots & \Phi_{N_e}(x_1) \\ \Phi_1(x_2) & \Phi_2(x_2) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(x_n) & \dots & \dots & \Phi_{N_e}(x_{N_e}) \end{vmatrix}$$

C'est l'approximation de Hartree Fock 1930 .

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 la spin-orbitale. Dans cette notation la  $i^{\text{ème}}$  colonne du déterminant représente le  $i^{\text{ème}}$  électron décrit par différentes spin-orbitales et la  $j^{\text{ème}}$  ligne représente la même spin-orbitale décrivant les différents électrons

Dans l'approximations, Hartree-Fock il y a apparition d'un terme dans l'expression de l'énergie total du système (terme d'échange) a l'expression suivant :

$$\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \int \Psi_e(x_i, \dots) \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \Psi_e(x_i, \dots) dx_{N_e} \quad (\text{II-16})$$

Ou aussi :

$$\frac{1}{8\pi\epsilon_0 N} \sum_{N_e} \sum_{i,j} (-1)^{i+j} \int \Phi_i^*(x_i) \Phi_j^*(x_j) \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \Phi_j(x_i) \Phi_i(x_j) \quad (\text{II-17})$$

Ce terme qui est attractif, atténue le caractère répulsif des interactions coulombiennes entre les électrons.

La méthode de Hartree Fock, reste toujours difficile malgré la bonne description de du système électronique grâce au déterminant de Slater qui prends en compte le principe de Pauli. Le calcul est toujours très lourd numériquement. Les chercheurs utilisent une méthode plus puissante qui est la méthode de la fonctionnelle de densité, cette dernière a beaucoup facilité les calculs ab initio.

### II-3) Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

En 1964, Hohenberg et Kohn [41] ont montré que la densité électronique détermine le potentiel externe du système électronique et que la densité électronique minimise l'énergie totale du système. Puisque le potentiel externe détermine la fonction d'onde, connaître la densité est équivalent à connaître la fonction d'onde, qui détermine toutes les propriétés du système. En plus, la densité peut être trouvée utilisant l'approche variationnelle. Kohn et Sham [42] ont confirmé par l'idée de la recherche variationnelle que la densité de N électrons sans interaction est égale à la densité exacte du système, menant aux équation de Kohn-Sham que nous verrons dans le § II-4. En d'autre termes la DFT consiste en la transformation du problème à plusieurs corps, en problème à un seul corps dans

un champ effectif tenant compte de toutes les interactions, fournissant ainsi une base théorique pour le calcul de structure de bande ; l'idée fondamentale est que, les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système fermé( pas de réactions chimiques) formé de noyaux positionnés dans des sites fixes et d'électrons les entourant, sont des fonctionnelles de la seule densité électronique. Malgré la formulation exacte du système électronique, la DFT ne prétend pas donner la vérité, elle ne fournit qu'une preuve que des résultats fiables seront obtenus si l'on sait établir les relations nécessaires entre la densité et l'énergie.

### II-3-1) La base de la DFT (Théorème de Hohenberg-Kohn) :

Considérons un système de N électrons qui interagissent sous un potentiel externe  $\hat{V}_{ext}(r)$  (habituellement le potentiel de Coulomb du noyau). Si le système a un état non dégénéré, il est évident qu'il y a une seule densité de charge  $\rho(r)$  de l'état fondamental qui correspond à un  $\hat{V}_{ext}(r)$  donné.

En 1964 Hohenberg et Kohn [41] ont démontré le contraire, loin des résultats moins évident: il y a un seul potentiel externe  $V(r)$  qui cède une densité de charge  $\rho(r)$  de l'état fondamental donné.

La démonstration est très simple et utilise le théorème par absurde .

Considérons un Hamiltonien à plusieurs électrons  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}$  avec une fonction d'onde  $\Psi$  de l'état fondamental où  $\hat{T}$  et  $\hat{V}_{ee}$ ,  $\hat{V}_{ext}$  sont les opérateurs d'énergie cinétique et d'énergie d'interaction électron-électron, et le potentiel externe respectivement . La densité de charge est définie comme

$$\rho(r) = \int |\Psi(r, r_2, r_3, \dots, r_N)|^2 dr_2 dr_3 \dots dr_N$$

Considérons maintenant un hamiltonien différent  $\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ext}$  où  $\hat{V}_{ext}$  et  $\hat{V}'_{ext}$  ne diffèrent pas simplement par une constante :  $\hat{V}'_{ext} - \hat{V}_{ext} \neq const$  avec une fonction d'onde  $\Psi'$  de l'état fondamental . Considérons que les densités de charge sont les mêmes :  $\rho(\hat{V}_{ext}) = \rho(\hat{V}'_{ext})$  . L'inégalité suivante tient:

$$\begin{aligned} E' &= \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} + \hat{V}'_{ext} - \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \\ &= E + \int \rho(r) [\hat{V}'_{ext}(r) - \hat{V}_{ext}(r)] dr \end{aligned} \quad (II-18)$$

L'inégalité est stricte parce que  $\Psi$  et  $\Psi'$  sont différents, étant deux états propres des Hamiltoniens différents, respectivement  $\hat{H}$  et  $\hat{H}'$  .



$$\begin{aligned}
E &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' + \hat{V}_{ext} - \hat{V}_{ext}' | \Psi' \rangle \\
&= E' + \int \rho'(r) \left[ \hat{V}_{ext}(r) - \hat{V}_{ext}'(r) \right] dr
\end{aligned} \tag{II-19}$$

On obtient un résultat absurde.

$$E + E' < E + E' \tag{II-20}$$

Cela démontre qu'aucune de deux possibilités différentes ne peut avoir la même densité de charge.

Une conséquence simple du premier théorème de Hohenberg et Kohn, est que l'énergie de l'état fondamental  $E$  est également déterminée uniquement par la densité de la charge de l'état fondamental.

En terme mathématique  $E$  est une fonctionnelle  $E[\rho(r)]$  de  $\rho(r)$ . Nous pouvons écrire :

$$E[\rho(r)] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle = F[\rho(r)] + \int \rho(r) [\hat{V}_{ext}(r) dr] \tag{II-21}$$

où  $F[\rho(r)]$  est une fonctionnelle universelle de la densité de charge  $\rho(r)$  (et pas de  $\hat{V}_{ext}(r)$ ). Pour cette fonctionnelle le principe variationnel précise que l'énergie de l'état fondamental est minimisée par la densité de charge de celui ci. Dans ce cadre, la DFT réduit le problème à N corps à la détermination de fonction  $\rho(r)$  à 3 dimensions qui minimise la fonctionnelle  $E[\rho(r)]$ . Malheureusement son usage est peu fréquent du fait que  $F[\rho(r)]$  est inconnue.

#### II-4) Les équations de Kohn et Sham :

Le système de Kohn- Sham [42] est simplement un fictif système des électrons sans interaction, choisis pour avoir la même densité que le système physique. Alors ses orbitales sont donnés par :

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(r) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \tag{II-22}$$

Et

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(r)|^2 \tag{II-23}$$

Le « s » en indice dénote des équations mono-électronique.

L'énergie cinétique vaut alors exactement :

$$T_0[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \Phi_i | \nabla^2 | \Phi_i \rangle \tag{II-24}$$

La fonctionnelle de Hohenberg-Kohn  $F[\rho]$

$$F[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{II-25})$$

En utilisant l'expression (II-25), l'expression de la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn  $F_{HK}[\rho]$  pour ce système sans interaction sera écrite comme :

$$F[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II-26})$$

Où :

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

$\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr'$  : 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 :

$$E_{KS}[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho] + \int \rho(r)v_{ext}(r)dr \quad (\text{II-27})$$

Où l'on peut écrire :

$$E_{KS}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + E_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II-28})$$

En appliquant le principe variationnel:

$$\frac{\delta E_{KS}[\rho]}{\delta \rho(r)} = v_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + \frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II-29})$$

Si on compare l'équation (II-29) ci-dessus à l'équation similaire pour un système d'électrons non-interagissant, se déplaçant dans un potentiel effectif  $v_{eff}(r)$  donnée par:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} = v_{eff}(r) + \frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II-30})$$

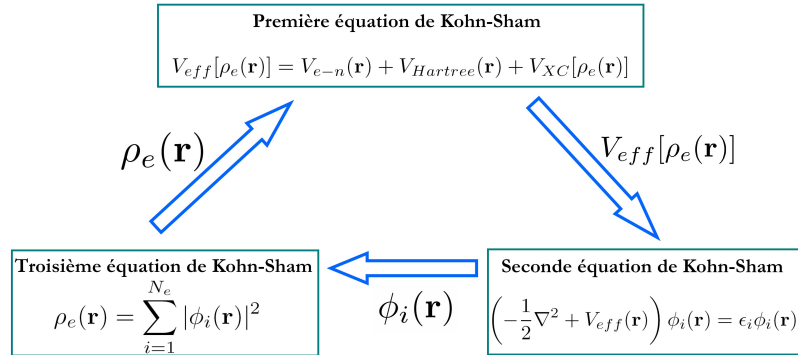
La condition pour que les deux équations soient identiques :

$$v_{eff}(r) = v_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II-31})$$

$$\text{Avec } V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)}$$

$V_{xc}(\mathbf{r})$  est le potentiel d'échange et de corrélation.

Résumons les équations de Kohn Sham interdépendants :



Le potentiel de KS dépendant de la densité, les trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental. A partir de la densité on tire par la suite toutes les propriétés dérivées de l'énergie totale du système.

Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de Fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn Sham ne sont que des intermédiaires de calcul. Pour l'instant la DFT est une méthode exacte, mais il est nécessaire d'introduire une expression pour  $E_{xc}$  qui est inconnue, pour cela différentes approximations de cette énergie d'échange et de corrélation ont été proposées.

#### II-4-1) Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA) « Local Density Approximation » a été proposée par Kohn et Sham dès 1965, mais la démarche de cette approximation est la même que l'approche de Thomas et Fermi. L'idée est de supposer que la densité électronique varie lentement à l'intérieur du système c à d négliger l'impact des variations locales de la densité électronique sur l'énergie d'échange et de corrélation [43]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)] \rho(r) dr \quad (\text{II-32})$$

$\rho(r)$  : densité de charge autour du point r

$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}$  : Energie d'un gaz d'électron homogène de densité  $\rho(r)$

Ce terme d'échange est déterminé par des techniques Monte-Carlo par Ceperlay et al,[44] qui ont tabulé le terme d'échange et de corrélation en fonction du rayon de Wigner Seitz :

$$r_s = \left[ \frac{3}{4\pi} \rho(r) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-33})$$

il existe de nombreux travaux de paramétrisation de  $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}$  comme ceux de Vosko, Wilk et Nusair,[39,44] perdew et Zungar.[45]

L'approximation de la densité locale (LDA) donne de bons résultats pour les systèmes où la densité varie lentement. Elle est moins bonne pour les systèmes de densité plus inhomogène, pour cela de nombreux développements ont été apportés pour améliorer les résultats obtenus.

#### II-4-2) Approximation de Gradient Généralisé (GGA)

Pour améliorer l'approximation de la densité locale, une autre approximation qui rend l'énergie  $E_{xc}$  dépendante du gradient de la densité  $\rho(r)$  c'est bien l'approximation de gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation), c'est une méthode très puissante qui permet souvent de mieux décrire la liaison et donc de donner de meilleures résultats sur les énergies totales et de meilleures géométries sur les liaisons faibles. Cette méthode est plus efficace que l'approximation LDA pour les systèmes de densités inhomogènes. L'énergie d'échange et de corrélation s'écrit en GGA comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int dr^3 f(\rho(r), \nabla\rho(r)) \quad (\text{II-34})$$

Il existe plusieurs formes pour l'énergie et le potentiel d'échange et de corrélation, les plus utilisées sont celle de Perdew-Burke-Ernzerhof en 1996 [46] .

## *Chapitre III*

### *Méthode de pseudo-potentiel*

### III-1) Introduction

Nous avons vu dans le premier chapitre le passage d'un problème à plusieurs corps vers un problème à un seul corps en utilisant la DFT, maintenant notre but consiste à développer un plan numérique pour le calcul des équations de Kohn Sham à une particule pour les solides.

Dans ce chapitre on verra que les ondes planes conviennent très bien pour former une base, cette approche des ondes planes devient pratique en remplaçant le potentiel de Coulomb électron- noyaux par des pseudo-potentiels .

L'intérêt de cette méthode est de ne prendre en compte que les électrons de valence. Les électrons du coeur sont supposées « gelés » et seuls les électrons de valence se déplacent dans un potentiel électronique.

La méthode de pseudo-potentiels fût introduite par Fermi en 1934 pour étudier les états atomiques des couches minces, c'est à partir de 1950 que son utilisation fut généralisée et ceci grâce à Phillips et Kleinman en 1959 qui se sont basés sur la méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W). [47]

### III-2) Théorème de Bloch (Une base d'onde plane):

F.Bloch [48, 49] a démontré que les fonctions d'onde, solutions de l'équation de Schrödinger à un électron à potentiel périodique de la même période que celle du réseau, constituent des ondes planes modulées par une certaine fonction à périodicité de réseau :

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

avec:

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

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

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

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

En remplaçant  $u_i(\vec{r})$  par son expression, la fonction d'onde peut être mise sous la forme d'une somme d'ondes planes.

$$\Psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (\text{III-4})$$

Limiter l'ensemble des vecteurs  $\vec{k}$  tel que  $\vec{k} < \vec{k}_{\max}$  ce qui implique, limiter les ondes planes  $\vec{k}_{\max}$  correspond à l'énergie cut-off.

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

Il y a deux problèmes majeurs dans la représentation de la fonction dans une base d'onde :

- Calcul très long et fort coûteux
- Les orbitales de Kohn et Sham doivent être orthogonales i.e. ayant une très grande énergie cinétique ce qui demande un matériel très puissant pour leurs calculs

Il est donc plus rationnel d'utiliser **l'approximation du cœur gelé** et **la méthode du pseudo-potentiel**.

### III-3) l'approximation du cœur gelé :

Les électrons de cœur fortement liés aux noyaux dans le solide sont équivalents à un atome isolé ; c'est l'approche connue sous le nom « **approximation du cœur gelé** ».

Les électrons de valence qui influent sur les propriétés physiques et chimiques.

### III-4) La méthode du pseudo-potentiel :

L'idée de base est l'approximation du cœur gelé qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration des électrons voisins, ainsi les fonctions d'ondes

$\Psi(r)$  des électrons de valences sont remplacés par des pseudo-fonctions  $\Psi^{PS}(r)$  tel que  $\Psi = \Psi^{PS}$  imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon  $r_c$ .

$\Psi^{PS}(r)$  est choisie à l'intérieur de la sphère de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'ondes

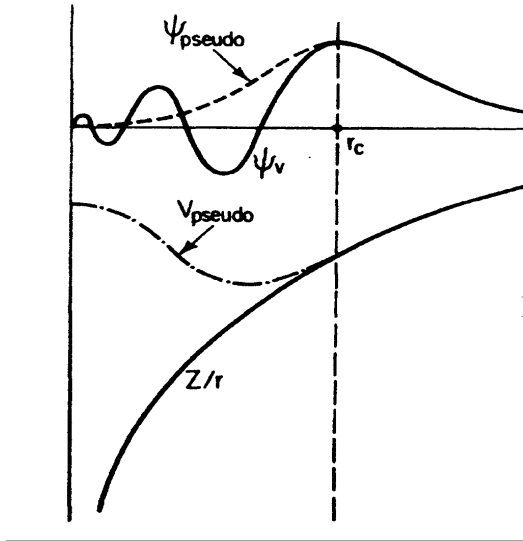


Figure (III-1) : Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel [50].

L'avantage des pseudo-fonctions est la représentation de l'espace de Fourier par un nombre réduit d'onde plane ce qui implique la réduction des calculs numériques, le potentiel subit le même traitement. Le pseudo-potentiel est pris de façon que les fonctions d'ondes et les pseudo-fonctions aient les mêmes énergies propres. Interaction (électrons de valence – ions) contient l'interaction coulombienne (électrons de valence – noyaux écrantés par les électrons de cœurs).

La répulsion (cœur-valence) due au principe de Pauli et l'effet d'échange – corrélation.

Les pseudo-fonctions et pseudo-potentiels deviennent lisses en augmentant le rayon  $r_c$ .

#### II.4.1 La construction de Philips-Kleinman:

Le formalisme de pseudo-potentiel est basé sur la méthode (OPW) [47]

Philips et Kleinman [51] ont montré qu'il est possible d'obtenir un pseudo-potentiel et le construire comme suit :

Soit  $\hat{H}$  l'hamiltonien et  $\Psi_v, \Psi_c$  les fonctions d'onde de valence et de cœur respectivement.

[51- 53]

$$H|\Psi_c\rangle = E_c|\Psi_c\rangle \quad (\text{III-7})$$

$$H|\Psi_v\rangle = E_v|\Psi_v\rangle \quad (\text{III-8})$$

$\Phi_v$  Les pseudo-fonctions d'ondes des états de valence données comme suit :

$$|\Phi_v\rangle = |\Psi_v\rangle + \sum_c |\Psi_c\rangle \alpha_{cv} \quad (\text{III-9})$$

Avec



$$\alpha_{cv} = \langle \Psi_c | \Phi_v \rangle \quad (\text{III-10})$$

En lui appliquant  $\hat{H}$  sur (III-9) on trouve :

$$H | \Phi_v \rangle = E_v | \Phi_v \rangle + \sum_c E_c | \Psi_c \rangle \alpha_{cv} \quad (\text{III-11})$$

De l'équation (III-9) on obtient :

$$E_v | \Psi_v \rangle = E_v | \Phi_v \rangle - \sum_c E_c | \Psi_c \rangle \alpha_{cv} \quad (\text{III-12})$$

D'où :

$$H | \Phi_v \rangle = E_v | \Phi_v \rangle + \sum_c (E_c - E_v) | \Psi_c \rangle \alpha_{cv} \quad (\text{III-13})$$

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

En remplaçant  $\alpha_{cv}$  donnée par (III-10) dans (III-13)

$$\left\{ H + \sum_c (E_v - E_c) | \Psi_c \rangle \langle \Psi_c | \right\} | \Phi_v \rangle = E_v | \Phi_v \rangle \quad (\text{III-14})$$

$$V^{PK} = V + \sum_c (E_v - E_c) | \Psi_c \rangle \langle \Psi_c | \quad (\text{III-15})$$

$$V_R = \sum_c (E_v - E_c) | \Psi_c \rangle \langle \Psi_c | \quad (\text{III-16})$$

$$V^{PK} = V + V_R \quad (\text{III-17})$$

Le pseudo-potentiel (de Philips et Klienman)  $V^{PK}$  est défini comme étant la somme du potentiel cristallin  $V$  et du potentiel répulsif  $V_R$ .

La forme la plus générale du pseudo-potentiel est la suivante [50] :

$$V_{ps}(r) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l |lm\rangle V_{ps}^l(r) \langle lm| = \sum_{l=0}^{\infty} V_{ps}^l(r) \hat{P}_l \quad (\text{III-18})$$

Où  $|lm\rangle$  sont les harmoniques sphériques, et le projecteur  $\hat{P}_l = \sum_{m=-l}^l |lm\rangle \langle lm|$

$V_{ps}^l$  est la composante du pseudo-potentiel pour le moment angulaire  $l$ .

C'est un pseudo-potentiel *non local* car il y a diversité de composantes angulaires.

La non localité provient de l'échange avec le cœur

Il y a quelques moments différents présents dans la région du cœur, ce qui implique que pour une valeur de  $l > l_{\max}$ , l'action du pseudo-potentiel sera la même donc la sommation dans (III-18) peut être réécrite sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}
 V_{ps}(r) &= \sum_{l=0}^{\infty} V_{ps}^{loc}(r) \hat{P}_l + \sum_{l=0}^{l_{\max}} [V_{ps}^l(r) - V_{ps}^{loc}(r)] \hat{P}_l \\
 &= V_{ps}^{loc}(r) + \sum_{l=0}^{l_{\max}} \Delta V_{ps}^l(r) \hat{P}_l
 \end{aligned}
 \tag{III-19}$$

$V_{ps}^{loc}(r)$  partie locale,  $\sum_{l=0}^{l_{\max}} \Delta V_{ps}^l(r) \hat{P}_l$  partie non locale

$$\Delta V_{ps}^l(r) = V_{ps}^l(r) - V_{ps}^{loc}(r)
 \tag{III-20}$$

**III-4-2) Pseudo-potentiel à norme conservée:**

La conservation de la norme 'norm-conserving pseudo-potentials' introduite par Hamann, Shulter et Chaing (1979) [54], ce qui revient à dire que les densités électroniques déterminées par les normes (amplitudes au carré de chaque fonction d'onde) des états  $\Phi_{ae}(r)$  et des pseudo-états de valence  $\Phi_{ps}(r)$  sont identiques.

On dit qu'un potentiel est à norme conservée si :

- a) Il y a égalité des valeurs propres pseudo est réelles pour une configuration
- b) Fonction d'onde réelle et pseudo sont égales pour  $r > r_c$  ;

$$\Phi_{ps}(r) = \Phi_{ae}(r) \dots\dots\dots r \geq r_c
 \tag{III-21}$$

- c) Les pseudo-fonctions ne possèdent pas de nœuds ;
- d) Les intégrales de densité de charge réelles et pseudo s'accordent pour chaque état de valence :

$$\int_0^{r_c} |r \Phi_{ps}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} |r \Phi_{ae}(r)|^2 dr
 \tag{III-22}$$

**III-4-3) Pseudo-potentiel de Trouiller Martin (Exemple de potentiel à norme conservée):**

Les pseudo-fonctions à l'intérieur du rayon de coupure avec une fonction analytique qui se comporte comme  $r^l$  pour les petits  $r$  ne possèdent pas de nœuds. [55]

$$R_\ell^{ps}(r) = r^{\ell+1} e^{p(r)} \quad r < r_c \quad (\text{III-23})$$

$$R_\ell^{ps}(r) = R_\ell^{AE}(r) \quad r \geq r_c \quad (\text{III-24})$$

Où :

$$P(r) = C_0 + C_2 r^2 + C_4 r^4 + C_6 r^6 + C_8 r^8 + C_{10} r^{10} + C_{12} r^{12} \quad (\text{III-25})$$

Les coefficients  $C_i$  du polynôme  $P(r)$  sont déterminés à partir des conditions suivantes :

1. La condition de la conservation de la norme

$$2C_0 + \ln \left\{ \int_0^{r_c} r^{2(l+1)} \exp[2p(r) - 2C_0] dr \right\} = \ln \left\{ \int_0^{r_c} r^2 |R_\ell^{AE}(r)|^2 dr \right\} \quad (\text{III-26})$$

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

$$p(r_c) = \ln \left[ \frac{P(r_c)}{r_c^{l+1}} \right] \quad (\text{III-27})$$

$$p'(r_c) = \frac{P'(r_c)}{P(r_c)} - \frac{l+1}{r_c} \quad (\text{III-28})$$

$$p''(r_c) = 2V_{AE}(r_c) - 2\varepsilon_l - \frac{2(l+1)}{r_c} p'(r_c) - [p'(r_c)]^2 \quad (\text{III-29})$$

$$p'''(r_c) = 2V'_{AE}(r_c) + \frac{2(l+1)}{r_c^2} p'(r_c) - \frac{2(l+1)}{r_c} p''(r_c) - 2p'(r_c)p''(r_c) \quad (\text{III-30})$$

$$p''''(r_c) = 2V''_{AE}(r_c) - \frac{4(l+1)}{r_c^3} p'(r_c) + \frac{4(l+1)}{r_c^2} p''(r_c) - \frac{2(l+1)}{r_c} p'''(r_c) -$$

$$2[p''(r_c)]^2 - 2p'(r_c)p'''(r_c) \quad (\text{III-31})$$

3. La courbure nulle du pseudo-potentiel écranté à l'origine  $V_{sc,l}''(0) = 0$

$$c_2^2 + c_4(2l+5) = 0 \quad (\text{Condition pour obtenir un pseudo-potentiel bien lisse})$$

Une fois les pseudo-fonctions sont obtenues, le pseudo-potentiel écrané est donc retrouvé par l'inversion de l'équation de Schrödinger radiale :

$$V_{sc,\ell}^{ps}(r) = \varepsilon_{n,\ell} - \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_\ell^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [R_\ell^{ps}(r)] \quad (\text{III-32})$$

Enfin, le pseudo-potentiel correspondant au moment orbital  $\ell$  est obtenu en soustrayant le pseudo-potentiel de Hartree  $V_H[\rho^{ps}(r)]$  et d'échange-corrélation  $V_{xc}[\rho^{ps}(r)]$  du pseudo-potentiel écrané

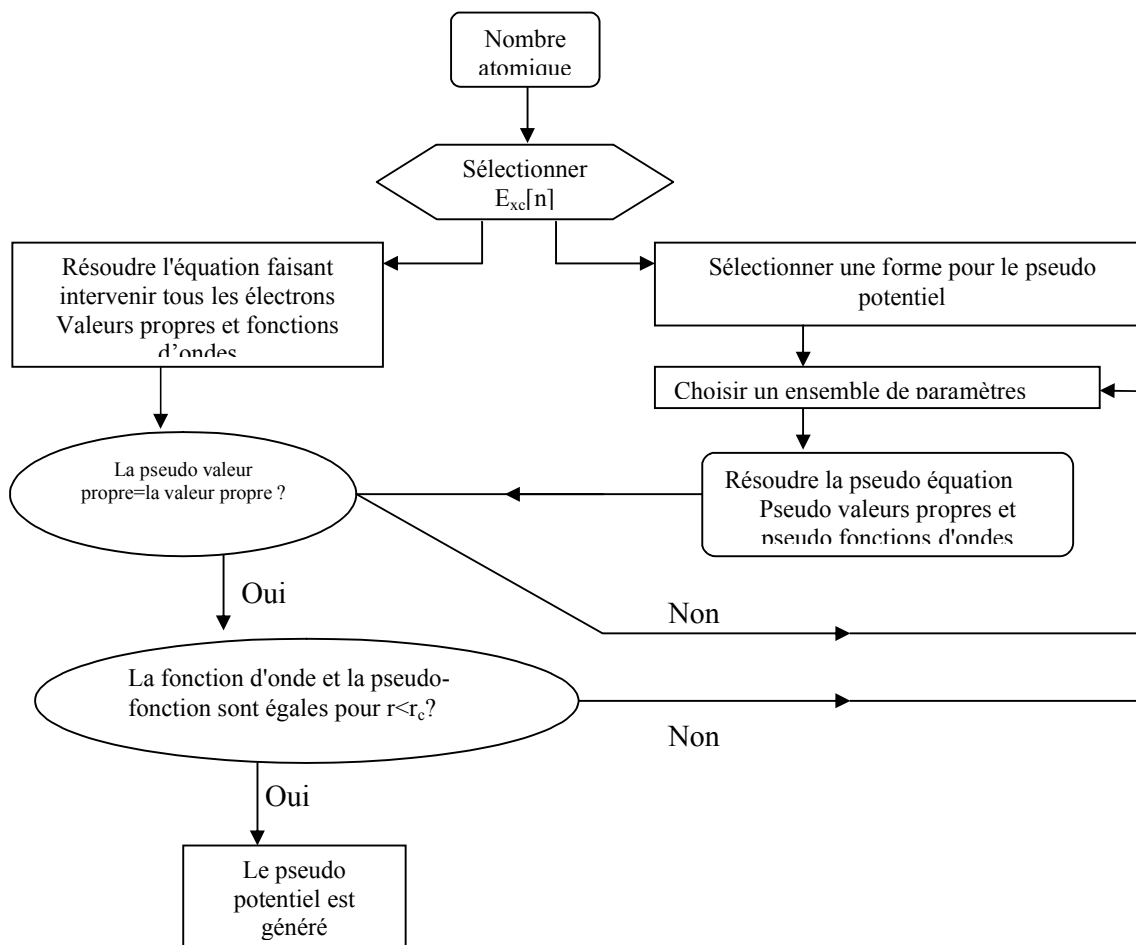
$V_{sc,\ell}^{ps}(r)$  tel que :

$$V_\ell^{ps}(r) = V_{sc,\ell}^{ps}(r) - V_H[\rho^{ps}(r)] - V_{xc}[\rho^{ps}(r)] \quad (\text{III-33})$$

Où  $\rho^{ps}(r)$  désigne une pseudo-densité électronique construite à partir des pseudo-fonctions d'ondes.

#### II.4.4) Génération des pseudo-potentiels

La meilleure méthode pour générer le pseudo-potentiel ionique pour un atome est présentée dans la figure suivante qui précède comme suit [50]. Le calcul des tous les électrons est exécuté pour l'atome isolé dans son état fondamental et quelques états excités, utilisant l'échange de corrélation (DFT). Cela fournit les valeurs propres des électrons et leurs fonctions d'ondes. Choisir des paramètres tel que le calcul du pseudoatome utilisant la même forme d'échange corrélation comme dans un atome complet les deux donnent des pseudo-fonctions d'onde égales aux fonctions d'onde de valence à l'extérieur de quelques rayons de coupure  $r_c$  et pseudovaleurs propres égaux aux valeurs propres de valence. Le pseudo-potentiel obtenu est utilisé dans n'importe quel environnement atomique.



**Figure (III-2):** Organigramme de la construction du pseudo-potentiel

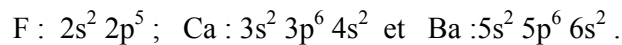
*Chapitre IV*  
*Résultats et discussions*

## IV) Résultats et discussions

### IV-1) Méthode et détails de calcul

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs ab-initio à l'aide de la DFT, afin d'étudier les propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés à base de Fluor en l'occurrence le  $\text{BaF}_2$  et  $\text{CaF}_2$ . On a utilisé la méthode des ondes planes et pseudo-potentiels (PPW) implémentée dans le module **CASTEP**. (**C**ambridge **S**equential **T**otal **E**nergy **P**ackage) qui est un programme qui emploie la fonctionnelle de la densité (DFT) pour simuler les propriétés physiques des solides.

Le pseudo-potential utilisé est à norme conservée ( Troullier and Martins, 1991). Pour l'énergie d'échange et de corrélation ( $V_{xc}$ ) nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA-PW 91) développée par Pedrew et Wang [56] et l'approximation de la densité locale (LDA-CA-PZ). Pour une meilleure convergence, l'énergie de coupure (cutoff energie)  $E_{cut}$  a été fixée à 940 eV avec l'échantillage des points k dans la zone de Brillouin (BZ) a été employé par l'utilisation de la méthode de Monkroost-Pack (MP). Les K points dans la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin pour le  $\text{CaF}_2$  ont été fixé à  $8 \times 8 \times 8$  pour la phase cubique (fluorite) et  $4 \times 7 \times 4$  pour la phase orthorhombique (cotunnite) tandis que pour le composé  $\text{BaF}_2$  les k-points étaient de  $7 \times 7 \times 7$  (phase cubique) et de  $4 \times 3 \times 6$  pour la phase orthorhombique. L'interaction des électrons de valence avec ceux du cœur est représentée par le pseudo-potential à norme conservée. Pour les deux systèmes les états de valences considérés pour les différents atomes sont ainsi :



Les positions des atomes Ca, Ba et F dans les deux structures selon les références [24, 25,27, 57] sont:

**Phase cubique** (fluorite) : **Ba** ou **Ca** (0, 0, 0) et **F** (0.25, 0.25, 0.25)

**Phase orthorhombique** (cotunnite)

$\text{CaF}_2$  (Pnma)  $\rightarrow$  **Ca** (0.2539, 0.25, 0.1094) et **F1** (0.8595, 0.25, 0.0731). **F2** (0.4780, 0.25, 0.8344)

$\text{BaF}_2$ (Pnam)  $\rightarrow$  **Ba** (0.259, 0.112, 0.25) et **F1** (0.361, 0.433, 0.25). **F2** (0.039, 0.320, 0.75)

L'optimisation géométrique pour le cas des deux composés est faite par la technique ou l'algorithme de **Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno** (BFGS) (Voir Help CASTEP). Les tolérances d'optimisation géométrique ont été fixées à  $5 \times 10^{-6}$  eV/atome pour l'énergie totale, 0.01 eV/Å° le maximum de force, 0.02GPa pour le stress maximum et à  $5 \times 10^{-4}$  Å° pour le déplacement des atomes. Le nombre des itérations maximum a été limité à 100. Pour le calcul des constantes élastiques les critères de convergence ont été prises tel qu'entre deux itérations consécutives, l'énergie est  $10^{-6}$  eV/atome, le déplacement atomique est de l'ordre  $10^{-4}$  Å° et la force est limitée à 0.002 eV/Å°.

## IV-2) Propriétés structurales

### IV-2-1) Stabilité structurale

L'étude des propriétés structurales est une étape indispensable pour comprendre les propriétés des matériaux du point de vue microscopique, aux conditions normales et sous pression. Un solide change de phase cristalline sous pression hydrostatique, et ce changement s'appelle transition de phase. Ce phénomène entraîne un changement dans la structure cristalline du solide (position des atomes, symétrie). Dans son état d'équilibre thermodynamique un système physique possède toujours un minimum d'énergie  $G$  (énergie libre de Gibbs tel que  $G = E + PV - TS$  ou l'enthalpie  $H$  (tel que  $H = E + PV$ ) à  $T=0$  et donc il prendra toujours une phase stable.

Pour déterminer la phase la plus stable et déduire par conséquent les paramètres d'équilibre, tels que le paramètre de réseau ( $a_0$  ou  $V_0$ ), le module de compression  $B_0$  et sa première dérivée  $B'$ .

On fixe en premier lieu les phases à étudier, ici pour nos systèmes ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ) on s'est limité à deux phases : C1 structure cubique de type **fluorite** de groupe spatial n°225 (Fm-3m) et C23 structure orthorhombique de type **cotunnite** ou  $\text{PbCl}_2$  de groupe spatial n°62 (Pnma ou Pnam). Pour chaque valeur de la pression hydrostatique appliquée, on détermine d'une part l'énergie totale ou énergie de Gibbs ( $G$ ) ou l'enthalpie ( $H$ ) 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 (Fm-3m) et (Pnma ou Pnam) sont égales ou elle est encore déduite par la valeur absolue de la pente de la tangente commune aux deux courbes d'énergies ( $E-V$ ) pour les deux phases structurales considérées voir figures(IV- 1-2)

Les résultats de nos calculs concernant la variation de l'enthalpie en fonction de la pression ou de l'énergie totale en fonction du volume de la maille sont représentés par les figures (IV-1 a-b-c-d)et (IV-2 a-b-c-d). Les paramètres fondamentaux obtenus sont dressés dans le tableau (IV-1) et (IV-2).

A partir de ces figures, on remarque que la structure la plus stable est la phase (Fm-3m). La transition vers la phase (Pnma ou Pnam) apparaît à une pression de 8.35 GPa en GGA et 5.45 GPa en LDA pour le  $\text{CaF}_2$  et à une pression de 3.72 GPa en GGA et de 1.47 GPa en LDA pour le  $\text{BaF}_2$ .



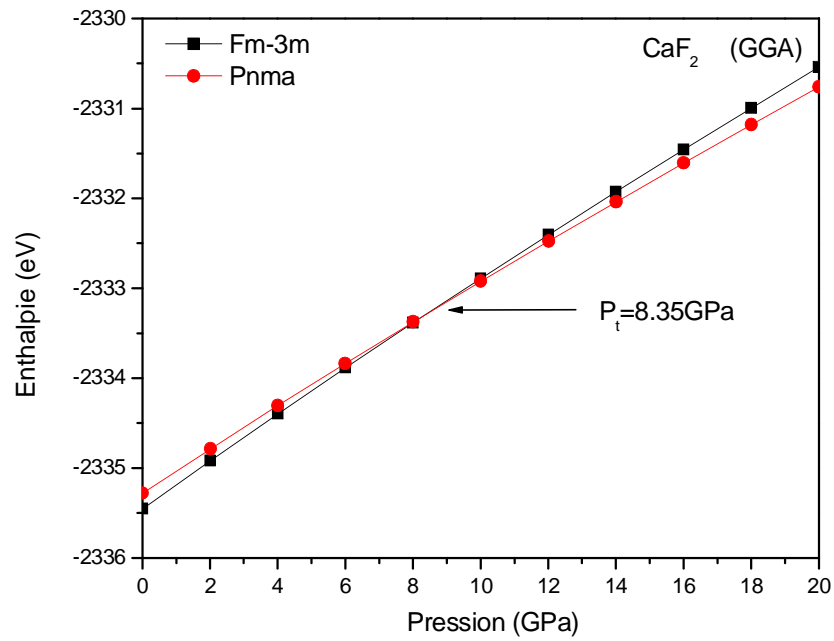


Figure (IV-1- a) : Variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour le  $\text{CaF}_2$

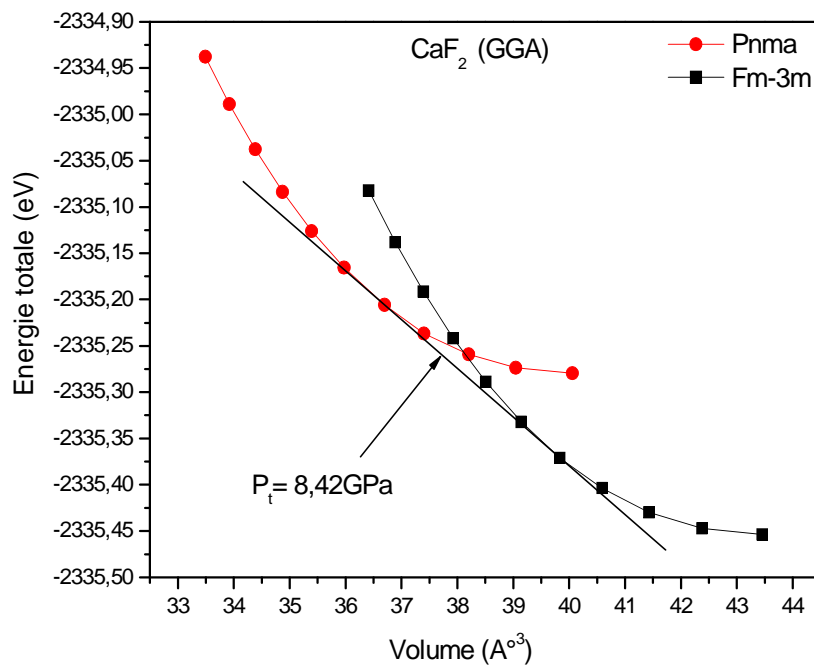


Figure (IV-1- b) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le  $\text{CaF}_2$

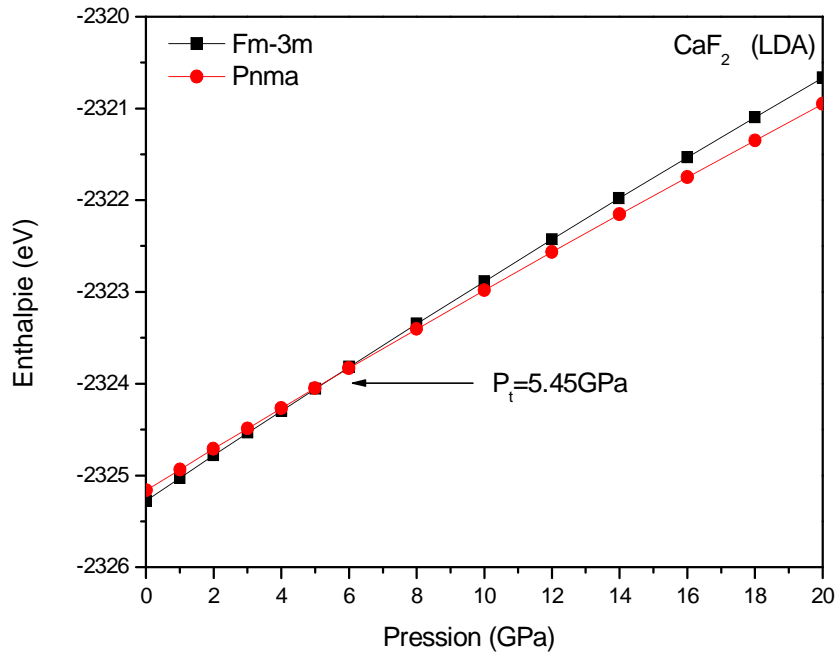


Figure (IV-1- c) : Variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour le CaF<sub>2</sub>

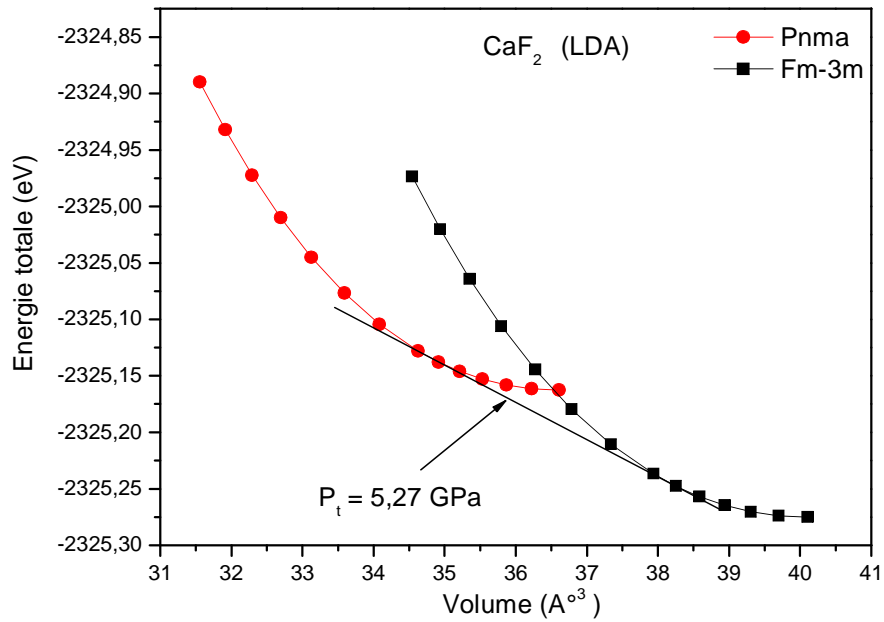


Figure (IV-1- d) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le CaF<sub>2</sub>

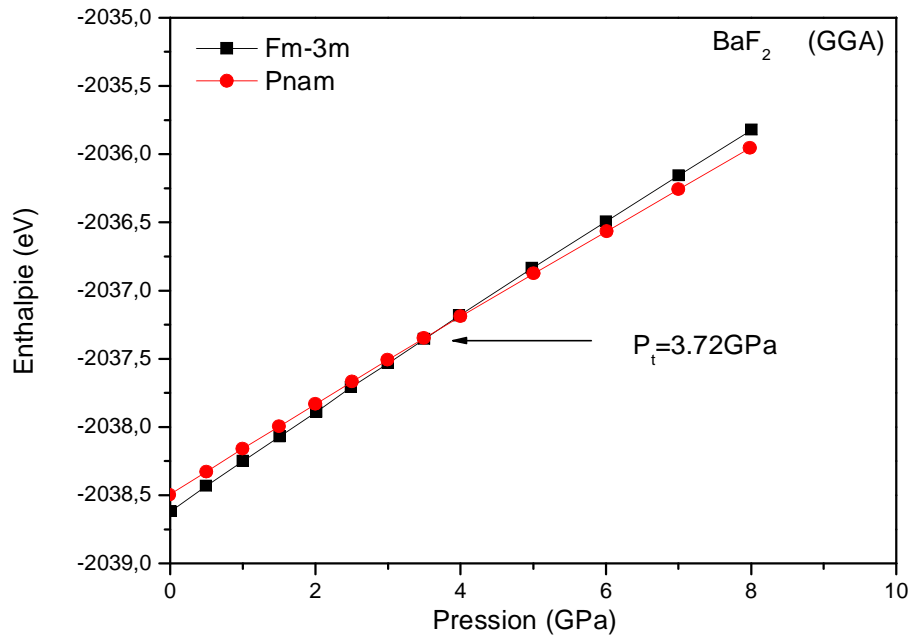


Figure (IV-2- a) : Variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour le BaF<sub>2</sub>

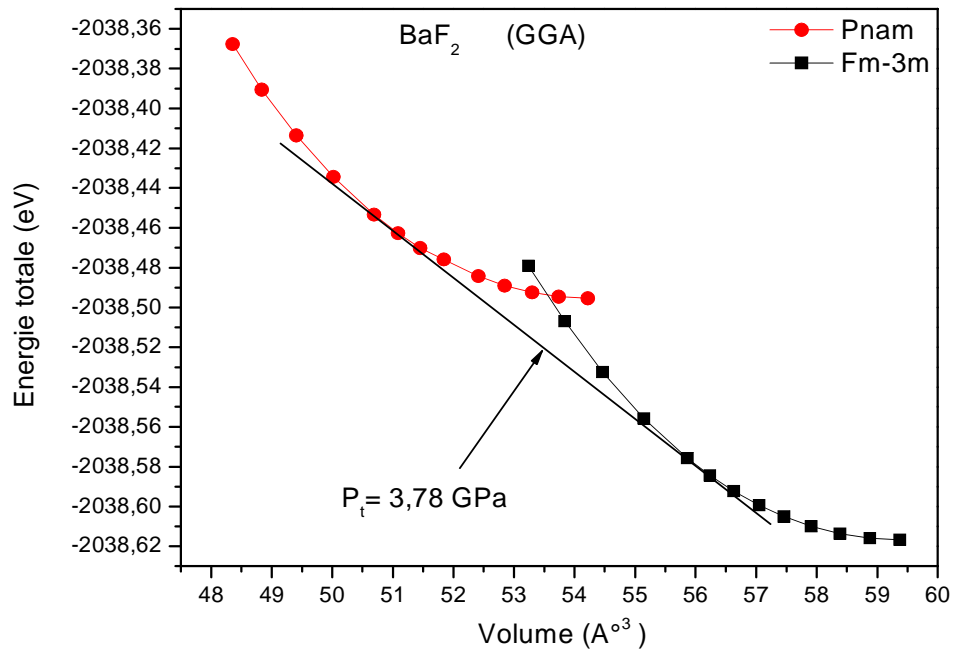
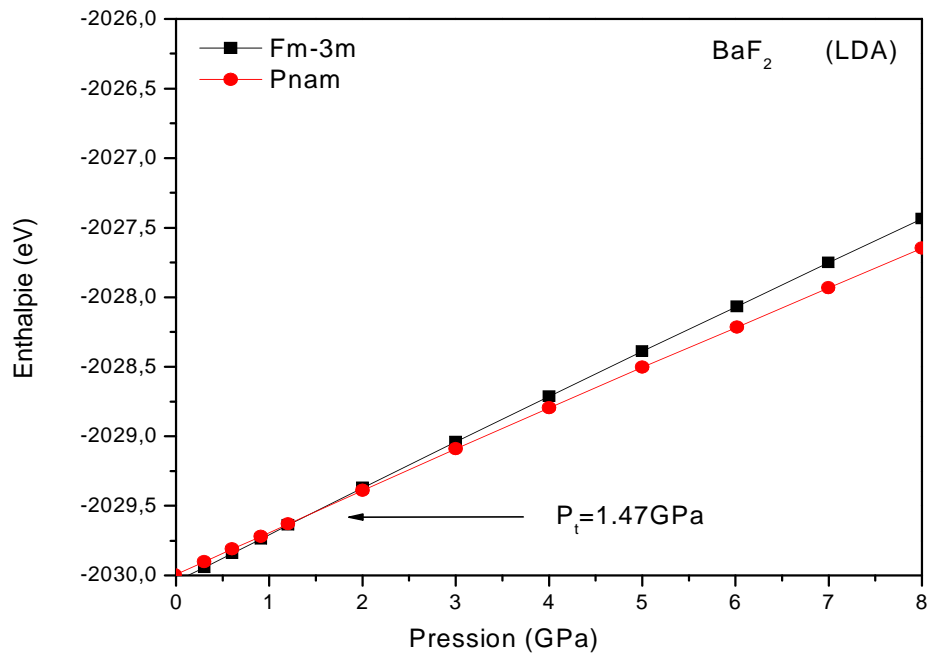
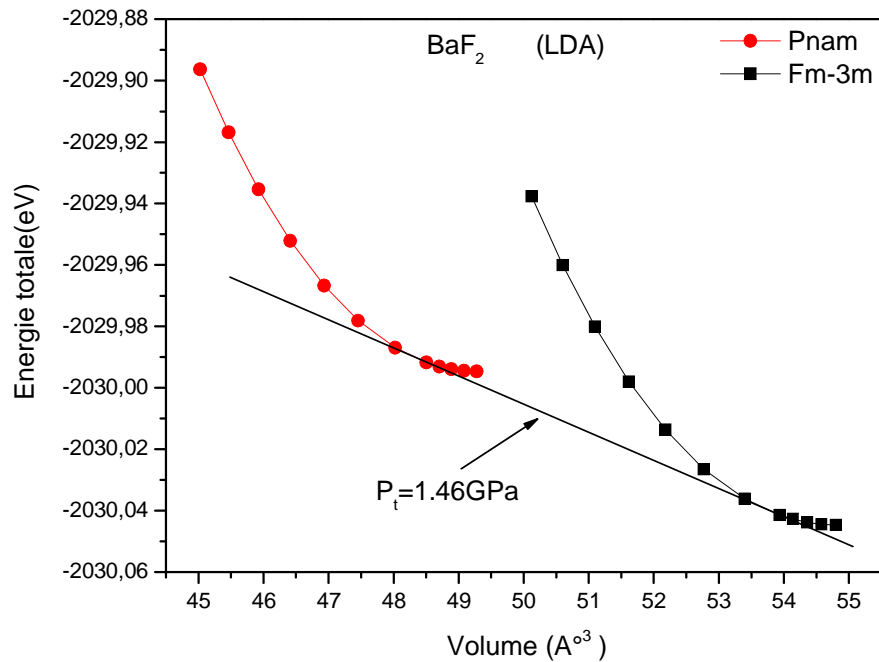


Figure (IV-2- b) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le BaF<sub>2</sub>



**Figure (IV-2- c) :** Variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour le BaF<sub>2</sub>



**Figure (IV-2- d) :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le BaF<sub>2</sub>

**Tableau (IV-1)** Paramètres fondamentaux à P=0GPa des deux phases du CaF<sub>2</sub>

Structure <b>Type fluorite(Fm-3m)</b>	nos calculs	Théoriques	Expérimentaux
a <sub>0</sub> (Å°)	5.581 <sup>GGA</sup> 5.434 <sup>LDA</sup>	5.515 <sup>a</sup> 5.525 <sup>b(GGA)</sup> 5.325 <sup>b(LDA)</sup> 5.338 <sup>c</sup>	5.463 <sup>d</sup> 5.464 <sup>e</sup> 5.466 <sup>f</sup> 5.462 <sup>g</sup>
B <sub>0</sub> (GPa)	85.05 <sup>GGA</sup> 91.69 <sup>LDA</sup>	82.14 <sup>a</sup> 77 <sup>b</sup> 103 <sup>c</sup>	87 <sup>f</sup> 84.1 <sup>h</sup>
B'	4.24 <sup>GGA</sup> 4.18 <sup>LDA</sup>	3.68 <sup>a</sup>	4.92 <sup>h</sup>
P <sub>t</sub> (Fm-3m- Pnma)	8.35 <sup>GGA</sup> 5.45 <sup>LDA</sup>	8 <sup>b</sup> 6 <sup>b</sup> 9.1 <sup>c</sup>	9.5 <sup>f</sup>

Structure <b>Type cotunnite(Pnma)</b>	nos calculs	Théoriques	Expérimentaux
a <sub>0</sub> (Å°)	6.083 <sup>GGA</sup> 5.907 <sup>LDA</sup>	6.027 <sup>b(GGA)</sup> 5.778 <sup>b(LDA)</sup> 5.503 <sup>c</sup>	6.018 <sup>d</sup> 5.63 <sup>f</sup>
b <sub>0</sub> (Å°)	3.680 <sup>GGA</sup> 3.548 <sup>LDA</sup>	3.668 <sup>b(GGA)</sup> 3.483 <sup>b(LDA)</sup> 3.411 <sup>c</sup>	3.614 <sup>d</sup> 3.49 <sup>f</sup>
c <sub>0</sub> (Å°)	7.158 <sup>GGA</sup> 6.987 <sup>LDA</sup>	7.041 <sup>b(GGA)</sup> 6.849 <sup>b(LDA)</sup> 6.989 <sup>c</sup>	7.023 <sup>d</sup> 7.15 <sup>f</sup>
B <sub>0</sub> (GPa)	74.954 <sup>GGA</sup> 96.083 <sup>LDA</sup>	75 <sup>b(GGA)</sup> 105 <sup>b(LDA)</sup> 153.8 <sup>c</sup>	
B'	4.36 <sup>GGA</sup> 4.44 <sup>LDA</sup>		
ΔV/V <sub>0</sub>	7.2 % <sup>GGA</sup> 8.3% <sup>LDA</sup>	7.1 % <sup>b(GGA)</sup> 8.2% <sup>b(LDA)</sup> 7% <sup>c</sup>	11% <sup>f</sup>

a [9]

b [10]

c [11]

d [24]

e [25]

f [26]

g [27]

h [28]

Tableau (IV-2) : Paramètres fondamentaux à P=0GPa des deux phases du BaF<sub>2</sub>

Structure Type fluorite(Fm-3m)	nos calculs	Théoriques	Expérimentaux
a <sub>0</sub> (Å°)	6.193 <sup>GGA</sup> 6.03 <sup>LDA</sup>	6.233 <sup>a</sup> 6.261 <sup>b(GGA)</sup> 6.095 <sup>b(LDA)</sup> 6.086 <sup>c</sup> 6.32 <sup>i</sup>	6.20 <sup>d</sup> 6.184 <sup>h</sup>
B <sub>0</sub> (GPa)	59.04 <sup>GGA</sup> 69.278 <sup>LDA</sup>	56.4 <sup>a</sup> 79.64 <sup>c</sup> 50 <sup>e</sup> 58.5 <sup>i</sup>	57 <sup>d</sup> 58.38 <sup>f</sup>
B'	4.62 <sup>GGA</sup> 4.97 <sup>LDA</sup>	3.38 <sup>a</sup> 4.91 <sup>i</sup>	4.00 <sup>d</sup>
P <sub>T</sub> (Fm-3m- Pnam)	3.72 <sup>GGA</sup> 1.47 <sup>LDA</sup>	2.84 <sup>c</sup> 5.1 <sup>i</sup> 3 <sup>e</sup>	3 <sup>d</sup> 2.68 <sup>g</sup>

Structure Type cotunnite(Pnam)	nos calculs	Théoriques	Expérimentaux
a <sub>0</sub> (Å°)	6.738 <sup>GGA</sup> 6.497 <sup>LDA</sup>	6.244 <sup>c</sup> 6.871 <sup>i</sup>	6.159 <sup>d</sup>
b <sub>0</sub> (Å°)	7.924 <sup>GGA</sup> 7.739 <sup>LDA</sup>	7.9 <sup>c</sup> 8.07 <sup>i</sup>	7.853 <sup>d</sup>
c <sub>0</sub> (Å°)	4.062 <sup>GGA</sup> 3.92 <sup>LDA</sup>	4. <sup>c</sup> 4.18 <sup>i</sup>	3.979 <sup>d</sup>
B <sub>0</sub> (GPa)	54.20 <sup>GGA</sup> 74.241 <sup>LDA</sup>	91.39 <sup>c</sup> 70 <sup>e</sup> 98 <sup>i</sup>	79±10 <sup>d</sup>
B'	3.89 <sup>GGA</sup> 3.85 <sup>LDA</sup>		4 <sup>d</sup>
ΔV/V <sub>0</sub>	8.7 % <sup>GGA</sup> 9.9% <sup>LDA</sup>	9.28% <sup>c</sup>	8.5% <sup>d</sup>

a [9]

b [12]

c [13]

d [57]

e [14]

f [28]

g [29]

h [30]

i [2]

**Pour le  $\text{CaF}_2$** , la pression de transition  $P_t=8.35\text{GPa}$  obtenue dans le cadre de l'approximation GGA est très comparable à celle obtenue expérimentalement par L.Gerward, J.Satun Olsenand [26], qui ont trouvés une transition de phase de type C1 (Fm-3m) vers C23 (Pnma) vers une pression  $P_t$  égale à  $9.5\text{GPa}$  avec une erreur de l'ordre de 12%. D'autres résultats ont été aussi signalés pour le même type de transition qui étaient autour de nos résultats de  $8\text{ GPa}$  et  $10\text{ GPa}$  mentionnés dans [10].

Par ailleurs d'autres travaux théoriques ont trouvés des résultats très similaires. Par exemple Xiang Wu, Shan Qin, and Ziyu Wu [10] utilisant la méthode (FPLAPW) implémentée dans le code wien2k, trouvent une transition de phase de C1 (Fm-3m) vers C23 (Pnma) à une pression  $P_t$  égale à  $8\text{GPa}$  en GGA et  $6\text{ GPa}$  en LDA. V.Kanchana, Vaitheeswaran, Rajagopalan [11] utilisant la méthode de TB-LMTO, trouvent la même transition de phase vers une pression  $P_t$  de l'ordre de  $9.1\text{ GPa}$ .

**Pour le  $\text{BaF}_2$** , la valeur de  $P_t=3.72\text{ GPa}$  obtenue en utilisant le GGA se rapproche de celles expérimentales données par M. Leger, J. Haines, A. Atouf, O. Schuete, S. Hull [57] ou G.A. Samara [29] pour le même type de transition et qui ont trouvés respectivement une pression  $P_t$  égale à  $3\text{GPa}$  et  $2.68\text{GPa}$  avec un écart de l'ordre de 22%.

Des résultats théoriques sont dans la même plage que ceux de nos résultats. Par exemple V.Kanchana, Vaitheeswaran, Rajagopalan [13] utilisant la méthode (TB-LMTO) trouvent une transition de phase de C1 (Fm-3m) vers C23 (Pnam) à une pression  $P_t$  égale à  $2.84\text{GPa}$  en LDA et de  $3\text{GPa}$  trouvé par A. P. Ayala utilisant la méthode de « shell-model », développée par Dick et Overhauser (simulation des interactions ioniques dans  $\text{BaF}_2$ ) [14]. H. Jiang, R. Pandey, C. Darrigan, M.Rérat trouvent une pression de transition  $P_t$  égale à  $5.1\text{ GPa}$  utilisant l'approximation (DFT-LCAO)-GGA [2]. Une phase hexagonale pour le  $\text{BaF}_2$  est aussi annoncée par des mesures expérimentales [57] et théoriques [14], [2] vers une pression de  $12\text{GPa}$ ,  $15\text{ GPa}$  et  $11.2\text{ GPa}$  respectivement.

Nous signalons que les valeurs de  $P_t$  obtenues par nos calculs pour les deux composés en utilisant l'approximation GGA sont nettement supérieures à celles obtenues en LDA. Ceci est propre à l'approximation LDA qui en réalité sous-estime le paramètre de maille (voir Tab IV-1 et IV-2).

### IV-2-2) Paramètres d'équilibre

Pour déterminer les paramètres fondamentaux à l'équilibre ( $P=0\text{GPa}$ ) à savoir le paramètre de maille  $a_0$  phase cubique ou le  $V_0$  phase orthorhombique, le module de compression  $B_0$  et sa première dérivée  $B'$ , on a procédé à un fit de la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille (voir fig.IV-1-b et 1-d) à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan ayant l'expression suivante :

$$E(V) = E(V_0) + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (\text{IV-1})$$

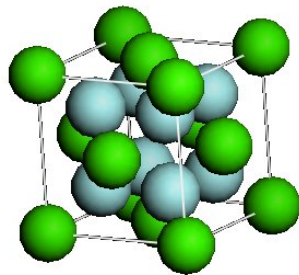
Qui vient de la relation de Murnaghan [58]

$$P(V) = -\frac{dE}{dV} = \frac{B_0}{B'_0} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (\text{IV-2})$$

$$B = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right) = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{et} \quad B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{IV-3})$$

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

La phase C1 de type fluorite (Fm-3m) est une phase cubique à trois atomes (une molécule  $\text{CaF}_2$ ) par maille élémentaire, de groupe de symétrie spatiale numéro 225.



Maille conventionnelle de la structure fluorite



Ca ou Ba



F

La phase C23 de type cotunnite (Pnma, Pnam) est une phase orthorhombique à douze atomes par maille primitive (quatre molécules  $\text{CaF}_2$ ), de groupe de symétrie spatiale numéro 62 qui



possède six noms équivalents dépendants de repères choisis (voir livre « Theo Hahn. INTERNATIONAL TABLES FOR CRYSTALLOGRAPHY *Volume A* SPACE -GROUP SYMMETRY Fifth Edition 2002 »).

Repère a b c → **P n m a**

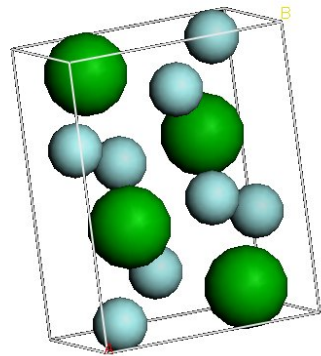
Repère b a -c → P m n b

Repère c a b → P b n m

Repère -c b a → P c m n

Repère b c a → P m c n

Repère a -c b → **P n a m**



Maille conventionnelle de la structure cotunnite



Ca ou Ba



F

### Phase C1 (Fm-3m) :

D'après les tableaux (IV-1et IV-2) reportant les valeurs calculées des paramètres fondamentaux du  $\text{CaF}_2$  et  $\text{BaF}_2$ , on trouve que les valeurs du paramètre du réseau ( $a_0$ ) calculées en utilisant la LDA sont en général en bonne concordance avec les valeurs expérimentales avec une légère sous-estimation de l'ordre de 0.6% par rapport à celles des références [24-27] pour le composé  $\text{CaF}_2$  et de l'ordre de 3% par rapport à celles données dans [30, 57] pour le composé  $\text{BaF}_2$ . Par comparaison aux résultats théoriques, cette valeur de ( $a_0$ ) fluctue entre une erreur relative de l'ordre  $\pm 2\%$  comparée à celles du [9-11] pour le  $\text{CaF}_2$  et pas plus de 3% inférieure aux résultats de [9, 12, 13, 2] pour le composé  $\text{BaF}_2$ . En utilisant la GGA, la valeur de  $a_0$  est en très bon accord avec les valeurs expérimentales du [30, 57] pour le  $\text{BaF}_2$  et surestimée dans le cas du  $\text{CaF}_2$  à un pourcentage de 2% comparée à celles de [24-27].

Concernant le module de compression  $B_0$ , les résultats de nos calculs obtenus par la GGA qui sont inférieures à ceux déduits par la LDA pour les deux systèmes, sont très proche à ceux cités dans les références [26, 57, 28].

### **Phase C23 (Pnma-Pnam) :**

Les résultats obtenus pour les paramètres fondamentaux ( $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$ ) en GGA sont supérieures à ceux obtenus par la LDA.

#### **En GGA :**

Pour le  $\text{CaF}_2$  notre résultat est comparable à celui expérimental cité dans [24] avec un écart de 2% mais il diverge de celui de [26] avec un désaccord de l'ordre de 8%. Il est de l'ordre de 1% par comparaison au résultat théorique mentionné dans la référence [10].

Pour le  $\text{BaF}_2$ , les valeurs des paramètres du réseau obtenues présentent une erreur maximale estimée à 9% (cas de  $a_0$ ) par rapport aux valeurs expérimentales données dans [57] et ils sont intermédiaires par rapport aux valeurs théoriques citées dans les références [13] et [2].

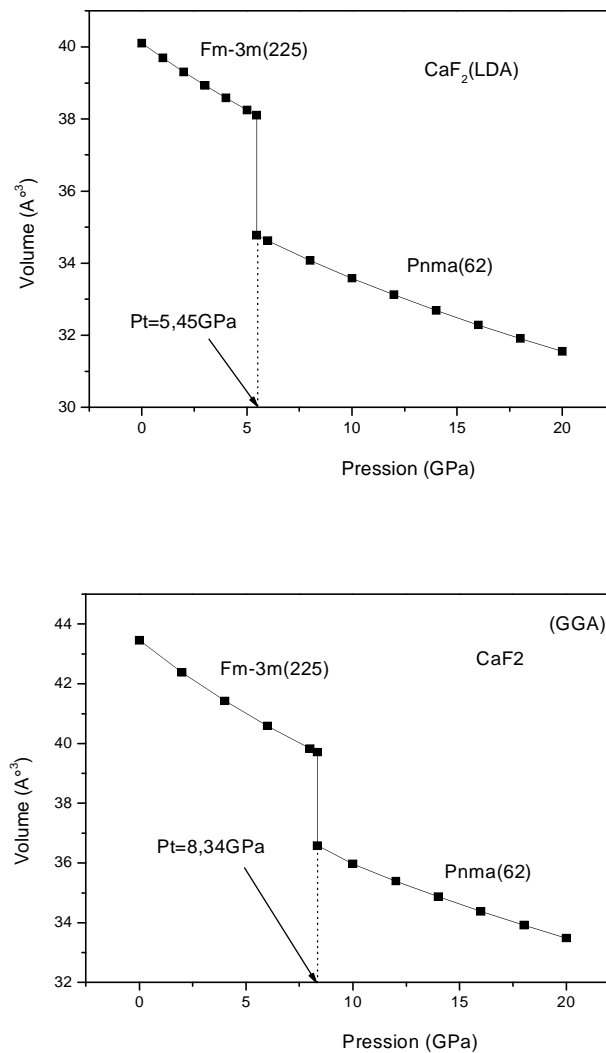
#### **En LDA :**

Pour les composés nos valeurs sont en général sous-estimées par rapport aux résultats expérimentaux. Pour le  $\text{CaF}_2$  le désaccord est de l'ordre de 0.5% à 2% par rapport aux valeurs de [24] et de 1.7% par rapport à [57] pour le  $\text{BaF}_2$ . Par comparaison aux données théoriques disponibles nos valeurs sont en général en surestimation pour le  $\text{CaF}_2$  et en sous-estimation pour le  $\text{BaF}_2$ . Cela est du peut être à la méthode de calcul utilisée.

Pour le module de compression  $B_0$ , les résultats de nos calculs obtenus en GGA sont inférieurs à ceux donnés par la LDA. Pour le composé  $\text{CaF}_2$  est en absence des données expérimentales disponibles, les valeurs de  $B_0$  obtenues par la GGA sont très similaires à celles de [10] mais en même temps sont en net écart par rapport à celles de [11] estimé à 51% . Pour le cas du système  $\text{BaF}_2$ , les résultats obtenus en LDA sont mieux proches de ceux de l'expérience que ceux donnés par la GGA avec un désaccord de 7% par rapport à [57] et une erreur de 17%, 5% et de 25% par rapport aux valeurs théoriques de [13], [14] et [2] respectivement. Pour les premières dérivées du module de compression  $B'$  du  $\text{BaF}_2$  les valeurs obtenues sont estimées au maximum à 4% plus inférieures que la valeur expérimentale [57]. Mais pour le  $\text{CaF}_2$ , il n'y a pas de valeurs expérimentales dans cette phase à nos connaissances.

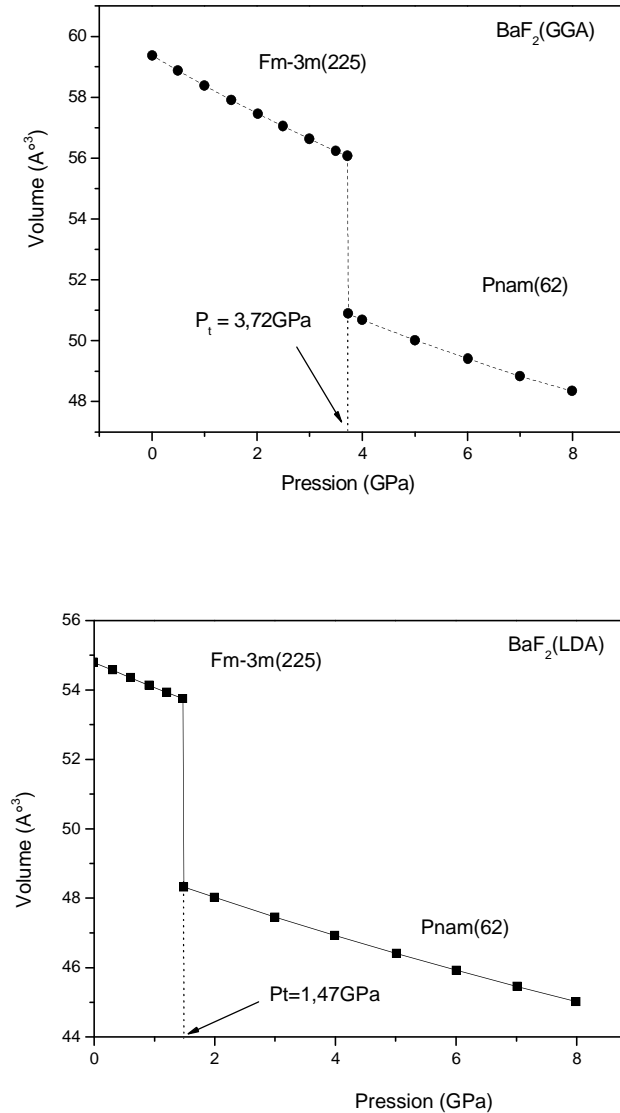
Nous faisons ici la remarque que dans cette phase les positions atomiques des deux composés ont subi certains ajustements qui sont situées entre 4%.et 6%.

Lors de la transition de phase de C1 vers C23 et au point de transition de phase  $P_t$  les deux composés  $BaF_2$  et  $CaF_2$  ont subi des changements de volume  $\frac{\Delta V}{V_0}$  ( $V_0$ ; volume à l'équilibre,  $\Delta V = V_{C_1}(P_t) - V_{C_{23}}(P_t)$ ) voir les figures (IV-3 et IV-4) (pour illustration). Ce changement est du 2<sup>ème</sup> ordre. En effet, pour le  $CaF_2$  ce changement de volume est estimé de l'ordre 7.2 % en GGA qui est très similaire au résultat de Xing Wu [10] de 7.1%. En LDA il est estimé à 8.3% , qui se compare bien avec les résultats de [10] à 8.2% et légèrement inférieur à celui de [11] qui ont trouvé un changement de 7%. Des résultats expérimentaux de  $\frac{\Delta V}{V_0}$  ont été aussi signalés variant entre 6.3% et 8% dans [10] et 11% dans [26].



**Figure (IV-3) :** Variation du volume en fonction de la pression du  $CaF_2$

Pour le composé  $\text{BaF}_2$ , le  $\frac{\Delta V}{V_0}$  est évalué à 8.7 % en GGA, et de 9.9% en LDA. Ces résultats sont très semblables à ceux donnés par V Kanchana [13] de 9.28% en LDA, et très proches de la valeur expérimentale citée par J. M. Leger, J. Haines, qui est de 8.5% [57].



**Figure (IV-4) :** Variation du volume en fonction de la pression du  $\text{BaF}_2$

### IV-3) Propriétés élastiques

#### IV-3 -1) Constantes élastiques à pression nulle

##### A) Phase Fm-3m(225)

Aux conditions normales de pression nulle ( $P=0$  GPa), la phase Fm-3m(225) est plus stable et donc c'est la phase la plus étudiée par rapport aux autres éventuelles phases. Les valeurs calculées à  $P=0$  GPa des constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ) ainsi que celles du module de compression  $B$  sont reportées dans le tableau (IV-3) et le tableau (IV-4) respectivement pour le  $\text{CaF}_2$  et  $\text{BaF}_2$ , en comparaison avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

**Tableau (IV-3):** Constantes élastiques  $C_{ij}$  et module de compression  $B$  du  $\text{CaF}_2$  dans la phase Fm-3m(225) à  $P=0$  GPa

	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	$B_0$ (GPa)
Nos cal (GGA)	146.48	38.85	32.46	74.72
Nos cal (LDA)	170.19	56.70	41.53	94.53
Théoriques	172.3 (HF) <sup>a</sup>	38.3(HF) <sup>a</sup>	36.4 (41.7) (HF) <sup>a</sup>	83.3 (HF) <sup>a</sup>
	163.8(B3LYP) <sup>a</sup>	40.3(B3LYP) <sup>a</sup>	35.6 (38.9) (B3LYP) <sup>a</sup>	81.6 (B3LYP) <sup>a</sup>
	158.5 (PW91) <sup>a</sup>	39.7 (PW91) <sup>a</sup>	35.1 (37.1) (PW91) <sup>a</sup>	79.5 (PW91) <sup>a</sup>
	190.3 (LDA) <sup>a</sup>	61.2(LDA) <sup>a</sup>	49.2 (55.5) (LDA) <sup>a</sup>	103.5(LDA) <sup>a</sup>
	183(LDA) <sup>b</sup>	61(LDA) <sup>b</sup>	34(LDA) <sup>b</sup>	101.67(LDA) <sup>b</sup>
	162.8(PW91) <sup>c</sup>	45.6(PW91) <sup>c</sup>	31.7(PW91) <sup>c</sup>	79(PW91) <sup>c</sup>
	146.13 (GGA) <sup>d</sup>	50.17(GGA) <sup>d</sup>	43.18(GGA) <sup>d</sup>	82.14(GGA) <sup>d</sup>
	172.2 (HF) <sup>e</sup>	38.6 (HF) <sup>e</sup>	44.0 (HF) <sup>e</sup>	82.6 (HF) <sup>e</sup>
Expérimentaux	164.2 <sup>f</sup>	43.98 <sup>f</sup>	33.70 <sup>f</sup>	84.1 <sup>f</sup>
	164 <sup>g</sup>	53 <sup>g</sup>	33.70 <sup>g</sup>	–
	164.94 <sup>h</sup>	44.62 <sup>h</sup>	33.80 <sup>h</sup>	82.54 <sup>h</sup>
	165.5 (9) <sup>i</sup>	44.4 (5) <sup>i</sup>	34.2 (3) <sup>i</sup>	84.5 (5) <sup>i</sup>
	165.5 ± 2.5 <sup>j</sup>	38.9 ± 0.7 <sup>j</sup>	33.5 ± 2.0 <sup>j</sup>	81.10 ± 1.30 <sup>j</sup>

<sup>a</sup> [15], <sup>b</sup> [16], <sup>c</sup> [17], <sup>d</sup> [9], <sup>e</sup> [18], <sup>f</sup> [28], <sup>g</sup> [31], <sup>h</sup> [32], <sup>i</sup> [33], <sup>j</sup> [34]

**Tableau (IV-4):** Constantes élastiques  $C_{ij}$  et module de compression B du BaF<sub>2</sub> dans la phase Fm-3m (225) à P=0 GPa

	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	$B_0$ (GPa)
Nos cal (GGA)	89.94	38.84	14.43	55.88
Nos cal (LDA)	107.35	55.02	33.69	72.46
Théoriques	93.6(HF) <sup>a</sup>	36.5(HF) <sup>a</sup>	25.5 (33.6)(HF) <sup>a</sup>	56.1(HF) <sup>a</sup>
	93.0(B3LYP) <sup>a</sup>	38.1(B3LYP) <sup>a</sup>	22.57 (32.6) (B3LYP) <sup>a</sup>	57.2(B3LYP) <sup>a</sup>
	92.6(PW91) <sup>a</sup>	40.2(PW91) <sup>a</sup>	21.78 (32.4) (PW91) <sup>a</sup>	57.3(PW91) <sup>a</sup>
	106.1(LDA) <sup>a</sup>	53.9(LDA) <sup>a</sup>	20.14 (45.8) (LDA) <sup>a</sup>	74.4(LDA) <sup>a</sup>
	110.33 (LDA) <sup>b</sup>	54.33(LDA) <sup>b</sup>	27.4(LDA) <sup>b</sup>	73(LDA) <sup>b</sup>
	90.14(GGA) <sup>c</sup>	39.53(GGA) <sup>c</sup>	25.02(GGA) <sup>c</sup>	56.4(GGA) <sup>c</sup>
	109.2 <sup>d</sup>	39.8 <sup>d</sup>	23.2 <sup>d</sup>	-
Expérimentaux	91.99 <sup>e</sup>	41.57 <sup>e</sup>	25.68 <sup>e</sup>	58.38 <sup>e</sup>
	91.7 ± 1.4 <sup>f</sup>	39.5 ± 0.6 <sup>f</sup>	25.1 ± 0.4 <sup>f</sup>	56.9 ± 0.9 <sup>f</sup>
	89.15 <sup>g</sup>	40.02 <sup>g</sup>	25.35 <sup>g</sup>	-
	92.44 <sup>h</sup>	42.12 <sup>h</sup>	25.36 <sup>h</sup>	58.89 <sup>h</sup>

a [15]

b [16]

c [9]

d [19]

e [28]

f [34]

g [35]

h [36]

On remarque ici que les valeurs obtenues en LDA sont supérieures à celles déduites par la GGA. Cela revient du fait que le LDA sous-estime les paramètres du réseau (voir partie structurale : § IV-2).

#### **En GGA**

Les résultats de nos calculs de  $C_{ij}$  sont en général inférieurs à ceux expérimentaux. Pour le  $\text{CaF}_2$  on a trouvé un écart fluctuant entre 10.5% [31] et 11.5 % [34] pour le  $C_{11}$ , entre 0.14% [34] et 27 % [31] pour le  $C_{12}$  et entre 3% [34] et 5.2 % [32] pour le  $C_{44}$ .

Pour le  $\text{BaF}_2$ , le  $C_{11}$  est intermédiaire entre les valeurs expérimentales disponibles. Par contre le  $C_{12}$  sa valeur est inférieure de 1.5% par rapport à [34] et de 7.8 % par rapport à [36], de même, le  $C_{44}$  est en sous estimation de 42% comparé à [34] et 44 % à celui de [28].

Comparés aux résultats théoriques disponibles, nos valeurs sont en général intermédiaires. On constate que les valeurs obtenues notamment pour les constantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $B$  se rapprochent bien avec ceux cités [9] avec une erreur de l'ordre de 1% pour le cas du  $\text{BaF}_2$  et avec une erreur maximum de 7% pour le cas du  $\text{CaF}_2$  comparés aux résultats donnés dans [15]. Par contre le reste des résultats théoriques sont à des pourcentages différents (supérieurs ou inférieurs) par rapport à nos résultats et cela est dû certainement aux méthodes de calcul utilisées.

#### **En LDA**

Nos valeurs de ( $C_{ij}$  et  $B$ ) obtenues en LDA sont supérieures aux valeurs expérimentales que se soit pour le  $\text{BaF}_2$  ou  $\text{CaF}_2$ . Cette surestimation est à près de l'ordre de 20 % maximum pour  $C_{11}$  par rapport à [35], de l'ordre de 39 % maximum pour  $C_{12}$  par rapport à [34], et de l'ordre de 34 % maximum pour  $C_{44}$  par rapport à [34] pour le cas du  $\text{BaF}_2$  et pour le cas du  $\text{CaF}_2$  une surestimation près de l'ordre de 4 % maximum pour  $C_{11}$  par rapport à [31], de l'ordre de 46% maximum pour  $C_{12}$  par rapport à [34], et de l'ordre de 24 % maximum pour  $C_{44}$  par rapport à [34]. Quand à la comparaison avec les résultats théoriques là aussi on observe des fluctuations avec les résultats de nos calculs avec un désaccord qui peut être estimé pour le  $C_{11}$  à 2.7 % inférieur à [16] et 67% supérieur à [15] pour  $C_{44}$  au cas de  $\text{BaF}_2$ . Pour le  $\text{CaF}_2$  l'écart est estimé pour le  $C_{44}$  à 16 % inférieur à [15] trouvé en LDA, et 48% supérieur à [15] trouvé en HF pour  $C_{12}$ .

## B) Phase Pnma(62)

Dans cette phase les constantes élastiques à  $P=0$  GPa ne sont pas calculées puisque cette phase n'est pas stable à cette pression. Mais des valeurs du module de compression  $B_0$  ont été déduites de l'optimisation géométrique. Pour le  $\text{CaF}_2$ , on a trouvé  $B_0=75$  GPa en GGA et  $B_0=96$  GPa en LDA qui sont en bon accord avec ceux théoriques de Xiang Wu, Shan Qin, and Ziyu Wu [10] utilisant la méthode (FPLAPW)  $B_0=75$  GPa en GGA et 105 GPa en LDA et inférieur à celui de V,Kanchana, Vaitheeswaran, Rajagopalan [11] utilisant la méthode de TB-LMTO où  $B_0=105.38$  GPa.

Pour le  $\text{BaF}_2$  le  $B_0$  obtenu en GGA est de 54.2 GPa en GGA et  $B_0=74$  GPa en LDA, Ce dernier résultat est en bon accord avec celui de , Leger, J, Haines, A, Atouf, O, Schuete, S, Hull [57] de  $B_0=79\pm 10$  et celui théorique de A P Ayala [14] utilisant la méthode simulation des interactions ioniques dans  $\text{BaF}_2$  et d'autres résultats théoriques[13,2].

### IV-3-2) Constantes élastiques à pression non nulle

Dans le but d'éclaircir l'effet de la pression sur les propriétés mécaniques des deux matériaux, nous avons étudié l'évolution en fonction de la pression de leurs constantes élastiques  $C_{ij}$ , module de compression  $B$  ainsi que tous les autres coefficients liés à l'élasticité des matériaux à savoir : module de Young ( $E$ ), coefficients de Lamé ( $\lambda$ ) et ( $\mu$ ) et Poisson ( $\nu$ ) dans les différentes gamme de pression correspondantes aux différentes phase structurales : Phase **Fm-3m(225)** et la phase de **Pnma(62)**.

#### Phase Fm-3m(225)

##### A) $\text{CaF}_2$

Pour cette phase les résultats du calcul des  $C_{ij}$  ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ ) ainsi ceux de module  $B$  en fonction de la pression sont illustrés par la figure (IV-5-a) cas de GGA et par la figure (IV-5-b) cas de LDA.

A partir de ces figures, on voit que ces constantes suivent en général une variation linéaire en fonction de la pression ( $0 < P < 8$  GPa). D'après cette variation, on observe bien que la constante élastique  $C_{11}$ , est fortement sensible à la pression. Le  $C_{11}$  a subit une augmentation par rapport à sa valeur à ( $P = 0$  GPa) de 28% en GGA et de 15% en LDA. Puis le  $C_{12}$  avec une variation estimée à 84% en GGA et de 37% en LDA. Le  $C_{44}$  est très peu sensible à l'effet de la pression et reste presque constant dans toute la gamme de pression d'étude pour les deux approximations. On constate ici que le pourcentage de variation en GGA est presque le double à celui en LDA et que la pression de transition  $P_t(\text{GGA})$  est aussi presque le double de  $P_t(\text{LDA})$ .



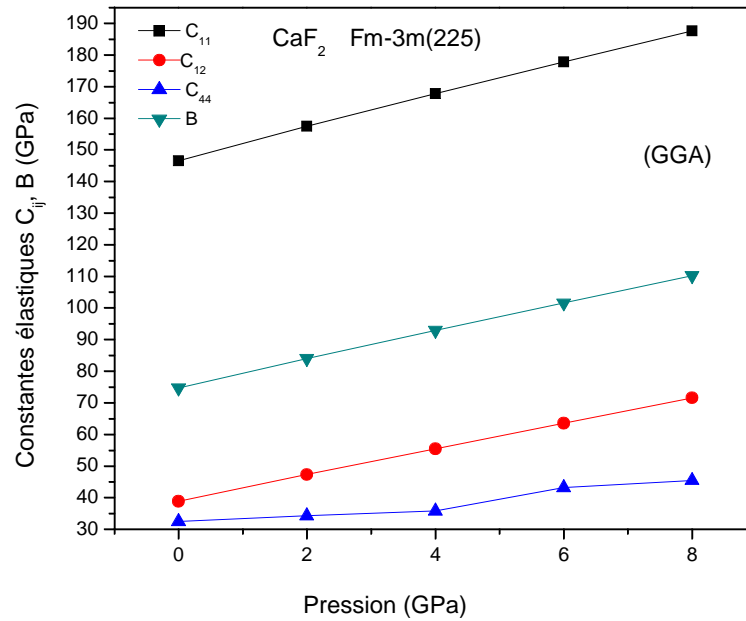


Figure (IV-5-a)

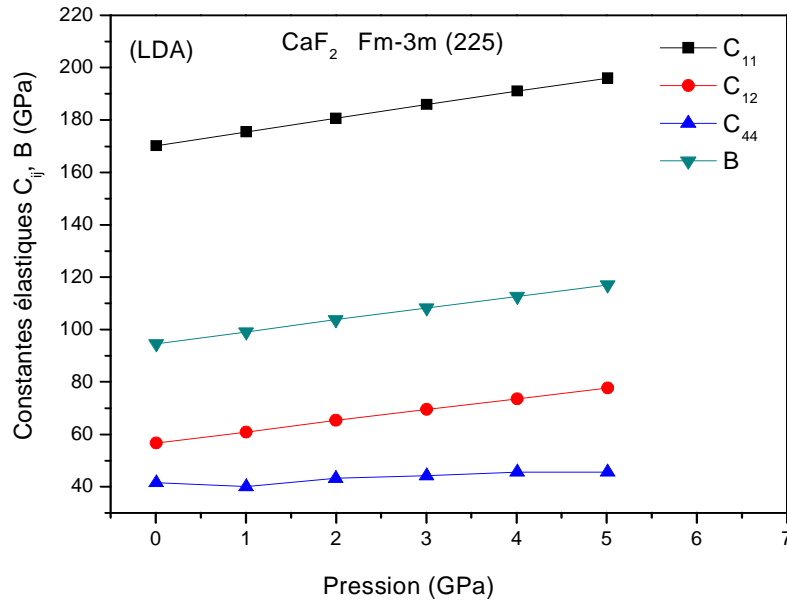


Figure (IV-5-b)

**Figure (IV-5) :** Variation des constantes élastiques ( $C_{ij}$ ) et  $B$  du  $\text{CaF}_2$  en fonction de la pression phase  $\text{Fm-3m}(225)$  : a) en GGA et b) en LDA

Les résultats du fit linéaire de  $C_{ij}$  et de  $B$  obtenus pour les deux approximations par rapport à la pression sont reportés dans le tableau (IV-5 a) et les coefficients dérivés sont dressés dans le tableau (IV-5 b).

**Tableau (IV-5 a) :** Fit linéaire de constantes élastiques  $C_{ij}$  et du module de compression  $B$  du  $\text{CaF}_2$

En GGA	En LDA
$C_{11}$ (GPa) = 5.13 P + 146.91	$C_{11}$ (GPa) = 5.16P + 170.24
$C_{12}$ (GPa) = 4.08 P + 39.01	$C_{12}$ (GPa) = 4.18P + 56.79
$C_{44}$ (GPa) = 1.74 P + 31.24	$C_{44}$ (GPa) = 1.08P + 40.63
$B$ (GPa) = 4.43 P + 74.97	$B$ (GPa) = 4.51 P + 94.61

**Tableau (IV-5 b) :** Coefficients de pression ( $\frac{\partial C_{ij}}{\partial P}$ ) et ( $\frac{\partial B}{\partial P}$ ) des différents constantes élastiques du

$\text{CaF}_2$

phase Fm-3m(225)	
En GGA	En LDA
$\frac{\partial C_{11}}{\partial P} = 5.13 \pm 0.07$	$\frac{\partial C_{11}}{\partial P} = 5.16 \pm 0.03$
$\frac{\partial C_{12}}{\partial P} = 4.08 \pm 0.02$	$\frac{\partial C_{12}}{\partial P} = 4.18 \pm 0.04$
$\frac{\partial C_{44}}{\partial P} = 1.74 \pm 0.28$	$\frac{\partial C_{44}}{\partial P} = 1.08 \pm 0.26$
$\frac{\partial B}{\partial P} = 4.43 \pm 0.04$	$\frac{\partial B}{\partial P} = 4.51 \pm 0.03$

D'après ces résultats on voit que les ( $\frac{\partial C_{ij}}{\partial P}$ ) et ( $\frac{\partial B}{\partial P}$ ) sont presque égales pour les deux approximations utilisées sauf ( $\frac{\partial C_{44}}{\partial P}$ ). Pour les coefficients de Poisson ( $\nu$ ), Lamé ( $\lambda$  et  $\mu$ ) et le module de Young ( $E$ )

obtenus par les formules (cas isotrope) :  $\lambda = C_{12}$ ,  $\mu = C_{44}$ ,  $\nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}$ ,  $E = \frac{(3\lambda + 2\mu)\mu}{\lambda + \mu}$ ,

leurs variations en fonction de la pression sont illustrées par les figures (IV-6 a et b).

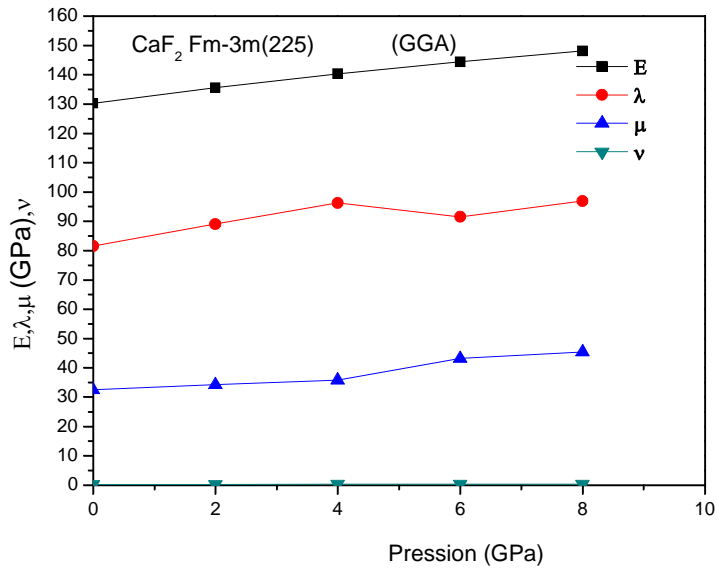


Figure (IV-6-a)

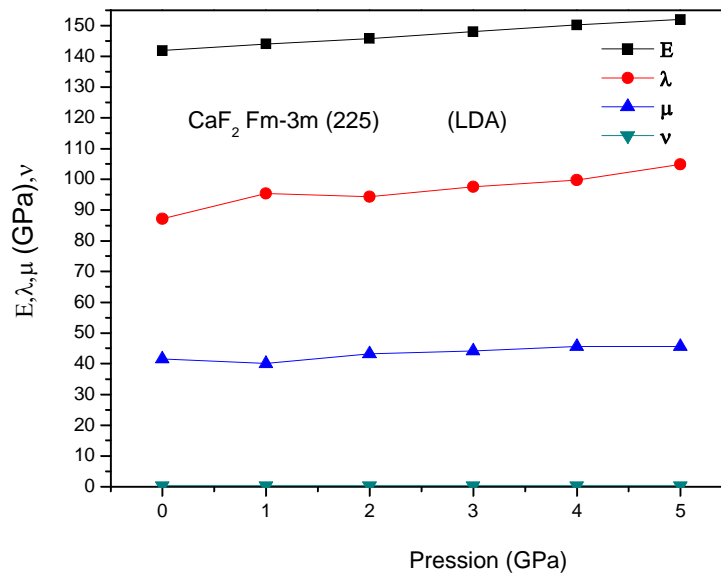


Figure (IV-6-b)

**Figure (IV-6)** : Variation du Module de Young ( $E$ ), coefficients de Lamé ( $\lambda$  et  $\mu$ ) et de Poisson ( $\nu$ ) de  $\text{CaF}_2$  en fonction de la pression phase  $\text{Fm-3m}$ : a) En GGA , b) En LDA

A partir de ces figures, et pour les deux approximations, on remarque que  $E > \lambda > \mu > \nu$ . Le module de Young ( $E$ ) et le coefficient de lamé  $\lambda$  subissent une variation linéaire croissante de pente comparable de l'ordre de 2. Par ailleurs le coefficient de Lamé  $\mu$  exhibe une pente nettement faible. Tandis que le coefficient de poisson  $\nu$  garde la même valeur pendant la variation de la pression.

### **B) BaF<sub>2</sub>**

Pour ce composé dans cette phase, les résultats du calcul des  $C_{ij}$  ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ ) ainsi ceux de module B en fonction de la pression sont illustrés par la figure (IV-7-a) cas de GGA et par la figure (IV-7-b) cas de LDA.

A partir de ces figures, on voit aussi que les constantes  $C_{ij}$  et B pour le BaF<sub>2</sub> présentent en général un comportement linéaire en fonction de la pression. D'après cette variation, on observe bien que les constantes élastique  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et le B ont pratiquement la même pente qui est de l'ordre de 4.6 pour les deux approximations. Lors de la variation de pression, le  $C_{11}$  a subit une augmentation par rapport à sa valeur à (P=0 GPa) de l'ordre de 16% en GGA et de 4.6% en LDA, le  $C_{12}$  est environ de 40% en GGA et de 10% à peu près en LDA. Le  $C_{44}$  reste pratiquement insensible à l'effet de la pression. La même interprétation faite dans le cas de CaF<sub>2</sub> peut être donnée à la différence entre les pourcentages de variation en GGA et en LDA pour le BaF<sub>2</sub>.

Les résultats du fit linéaire de  $C_{ij}$  et de B ainsi que leurs coefficients dérivés par rapport à la pression sont reportés respectivement dans les tableaux (IV-6 a et b).

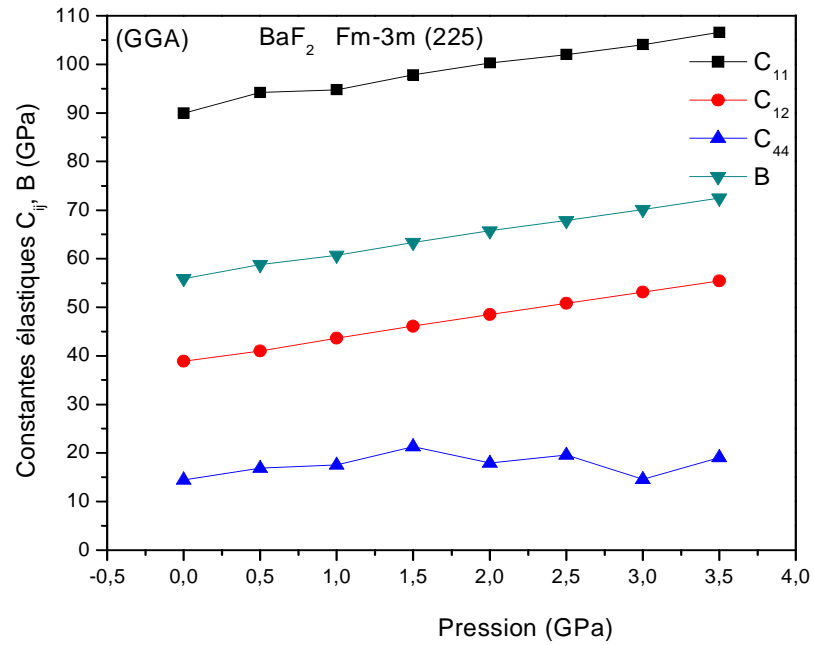


Figure (IV-7-a)

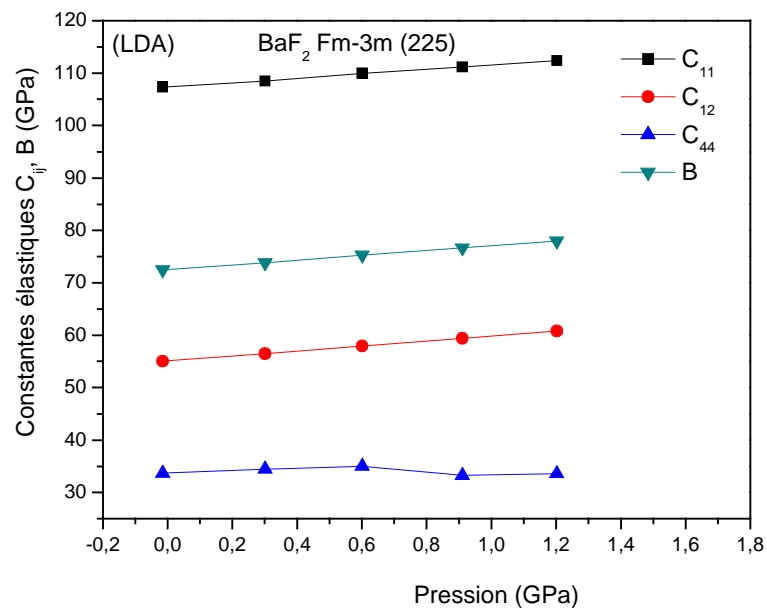


Figure (IV-7-b)

**Figure (IV-7) :** Variation des constantes élastiques  $C_{ij}$  et  $B$  du BaF<sub>2</sub> en fonction de la pression phase Fm-3m: a) en GGA et b) en LDA

**Tableau (IV-6 a) :** Fit linéaire de constantes élastiques  $C_{ij}$  et du module de compression  $B$  du  $\text{BaF}_2$ 

En GGA	En LDA
$C_{11} \text{ (GPa)} = 4.53P + 90.78$	$C_{11} \text{ (GPa)} = 4.18P + 107.36$
$C_{12} \text{ (GPa)} = 4.77 P + 38.81$	$C_{12} \text{ (GPa)} = 4.75P + 55.06$
$C_{44} \text{ (GPa)} = 0.56P + 16.64$	$C_{44} \text{ (GPa)} = -0.47P + 34.26$
$B \text{ (GPa)} = 4.69P + 56.14$	$B \text{ (GPa)} = 4.56P + 72.49$

**Tableau (IV-6 b) :** Coefficients de pression ( $\frac{\partial C_{ij}}{\partial P}$ ) et ( $\frac{\partial B}{\partial P}$ ) des différents constantes élastiques du  $\text{BaF}_2$ 

phase Fm-3m(225)	
En GGA	En LDA
$\frac{\partial C_{11}}{\partial P} = 4.53 \pm 0.21$	$\frac{\partial C_{11}}{\partial P} = 4.18 \pm 0.09$
$\frac{\partial C_{12}}{\partial P} = 4.77 \pm 0.04$	$\frac{\partial C_{12}}{\partial P} = 4.75 \pm 0.05$
$\frac{\partial C_{44}}{\partial P} = 0.56 \pm 0.75$	$\frac{\partial C_{44}}{\partial P} = -0.47 \pm 0.80$
$\frac{\partial B}{\partial P} = 4.69 \pm 0.06$	$\frac{\partial B}{\partial P} = 4.56 \pm 0.06$

Pour les coefficients de Poisson ( $\nu$ ), Lamé ( $\lambda$  et  $\mu$ ) et le module de Young ( $E$ ) leurs variations en fonction de la pression sont illustrées par les figures (IV-8 a et b).

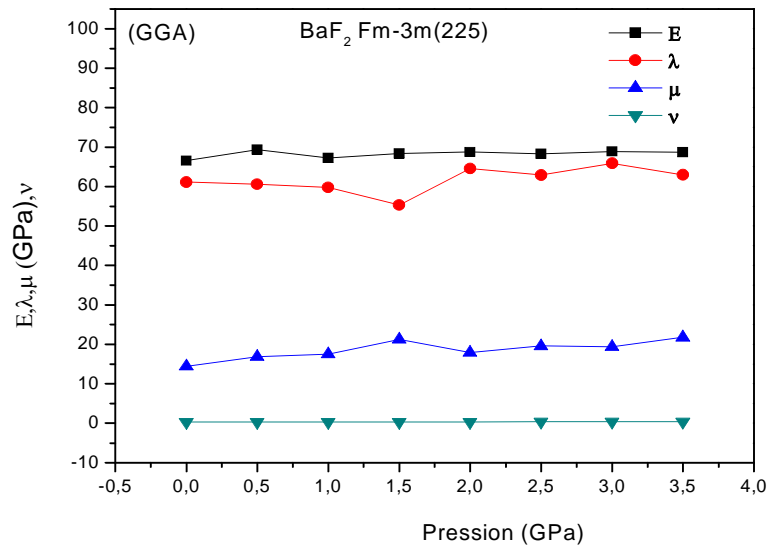


Figure (IV-8-a)

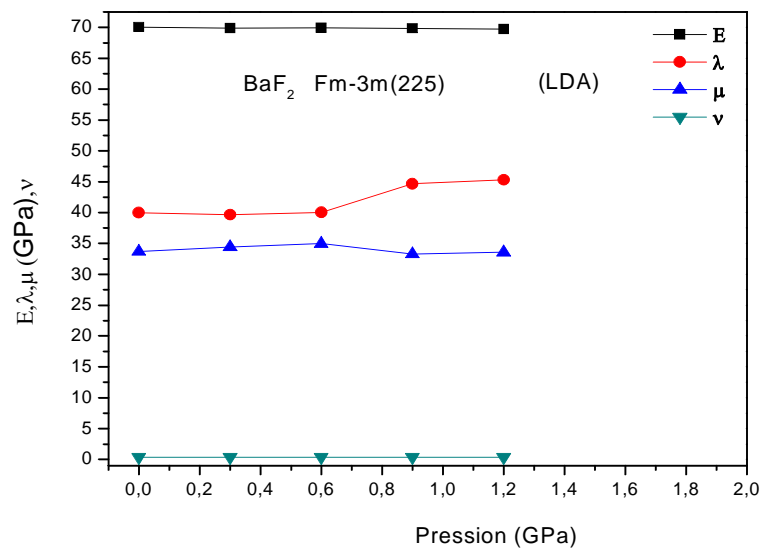


Figure (IV-8-b)

Figure (IV-8) : Variation du Module de Young (E), coefficients de Lamé ( $\lambda$  et  $\mu$ ) et Poisson ( $\nu$ ) du BaF<sub>2</sub> en fonction de la pression phase Fm-3m : a) En GGA , b) En LDA

A partir de ces figures, et pour les deux approximations, on remarque que  $E > \lambda > \mu > \nu$ . Pour cette phase où la gamme de pression est très étroite, on remarque que le module de Young (E) et celui de Lamé  $\lambda$  présentent des pentes  $\frac{\partial E}{\partial P}$  et  $\frac{\partial \lambda}{\partial P}$  très faibles pour les deux approximations et qui voisinent même zéro en LDA pour (E). Ceci est dû peut être à la finesse de la gamme de pression. Par ailleurs le coefficient de Lamé  $\mu$  et le coefficient de poisson  $\nu$  préservent toujours leurs caractéristiques de constances en fonction de la pression.

### Phase Pnma et Pnam (62)

Nous voulons bien signaler ici que pour cette phase le calcul des constantes élastiques était très couteux en temps vue la symétrie de la structure faible par rapport à celle cubique. Ceci se traduit par 9 constantes élastiques indépendantes  $C_{ij}$  ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{23}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{55}$ ,  $C_{66}$ ) à déterminer. Ce qui nécessite un matériel informatique très puissant dont on ne dispose pas actuellement sur place. Mais malgré cela, des efforts ont été fourni pour calculer les constantes élastiques dans cette phase en utilisant la GGA pour les deux composés. Les résultats du calcul des  $C_{ij}$ , du module B ainsi que les coefficients E,  $\lambda$ ,  $\mu$  et  $\nu$  sont représentées par les figures (IV-9 a et b). et figures (IV-10 a et b).

A partir des figures, (IV-9 a et b) on voit que ces constantes élastiques suivent en général un comportement linéaire en fonction de la pression. Les pentes  $\frac{\partial C_{ij}}{\partial P}$  sont différentes.

Pour le  $\text{CaF}_2$ , les composants  $C_{22}$  et  $C_{33}$  présentent des pentes plus fortes que celles des autres constantes, de l'ordre de 5. Par contre pour le  $\text{BaF}_2$ , on voit que  $C_{13}$ ,  $C_{22}$  et  $C_{33}$  qui possèdent la plus grande valeur de pente à peu près de 7. Les  $C_{55}$  et  $C_{66}$  leurs pentes sont les plus faibles n'excédant pas 1.7 dans le meilleur des cas. Tandis que les pentes des autres constantes sont intermédiaires entre les valeurs citées ci-dessus.

Les résultats du fit linéaire de  $C_{ij}$  ainsi que leurs coefficients dérivés par rapport à la pression sont reportés respectivement dans les tableaux (IV-7 a et b).

Les différentes composantes du module de Young (E), celles du coefficient de Poisson ( $\nu$ ) ainsi que les coefficients de Lamé ( $\lambda$  et  $\mu$ ) présentent une similitude entre les deux systèmes. ( voir figures (IV-10 a et b))



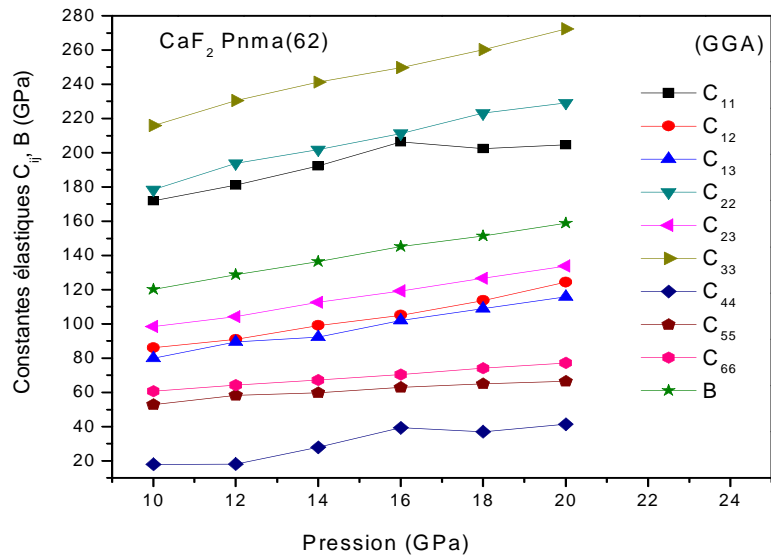


Figure (IV-9-a)

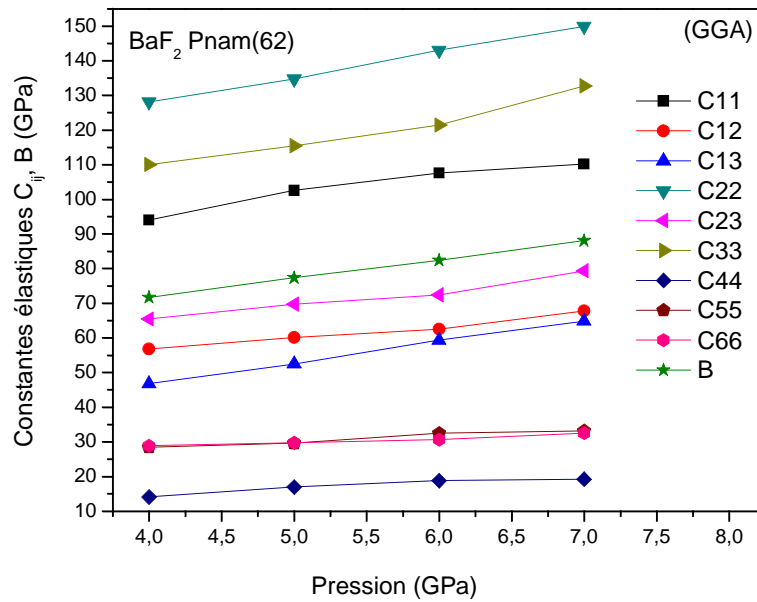


Figure (IV-9-b)

Figure (IV-9) : Variation des constantes élastiques C<sub>ij</sub> et B en fonction de la pression en utilisant la GGA phase orthorhombique a) pour le CaF<sub>2</sub> et b) pour le BaF<sub>2</sub>

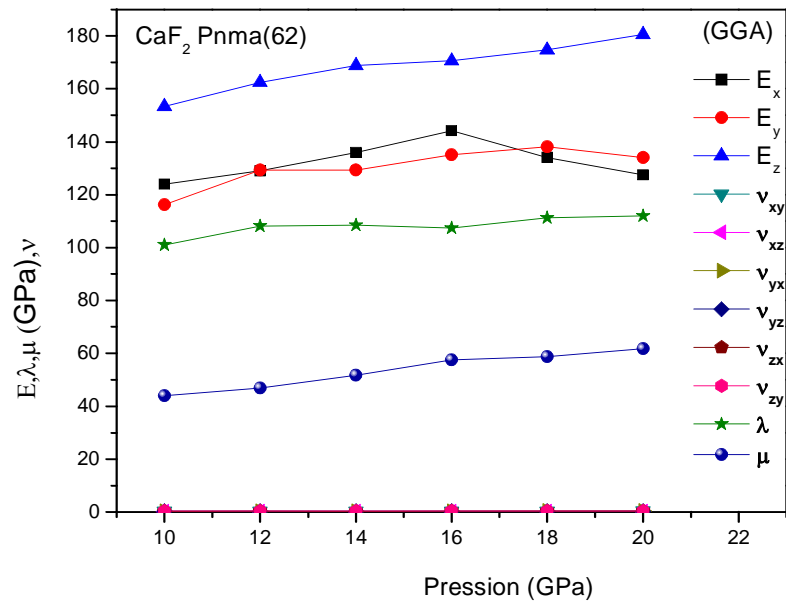


Figure (IV-10 a)

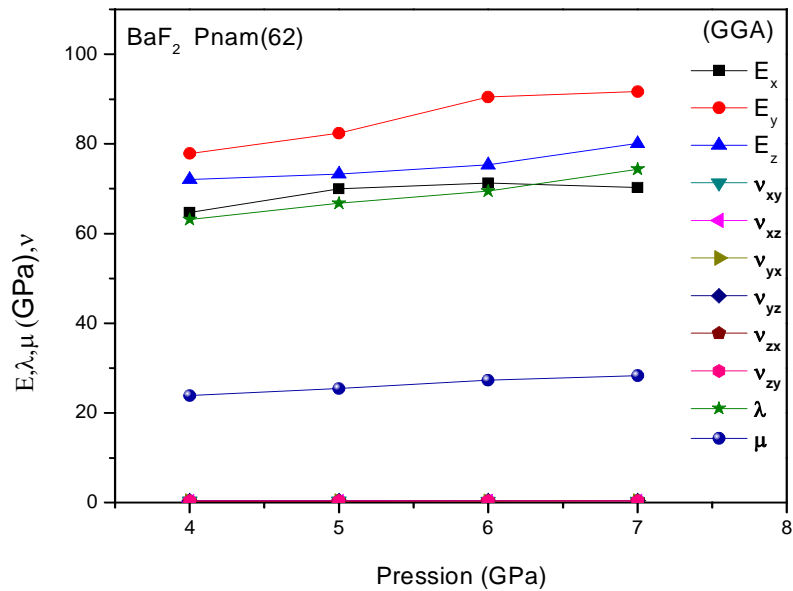


Figure (IV-10 b)

Figure (IV-10) : Variation du Module de Young (E), coefficients de Lamé ( $\lambda$  et  $\mu$ ) et Poisson ( $\nu$ ) en fonction de la pression phase orthorhombique : a) pour le CaF<sub>2</sub> et b) pour le BaF<sub>2</sub>

Nous faisons la remarque que dans cette phase (orthorhombique), il n'y a pas à notre connaissance des travaux théoriques et expérimentaux antérieurs notamment sur les propriétés élastique ce qui fait nos résultats peuvent servir comme prédiction pour les expérimentateurs.

**Tableau (IV-7 a) :** Fit linéaire de constantes élastiques  $C_{ij}$  et du module de compression B en GGA des deux systèmes  $\text{CaF}_2$  et  $\text{BaF}_2$

<b>CaF<sub>2</sub></b>	<b>BaF<sub>2</sub></b>
$C_{11}$ (GPa) = 3.45P + 141.42	$C_{11}$ (GPa) = 5.36P + 74.10
$C_{12}$ (GPa) = 3.81P + 46.13	$C_{12}$ (GPa) = 3.54P + 42.34
$C_{13}$ (GPa) = 3.53P + 45.18	$C_{13}$ (GPa) = 6.10P + 22.30
$C_{22}$ (GPa) = 5.02P + 130.99	$C_{22}$ (GPa) = 7.35P + 98.47
$C_{23}$ (GPa) = 3.58P + 62.21	$C_{23}$ (GPa) = 4.45P + 47.28
$C_{33}$ (GPa) = 5.44P + 163.40	$C_{33}$ (GPa) = 7.39P + 79.28
$C_{44}$ (GPa) = 2.65P - 9.48	$C_{44}$ (GPa) = 1.72P + 7.84
$C_{55}$ (GPa) = 1.30P + 41.44	$C_{55}$ (GPa) = 1.70P + 21.58
$C_{66}$ (GPa) = 1.65P + 44.19	$C_{66}$ (GPa) = 1.19P + 23.89
B (GPa) = 3.87P + 82.14	B (GPa) = 5.43P + 50.01

**Tableau (IV-7 b) :** Coefficients de pression ( $\frac{\partial C_{ij}}{\partial P}$ ) et ( $\frac{\partial B}{\partial P}$ ) des différents constantes élastiques en GGA des deux systèmes  $\text{CaF}_2$  et  $\text{BaF}_2$ .

<b>phase Pnma-Pnam(62) (GGA)</b>	
<b>CaF<sub>2</sub></b>	<b>BaF<sub>2</sub></b>
$\frac{\partial C_{11}}{\partial P} = 3.45 \pm 0.75$	$\frac{\partial C_{11}}{\partial P} = 5.36 \pm 0.94$
$\frac{\partial C_{12}}{\partial P} = 3.81 \pm 0.22$	$\frac{\partial C_{12}}{\partial P} = 3.54 \pm 0.40$
$\frac{\partial C_{13}}{\partial P} = 3.53 \pm 0.18$	$\frac{\partial C_{13}}{\partial P} = 6.10261 \pm 0.17$
$\frac{\partial C_{22}}{\partial P} = 5.02 \pm 0.29$	$\frac{\partial C_{22}}{\partial P} = 7.35 \pm 0.23$
$\frac{\partial C_{23}}{\partial P} = 3.58 \pm 0.07$	$\frac{\partial C_{23}}{\partial P} = 4.45 \pm 0.61$
$\frac{\partial C_{33}}{\partial P} = 5.44 \pm 0.20$	$\frac{\partial C_{33}}{\partial P} = 7.39 \pm 0.98$
$\frac{\partial C_{44}}{\partial P} = 2.65 \pm 0.49$	$\frac{\partial C_{44}}{\partial P} = 1.72 \pm 0.38$
$\frac{\partial C_{55}}{\partial P} = 1.30 \pm 0.13$	$\frac{\partial C_{55}}{\partial P} = 1.70 \pm 0.28$
$\frac{\partial C_{66}}{\partial P} = 1.65 \pm 0.02$	$\frac{\partial C_{66}}{\partial P} = 1.19 \pm 0.19$
$\frac{\partial B}{\partial P} = 3.87 \pm 0.09$	$\frac{\partial B}{\partial P} = 5.43 \pm 0.10$

### IV-3-3) Critères de stabilité

Les critères de stabilités utilisés ici sont de type mécanique. Elles nous permettent de vérifier la stabilité de la phase étudiée dans une gamme de pression donnée

Pour le système cubique il y a généralement trois critères de stabilité de Born [59] possibles

$$C_{11} + 2 C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{11} - C_{12} > 0$$

Et pour les systèmes orthorhombiques il y a cinq critères [60] tel que :

$$C_{ii} > 0 (i = 1 - 6),$$

$$(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0,$$

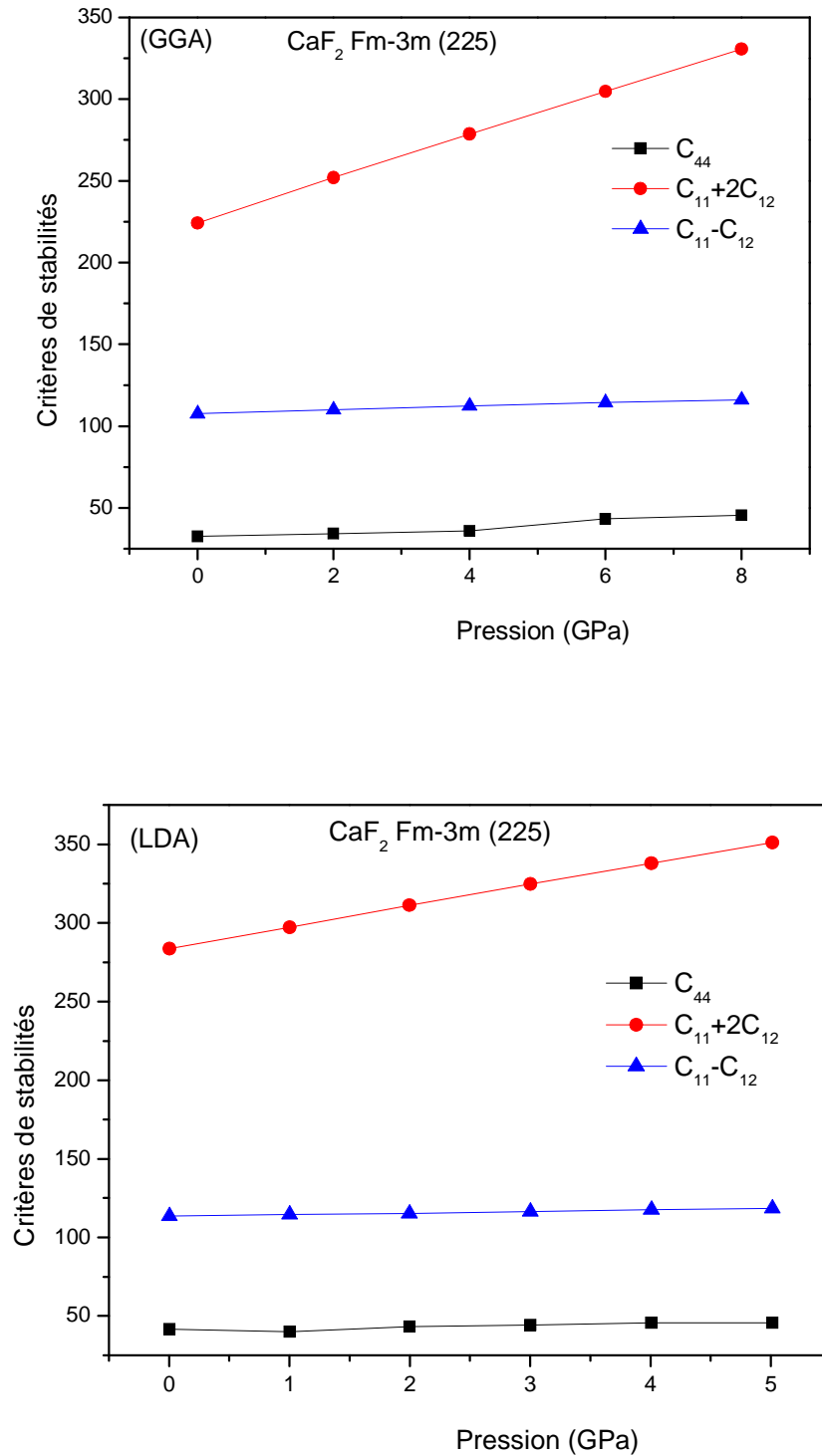
$$(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0,$$

$$(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0,$$

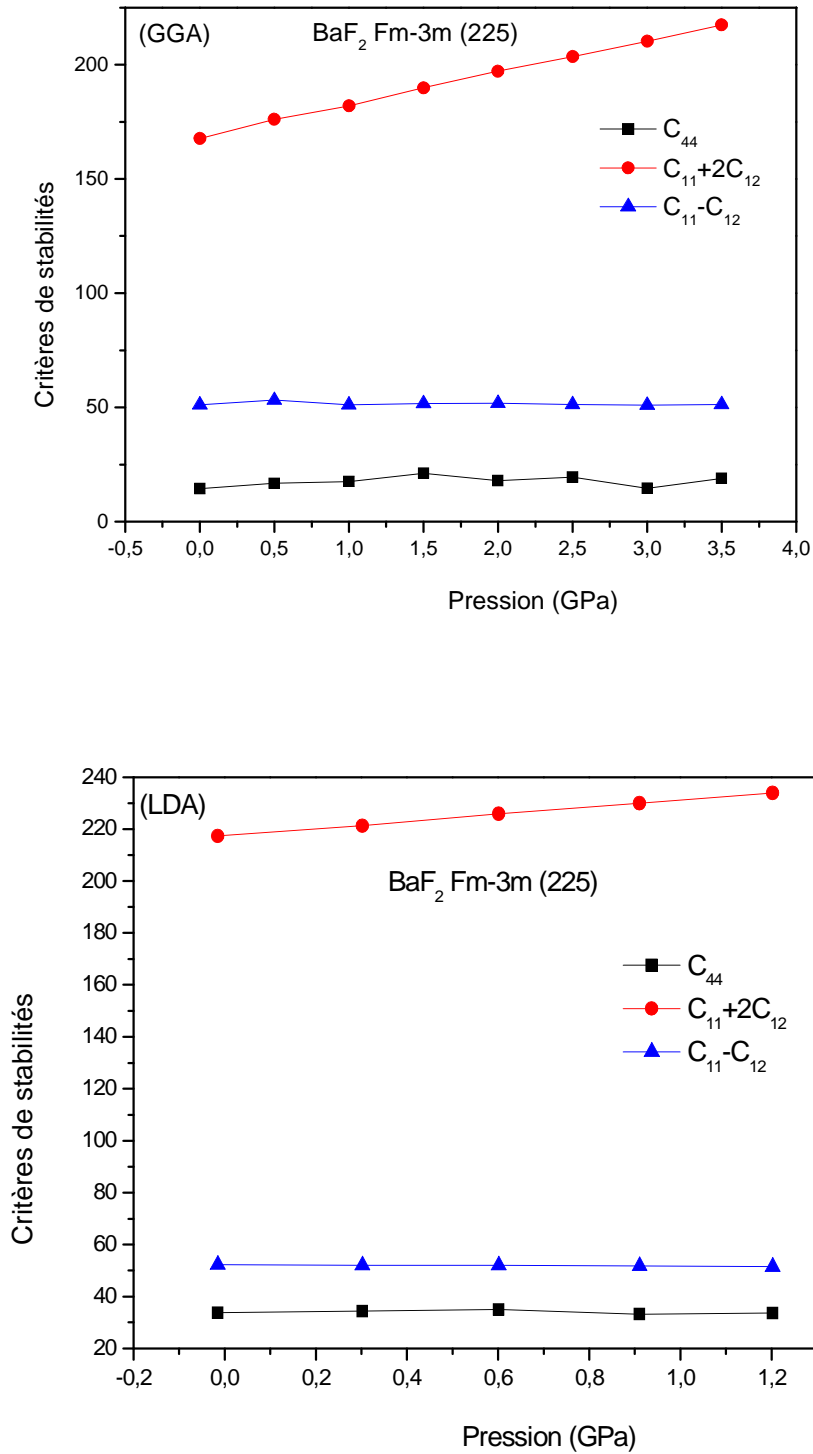
$$(C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23}) > 0.$$

Les variations de ces critères des stabilités pour les deux composés fonction de la pression sont représentées par les figures (IV-11-a,b) pour la phase cubique et figure (IV-11-c,d) pour la phase orthorhombique.

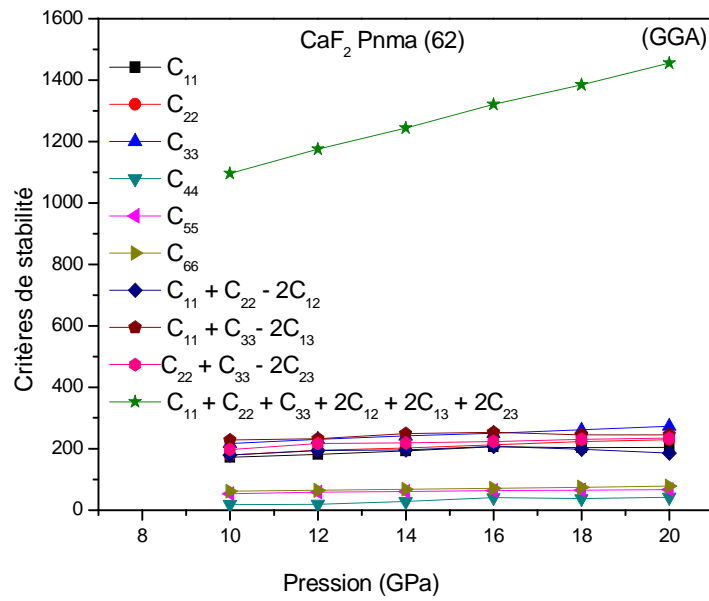
D'après ces courbes, on voit bien que les critères de stabilités sont vérifiés. Par conséquent les deux systèmes étudiés sont mécaniquement stable dans chaque phase.



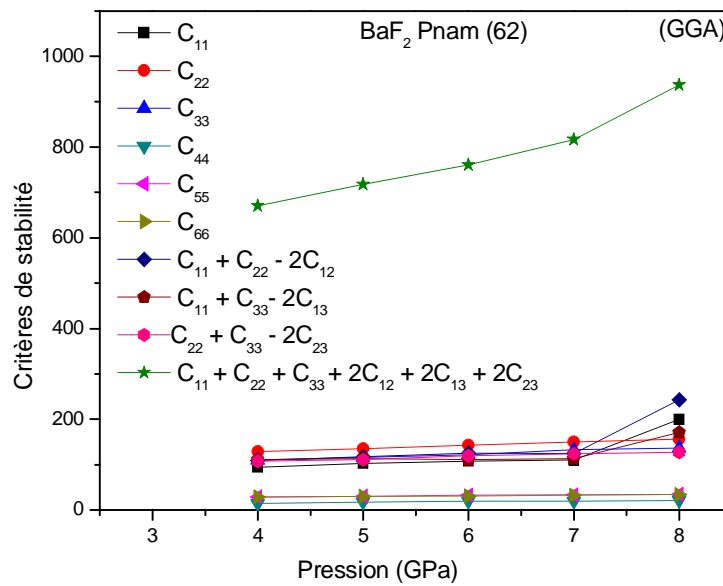
**Figure (IV-11-a) :** Variation des critères de stabilité en fonction de la pression phase cubique du CaF<sub>2</sub> en GGA et en LDA



**Figure (IV-11-b) :** Variation des critères de stabilité en fonction de la pression phase cubique et BaF<sub>2</sub> en GGA et en LDA



**Figure (IV-11-c) :** Variation des critères de stabilité en fonction de la pression phase orthorhombique du CaF<sub>2</sub> en GGA



**Figure (IV-11-d)**

**Figure (IV-11) :** Variation des critères de stabilité en fonction de la pression phase orthorhombique du BaF<sub>2</sub> en GGA



#### IV.4) Les propriétés électroniques

##### IV.4.1) Structures de bandes et gaps d'énergie à pression nulle

Dans cette partie on se limite à la phase cubique (Fm-3m) pour les CaF<sub>2</sub> et BaF<sub>2</sub> en utilisant les approximations GGA et LDA. Les calculs sont faits dans les mêmes conditions de convergence imposées à l'optimisation géométrique.

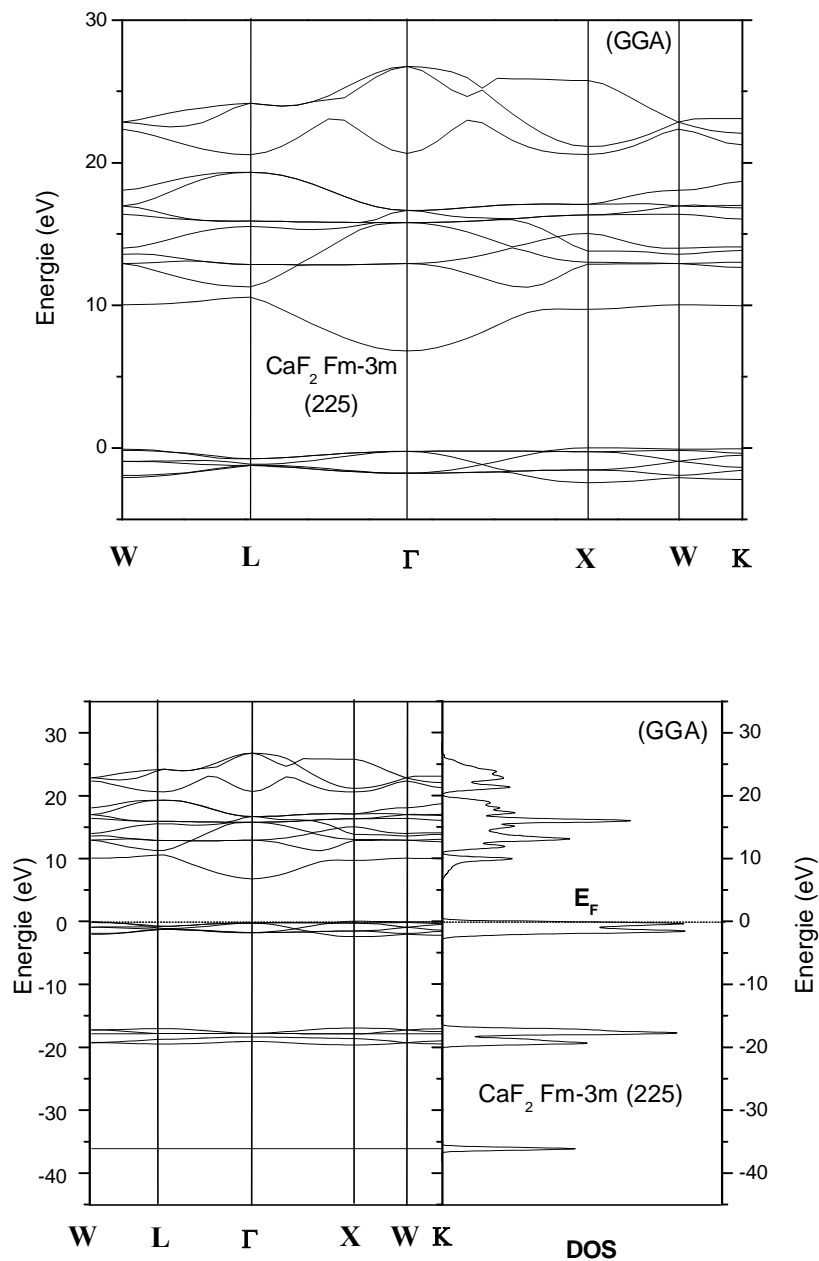
Les structures de bandes d'énergie obtenues (à P=0), le long des différentes directions de symétrie en utilisant la GGA et la LDA pour le CaF<sub>2</sub> et le BaF<sub>2</sub> sont représentées respectivement par les figures (IV- 12-a et b) et figure (IV-13-a et b). D'après ces courbes et indépendamment de l'approximation utilisées, on peut voir d'une part que le profil de ces structures de bandes est très semblable pour les deux composés et d'autre part que les deux systèmes sont des isolants électriques à gap fondamental indirect, X→Γ pour le CaF<sub>2</sub> et Δ(top)→Γ pour le BaF<sub>2</sub>. En effet selon les figures (III- 12 et 13), on voit que le minimum de la bande de conduction (BC) pour les deux systèmes est localisé au point Γ. Par contre le maximum de la bande de valence (BV) est situé au point X pour le CaF<sub>2</sub> et au point Δ(top) dans la direction Δ pour le BaF<sub>2</sub>. Cette position du maximum de (BV) pour le BaF<sub>2</sub> est similaire à celle trouvée par Khanata et al [9] mais elle est différente de celle déduite par Kanchana [13] ou celle de H Jiang et al [2] qui l'ont positionnée au point Z et Γ respectivement. Les résultats de nos calculs de ces gaps fondamentaux ainsi que les autres gaps à P=0 GPa sont reportés dans les tableaux (IV-8 et 9) en comparaison avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

Pour le CaF<sub>2</sub> le gap indirect X→Γ est évalué à 6,78eV, 6,61eV calculé en GGA et en LDA respectivement qui est en accord avec le résultat 6,77 eV obtenu par E.L Shirley [23] utilisant la méthode PPW sous l'approximation LDA ou celui de [5] qui a trouvé 6.53 eV employant la méthode OLCAO sous LDA. De leurs parts H.Shi et al [17], V. Kanchana et al [11], M.V et al [4] ont aussi mentionné des valeurs proches de nos résultats avec un gap indirect X→Γ de 7,3eV, 7,24eV, 7,07eV utilisant les méthodes PAW sous GGA, LCAO et PPW sous GGA respectivement. Par contre comparé au résultat théorique [23] utilisant l'approximation GW ou à celui expérimental [3] qui ont trouvé respectivement 11.38 eV et 11.8 eV, nos résultats sont presque en un ordre de 50% inférieures. Ceci est dû principalement au fait que les approximations utilisées à savoir la GGA et LDA sous-estiment largement les gaps d'énergies.

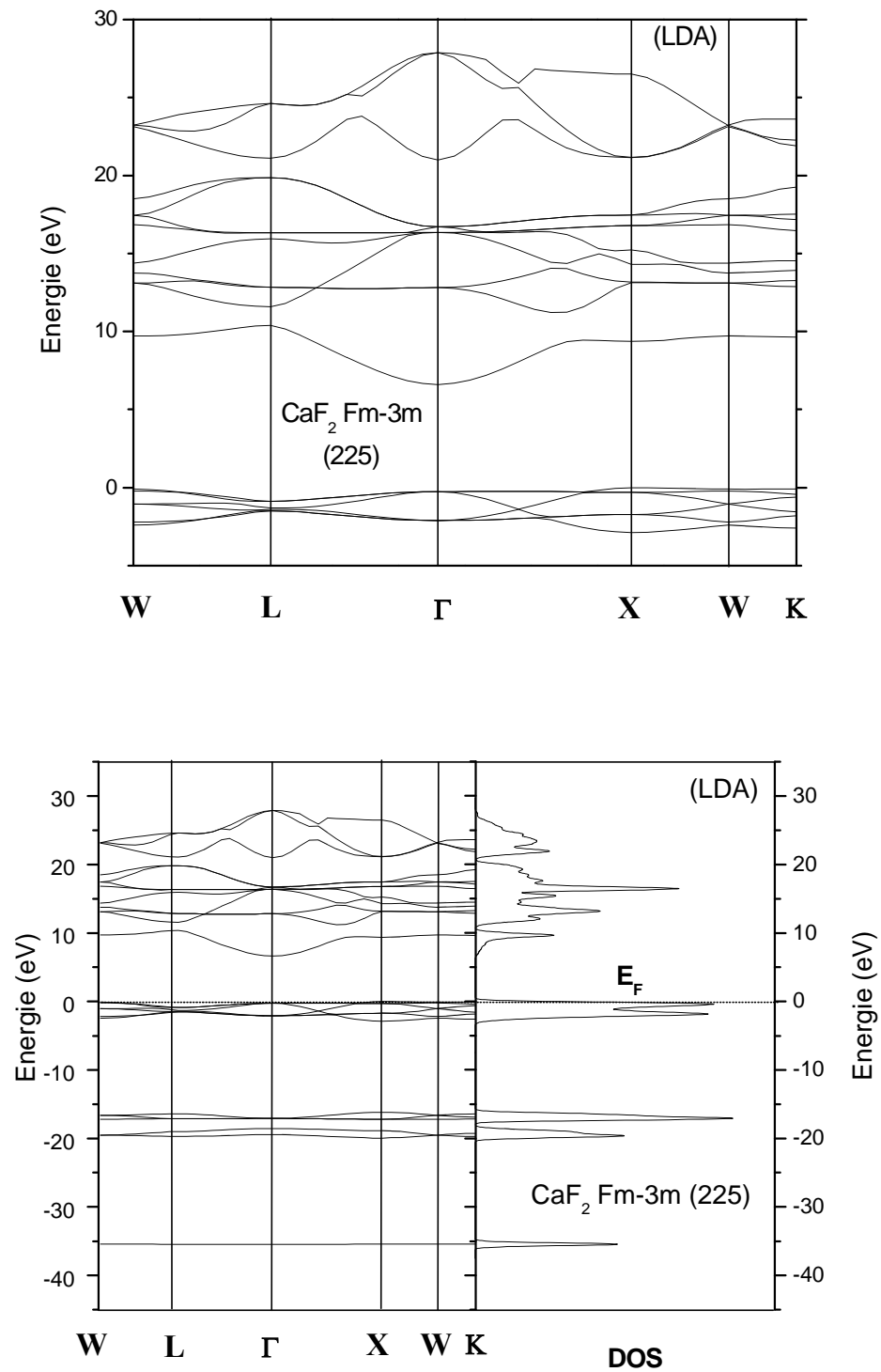
Pour le BaF<sub>2</sub>, son gap fondamental Δ(top)→Γ à été estimé à 6,91eV en GGA et à 6,68eV en LDA. En absence de mesures expérimentales, nos résultats de calcul rejoignent ceux de R. Khenata et al qui ont trouvé un gap indirect Δ(top)→Γ de 6,97eV utilisant la méthode FP-LAPW-GGA[9].

Pour le gap Γ →Γ, les valeurs obtenues sont de 7,02 eV en GGA et de 6,88eV en LDA pour le CaF<sub>2</sub> et de 6,95 eV en GGA et de 6,77eV en LDA pour le BaF<sub>2</sub>. Ces résultats sont en désaccord de

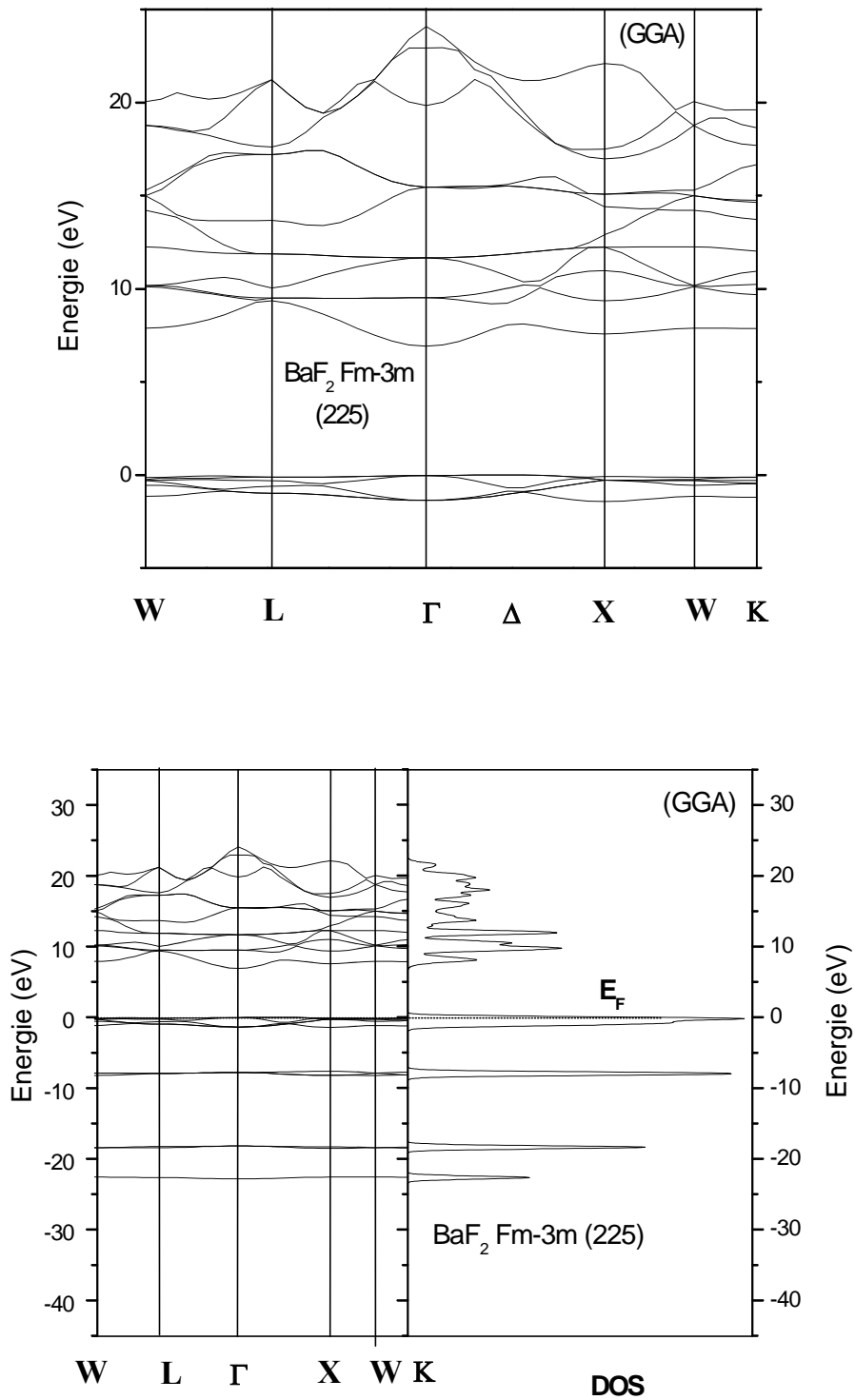
l'ordre de 40% par rapport aux données expérimentales de [3] et [6] pour le  $\text{CaF}_2$  et de [3] pour le  $\text{BaF}_2$ . Par rapport aux résultats théoriques, nos valeurs sont inférieures au minimum de 9% pour le  $\text{CaF}_2$  et de 3% pour le  $\text{BaF}_2$  par rapport à [9]. Pour les autres gaps X-X, L-L et  $\Gamma$ -L où on ne dispose pas de résultats expérimentaux, nos valeurs sont en général en bonne concordance avec la majorité des résultats théoriques et notamment ceux de [9].



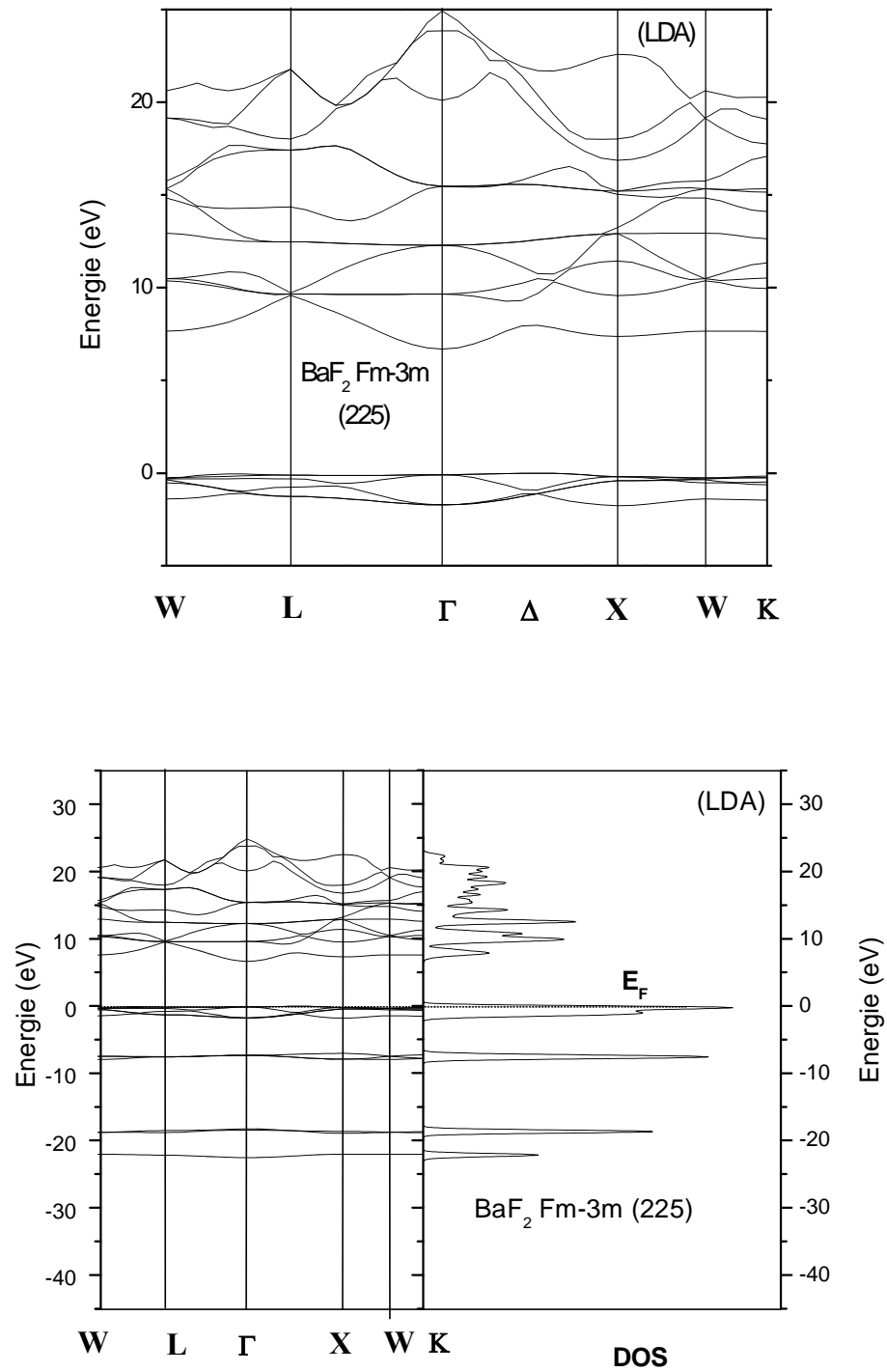
**Figure (IV-12 a) :** Structure de bandes et densité d'états totale du  $\text{CaF}_2$  dans la phase cubique Fm-3m à  $P=0$  GPa. en GGA



**Figure (IV-12 b) :** Structure de bandes et densité d'états totale du  $\text{CaF}_2$  dans la phase cubique  $\text{Fm-3m}$  à  $P=0$  GPa.en LDA



**Figure (IV-13 a) :** Structure de bandes et densité d'états totale du BaF<sub>2</sub> dans la phase cubique Fm-3m à P=0 GPa en GGA



**Figure (IV-13 b)** Structure de bandes et densité d'états totale du BaF<sub>2</sub> dans la phase cubique Fm-3m à P=0 GPa.en LDA

Pour mieux étudier les propriétés électroniques de ces systèmes on a effectué un calcul de la densité d'états partielles et totales dans cette phase à  $P=0$  GPa. Les résultats obtenus sont représentées par les figures (IV-12 et 13) panels gauches. Pour chaque composé le spectre de densité d'états est identique quelque soit l'approximation utilisée. Pour le  $\text{CaF}_2$ , la largeur de la bande de valence supérieure est égale à 3,4 eV en GGA et 3,8 eV en LDA. Ces valeurs sont respectivement de 0.4 et 0.8 eV supérieure à la valeur expérimentale 3.0eV trouvée par R.T Poole [37] . et qui sont en bonne concordance avec celle de [23] utilisant la GW. D'autres résultats ont été signalés par [9], [21] et [20] qui sont respectivement 2,45eV, 2,7eV et 2,0 eV.

Pour le  $\text{BaF}_2$  cette largeur est de 2.1 eV en GGA et 2.7 eV en LDA. Ces valeurs sont supérieures à la valeur expérimentale 2,0eV trouvée par R.T Poole[37] et celle théorique de R.Khentata et al[9] estimée à 1,40eV.

D'après le spectre de densité d'état totale, on voit que la bande de valence supérieure est constituée en sa totalité par les orbitales 2p des atomes F pour les deux systèmes  $\text{CaF}_2$  et  $\text{BaF}_2$  voir figures (IV-14 et 15) illustrant les densités d'états partielles en LDA à titre d'exemple. La bande de conduction du  $\text{CaF}_2$  est contribué par les orbitales 3p en majorité et les orbitales 4s des atomes Ca, par contre le  $\text{BaF}_2$  sa bande conduction est contribué par les orbitales 6s des atomes Ba en majorité et une très faible contribution des orbitales 2p des atomes F. La deuxième bande de valence est située à 8eV et 16 eV au dessous du niveau de Fermi respectivement  $\text{BaF}_2$  et  $\text{CaF}_2$ . Cette bande est en sa majorité constituée par les orbitales 3p des atomes Ca et 5p des atomes de Ba. La troisième bande située à 18eV et 19,5eV au dessous de niveau de fermi respectivement  $\text{BaF}_2$  et  $\text{CaF}_2$  est une combinaison entre les orbitales 2s des atomes F les orbitales 3p des atomes de Ca pour le  $\text{CaF}_2$ , elle est due principalement aux orbitales 2s des atomes F pour le  $\text{BaF}_2$ . Quant à la quatrième bande de valence positionnée à 22.6eV et 35 eV au dessous de niveau de fermi est composée par les orbitales 5s des atomes Ba et 3s des atomes de Ca respectivement pour le  $\text{BaF}_2$  et le  $\text{CaF}_2$ . Les différentes positions de ces bandes d'énergie sont presque les mêmes que celles citées dans [9] et [2].

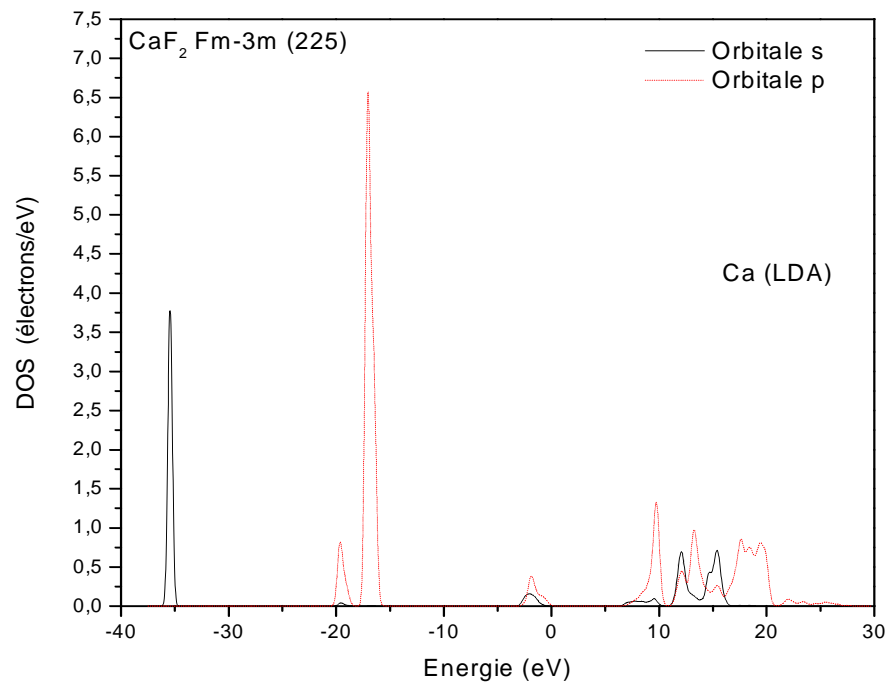


Figure (IV-14 a)

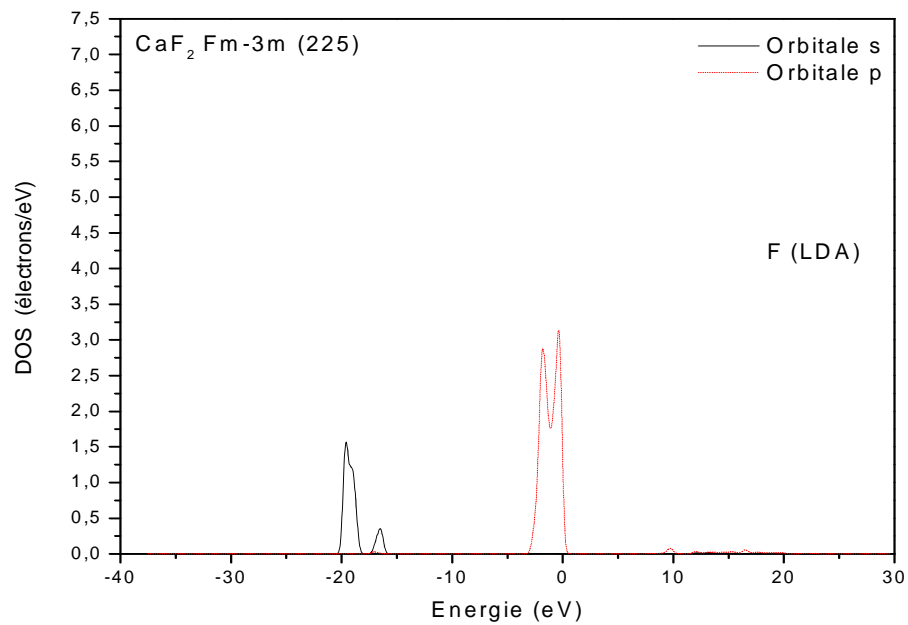


Figure (IV-14 b)

Figure (IV-14) : Densité d'états partielle du  $\text{CaF}_2$  dans la phase cubique Fm-3m à  $P=0$  GPa en LDA

a) atome Ca b) atome F

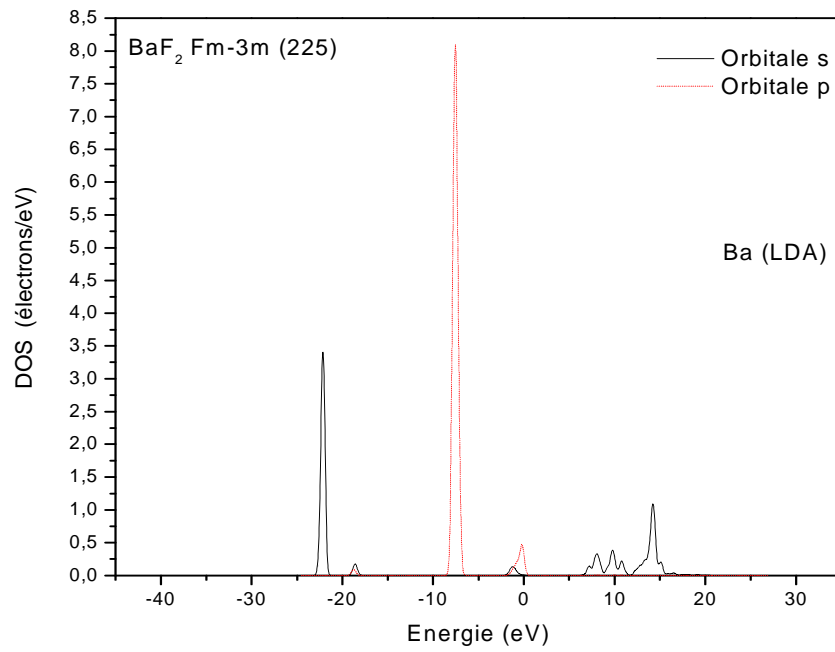


Figure (IV-15 a)

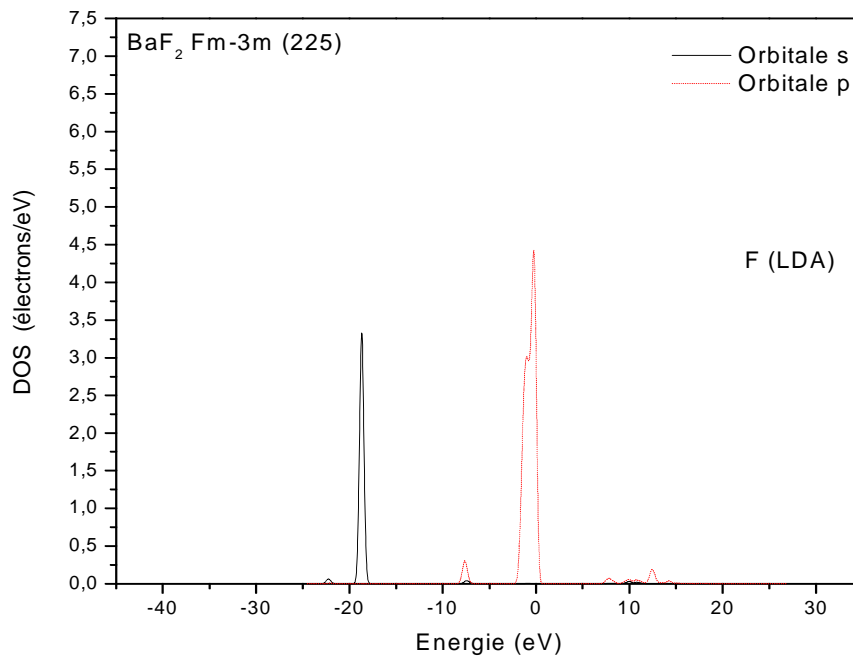


Figure (IV-15 b)

Figure (IV-15) : Densité d'états partielle du BaF<sub>2</sub> dans la phase cubique Fm-3m à P=0 GPa en LDA

a) atome Ba b) atome F



**Tableau (IV-8)** Les valeurs calculées des gaps X- $\Gamma$ ,  $\Gamma$ - $\Gamma$ , X-X, L-L et  $\Gamma$ -L pour CaF<sub>2</sub> en comparaison avec les valeurs théoriques et expérimentales. Toutes les valeurs sont en eV.

Structure	nos calculs	Théoriques	Expérimentaux
225-Fm-3m			
X- $\Gamma$	6,78 <sup>GGA</sup> 6,61 <sup>LDA</sup>	7.3 <sup>a</sup> 11.38 <sup>f</sup> 6.77 <sup>f</sup> 7.27 <sup>g</sup> 7.01 <sup>g</sup> 9.8 <sup>c</sup> 7.24 <sup>d</sup> 7.45 <sup>e</sup> 6.53 <sup>h</sup> 7.07 <sup>i</sup>	11.8 <sup>b</sup>
$\Gamma$ - $\Gamma$	7,02 <sup>GGA</sup> 6,88 <sup>LDA</sup>	10 <sup>c</sup> 21 <sup>j</sup> 17.08 <sup>k</sup> 13.6 <sup>l</sup> 14.3 <sup>l</sup> 14.4 <sup>l</sup> 8.45 <sup>m</sup> 8.72 <sup>m</sup> 8.51 <sup>m</sup> 10.96 <sup>m</sup> 10.85 <sup>m</sup> 8.40 <sup>m</sup> 20.77 <sup>m</sup> 7.69 <sup>e</sup>	12.1 <sup>b</sup> 11.6 <sup>n</sup>
X-X	9,72 <sup>GGA</sup> 9,37 <sup>LDA</sup>	9.30 <sup>m</sup> 9.33 <sup>m</sup> 9.28 <sup>m</sup> 11.99 <sup>m</sup> 11.93 <sup>m</sup> 22.72 <sup>m</sup> 8.30 <sup>e</sup>	
L-L	11,34 <sup>GGA</sup> 11,25 <sup>LDA</sup>	11.41 <sup>m</sup> 10.82 <sup>m</sup> 10.77 <sup>m</sup> 10.64 <sup>m</sup> 13.63 <sup>m</sup> 13.54 <sup>m</sup> 24.90 <sup>m</sup> 10.30 <sup>e</sup>	
$\Gamma$ -L	10,80 <sup>GGA</sup> 10,64 <sup>LDA</sup>	9.75 <sup>e</sup>	

<sup>a</sup> Ref[17], <sup>b</sup> Ref[3], <sup>c</sup> Ref[20], <sup>d</sup> Ref[11], <sup>e</sup> Ref[9], <sup>f</sup> Ref[23], <sup>g</sup> Ref[10], <sup>h</sup> Ref[5], <sup>i</sup> Ref[4], <sup>j</sup> Ref[18]  
<sup>k</sup> Ref[21], <sup>l</sup> Ref[22], <sup>m</sup> Ref[7], <sup>n</sup> Ref[6]

**Tableau (IV-9)** :Les valeurs calculées des gaps  $\Delta$ - $\Gamma$ ,  $\Gamma$ - $\Gamma$ , X-X, L-L et  $\Gamma$ -L pour BaF<sub>2</sub> en comparaison avec les valeurs théoriques et expérimentales. Toutes les valeurs sont en eV.

Structure	nos calculs	Théoriques	Expérimentaux
225-Fm-3m			
$\Delta$ - $\Gamma$	6,91 <sup>GGA</sup> 6,68 <sup>LDA</sup>	6,97 <sup>d</sup>	
$\Gamma$ - $\Gamma$	6,95 <sup>GGA</sup> 6,77 <sup>LDA</sup>	11.20 <sup>c</sup> 7.49 <sup>a</sup> 7.02 <sup>d</sup>	11 <sup>b</sup>
X-X	7,67 <sup>GGA</sup> 7,55 <sup>LDA</sup>	7.55 <sup>d</sup>	
L-L	9,48 <sup>GGA</sup> 9,69 <sup>LDA</sup>	9.41 <sup>d</sup>	
$\Gamma$ -L	9,39 <sup>GGA</sup> 9,66 <sup>LDA</sup>	9.32 <sup>d</sup>	

<sup>a</sup> Ref[2] <sup>b</sup> Ref[3] <sup>c</sup> Ref[22] <sup>d</sup> Ref[9]

#### IV.4.2) Effet de la pression sur la structure des bandes d'énergie

##### A) Phase Fm-3m

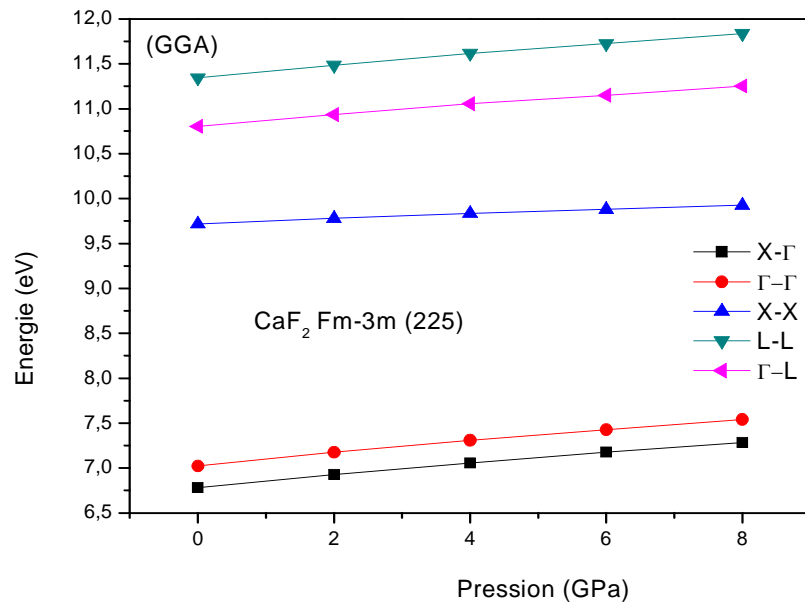
Les résultats de la variation en fonction de la pression des gaps directs et indirects évoqués dans la partie précédente sont représentés par la figures (IV-16-a et b) pour  $\text{CaF}_2$  et la figure (IV-17-a et b) pour le  $\text{BaF}_2$ .

D'après ces courbes, on constate que ces différents gaps présentent indépendamment de l'approximation utilisée un comportement croissant avec la pression. On voit aussi que le long de la gamme de pression d'étude que les gaps  $X \rightarrow \Gamma$  et  $\Delta(\text{top}) \rightarrow \Gamma$  sont les plus petits et par conséquent demeurent fondamentaux pour le  $\text{CaF}_2$  et le  $\text{BaF}_2$  respectivement. Un fit de la forme :

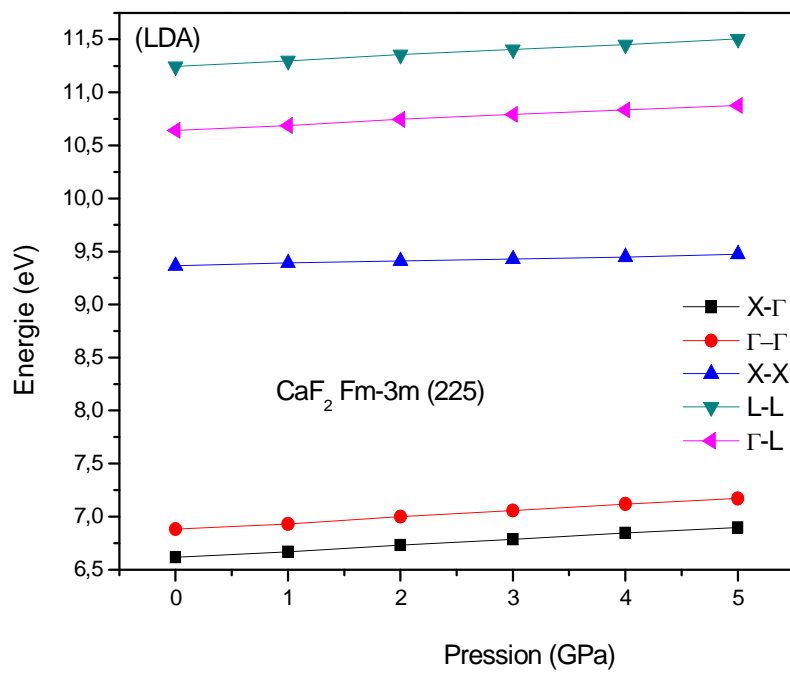
$$E_i(P) = E_i(0) + bP + \frac{1}{2}cP^2 \quad (\text{IV- 4})$$

$$\text{avec } b = \frac{\partial E_i}{\partial P} \quad \text{et} \quad c = \frac{\partial^2 E}{\partial P^2}$$

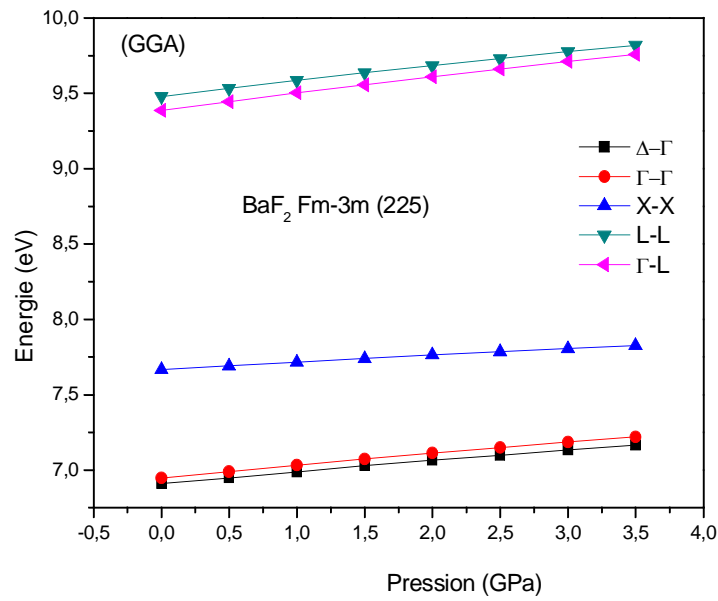
Où  $E_i(P)$  et  $E_i(0)$  représentent les gaps d'énergie à une pression  $P$  et à une pression nulle respectivement est porté à la variation des différents gaps en fonction de la pression, nous a permis de déterminer les coefficients linéaires 'b' et quadratique 'c' de pression. Les résultats de ce fit sont dressés dans le tableau (IV-10) avec d'autres données disponibles pour comparaison. Pour les deux composés, les valeurs de 'b' et 'c' déduites en GGA sont supérieures à celles en LDA et qu'elles se comparent bien notamment pour le 'b' avec ceux de [9] utilisant la méthode FP-LAPW (GGA).



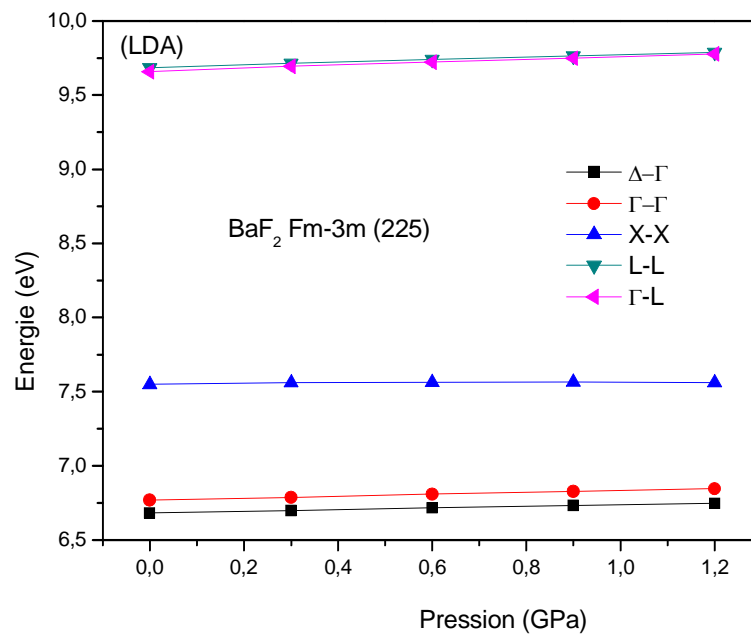
**Figure (IV-16 a) :** Variation des gaps d'énergie du CaF<sub>2</sub> dans la phase cubique Fm-3m en fonction de la pression en GGA



**Figure (IV-16 b) :** Variation des gaps d'énergie du CaF<sub>2</sub> dans la phase cubique Fm-3m en fonction de la pression en LDA



**Figure (IV-17 a) :** Variation des gaps d'énergie du BaF<sub>2</sub> dans la phase cubique Fm-3m en fonction de la pression en GGA



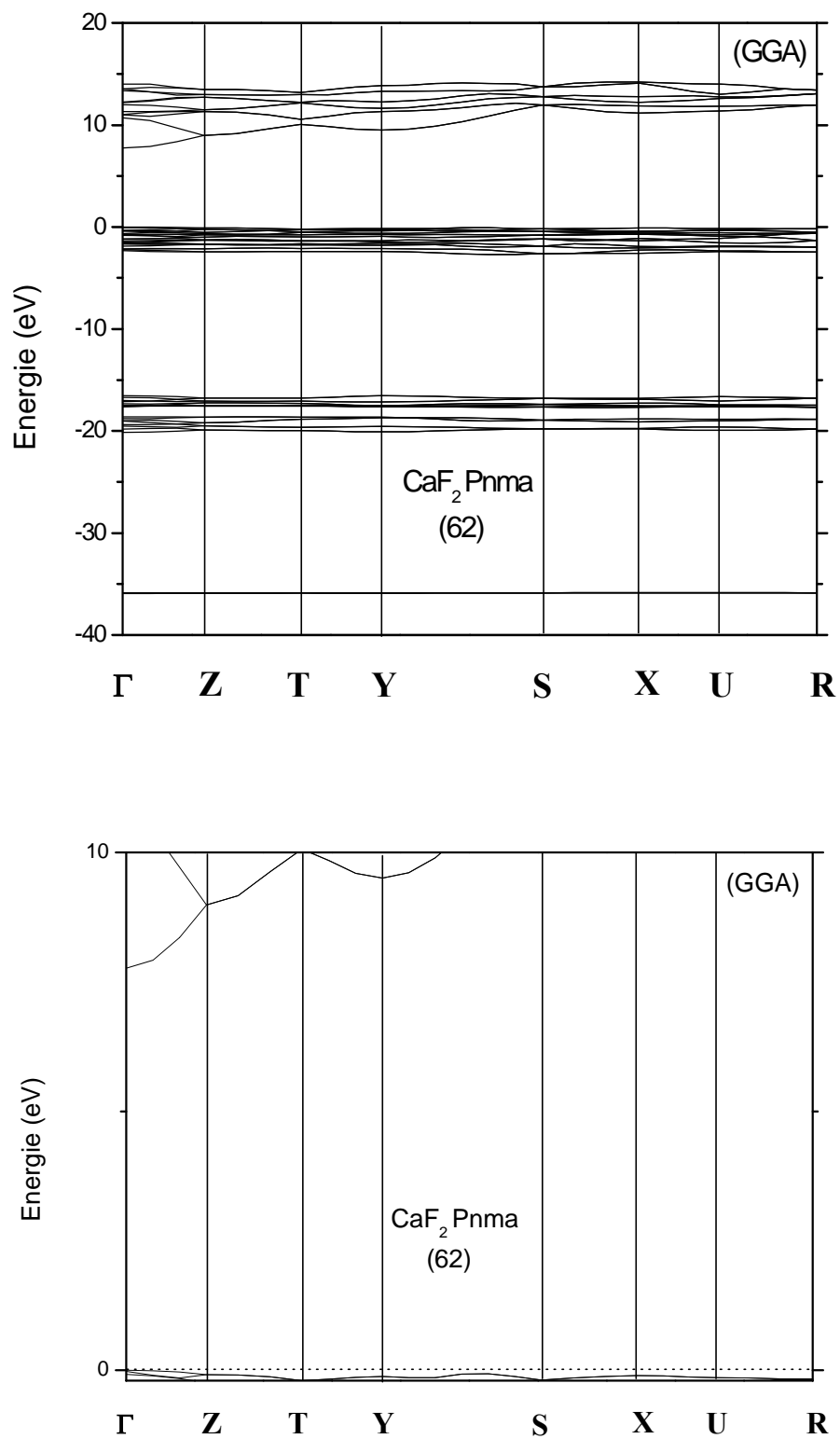
**Figure (IV-17 b) :** Variation des gaps d'énergie du BaF<sub>2</sub> dans la phase cubique Fm-3m en fonction de la pression en LDA

**Tableau (IV-10):** Coefficients de pression linéaires en  $eV \times 10^{-2} \text{GPa}^{-1}$ , et quadratiques en  $eV \times 10^{-3} \text{GPa}^{-2}$  des gaps calculés pour les composés  $\text{CaF}_2$  et  $\text{BaF}_2$  dans la phase Fm-3m

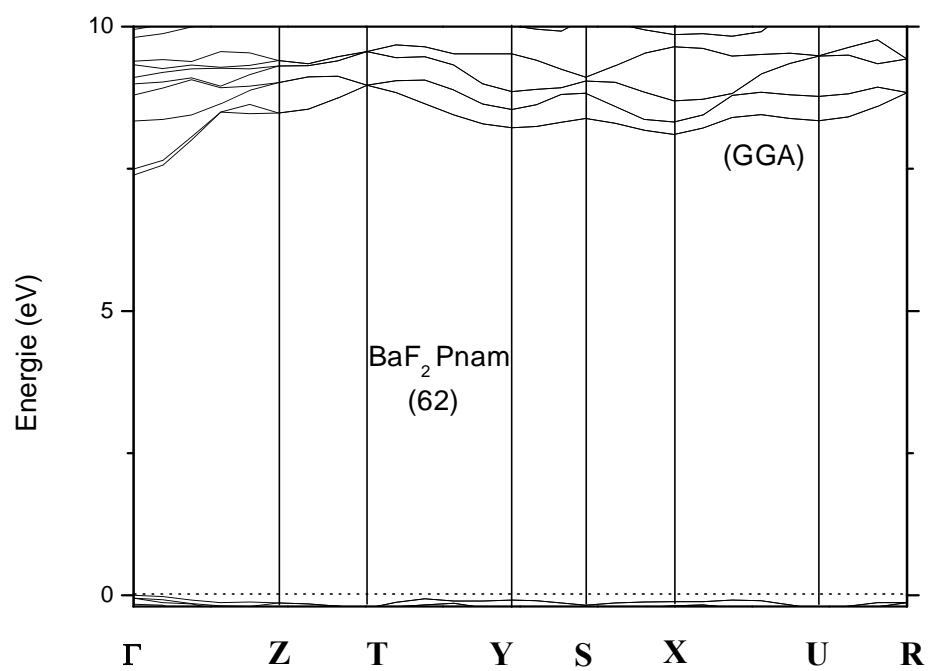
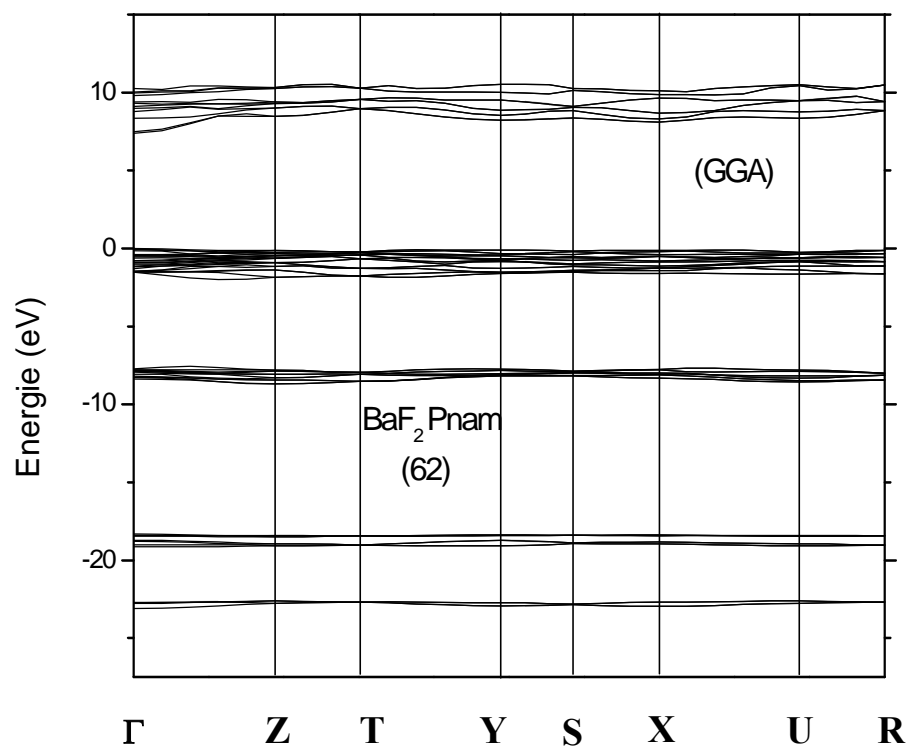
	$\Gamma \rightarrow \Gamma$		$L \rightarrow L$		$X \rightarrow X$		$\Gamma \rightarrow L$		$\Delta(\text{top}) \rightarrow \Gamma$		$X \rightarrow \Gamma$	
	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>b</b>	<b>c</b>
<b>CaF<sub>2</sub></b>												
GGA	7.739	-3.26	7.338	-3.04	3.184	-1.525	6.761	-3.02			7.455	-3.02
LDA	6.126	-0.932	5.436	-1.254	2.069	0.0107	5.35	-2.48			5.858	-0.525
Ref[9]	6.67	-1.07			3.42	-2.5	5.71	-2.85			5.84	-1.43
<b>BaF<sub>2</sub></b>												
GGA	8.822	-5.68	10.928	-6.96	5.229	-3.72	11.797	-6.68	8.309	-5.38	9.625	-5.38
LDA	6.89	-5.56	9.827	-22.22	3.362	-36.98	11.216	-23.66	5.67	-3.34	7.233	-40
Ref[9]	8.48	-4.64			5.74	-5.0	15.41	-21.42	7.1	-1.43	8.43	-0.37

### B) Phase Pnma (Pnam)

Dans cette phase les deux systèmes changent de gap fondamental qui devient direct  $\Gamma \rightarrow \Gamma$  pour les deux approximations utilisées voir les figures (IV-18) et figure (IV-19) (cas de GGA à titre d'exemple). Ce résultat est similaire à celui de [10- 11] pour le  $\text{CaF}_2$  et [2] pour le  $\text{BaF}_2$  sauf dans la référence [13] où Kanchana et al trouvent que le  $\text{BaF}_2$  admet un gap fondamental indirect  $U \rightarrow \Gamma$ . Au voisinage du point de transition Pt, le gap  $\Gamma \rightarrow \Gamma$  est de 7,76eV en GGA à 10 GPa et en 7,48eV en LDA à 6GPa pour le  $\text{CaF}_2$  qui est en accord avec les résultats de V. Kanchana et al [11] avec un gap direct  $\Gamma \rightarrow \Gamma$  de 7,88eV vers une pression de 9.5 GPa. Pour le  $\text{BaF}_2$  ce gap est de 7,39eV en GGA à 4 GPa et de 7,23eV en LDA à 2GPa ce qui est en accord avec les résultats H. Jiang[2] qui ont trouvé un gap direct  $\Gamma \rightarrow \Gamma$  de 7.36eV pour une pression voisinant 5.1GPa.

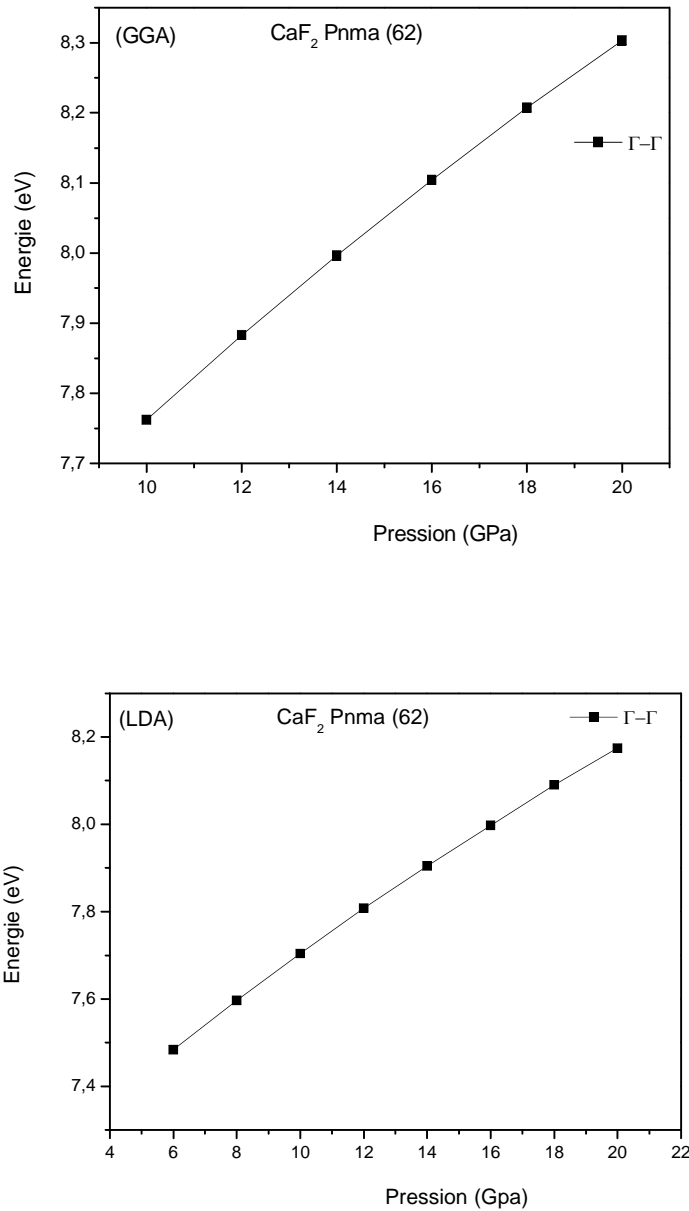


**Figure (IV-18)** : Structure de bandes du  $\text{CaF}_2$  dans la phase orthorhombique  $\text{Pnma}$  à  $P=10$  GPa en GGA



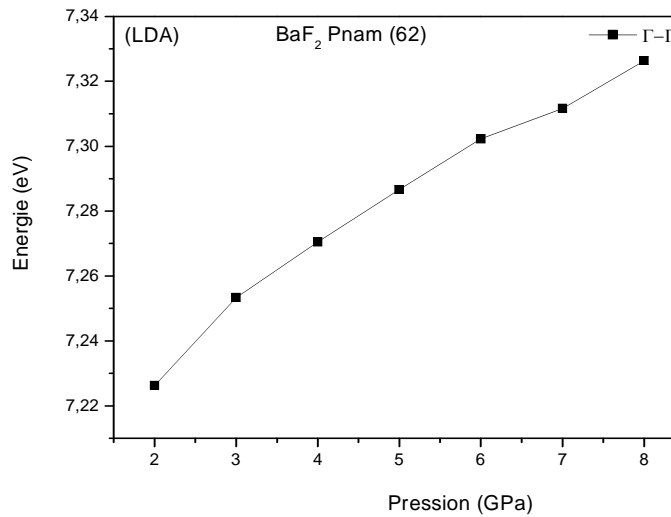
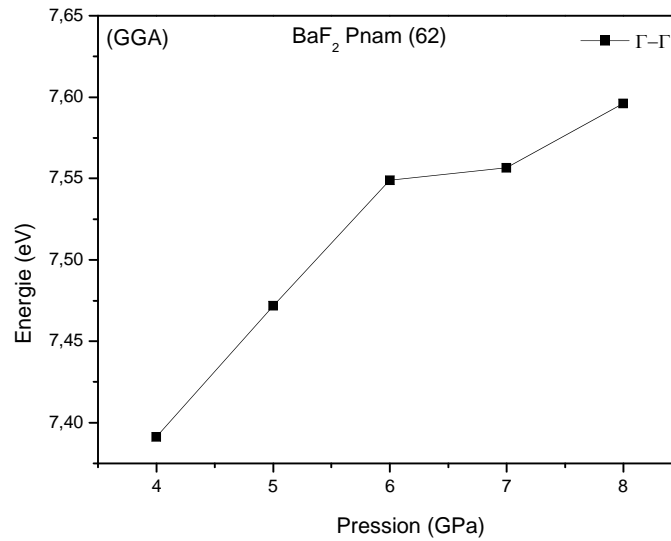
**Figure (IV-19) :** Structure de bandes du  $\text{BaF}_2$  dans la phase orthorhombique  $\text{Pnam}$  à  $P=6$  GPa en GGA

Vue la complexité du spectre de bandes d'énergie dans cette phase orthorhombique, notre étude est limitée uniquement à la variation en fonction de la pression du gap  $\Gamma \rightarrow \Gamma$ . Les résultats de cette étude sont illustrés par la figure (IV-20) pour le  $\text{CaF}_2$  et la figure (IV-21) pour le  $\text{BaF}_2$ . On constate que le gap  $\Gamma \rightarrow \Gamma$  présente un comportement croissant en fonction de la pression qui s'accord bien avec les résultats de [10-11]. Les coefficients linéaires 'b' et quadratique 'c' de pression obtenus par un fit (voir formule IV- 4) sont portés au tableau (IV- 11)



**Figure (IV-20)** : Variation du gap d'énergie direct  $\Gamma \rightarrow \Gamma$  du  $\text{CaF}_2$  dans la phase orthorhombique pnmn en fonction de la pression

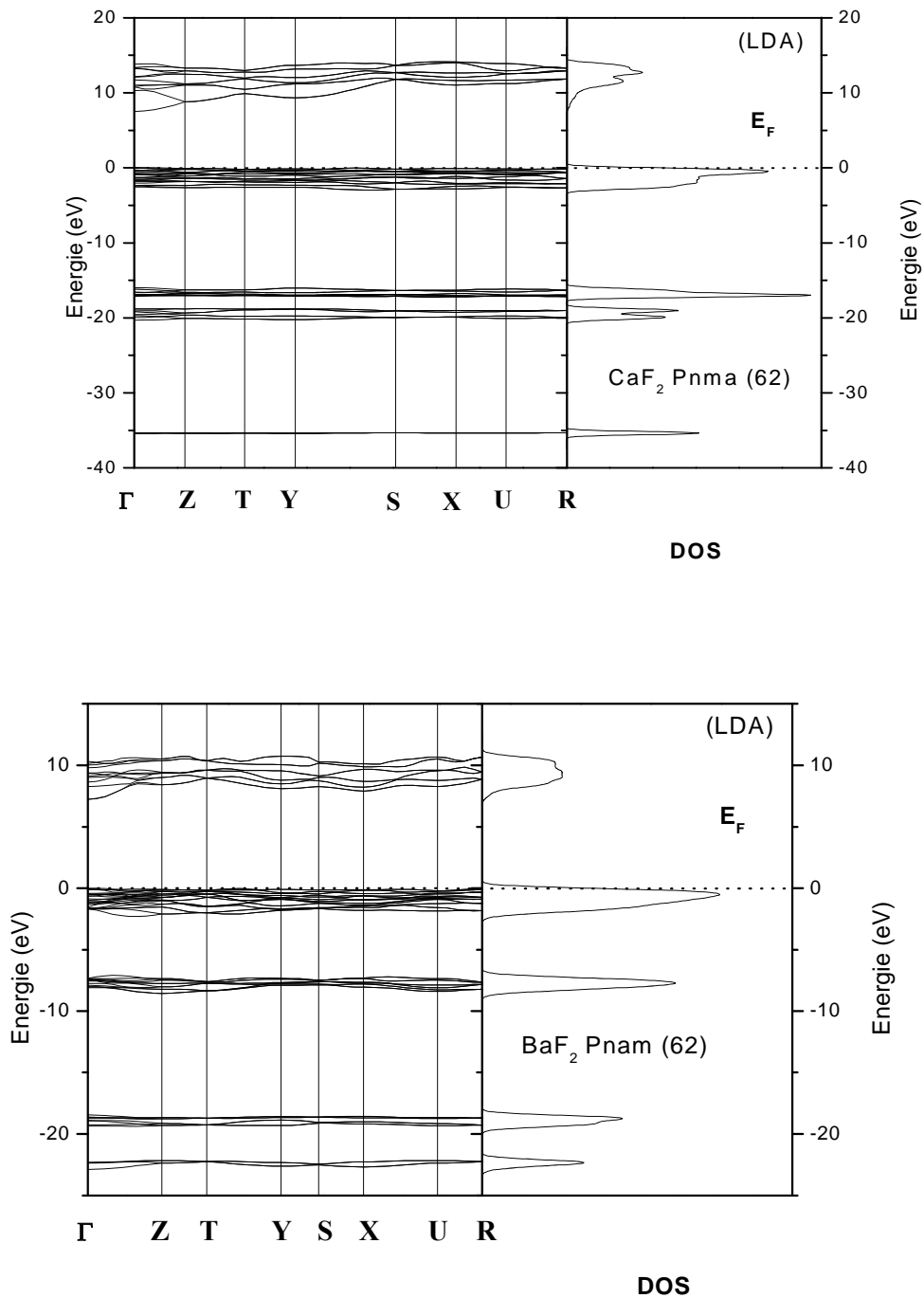




**Figure (IV-21)** : Variation gap d'énergie direct  $\Gamma \rightarrow \Gamma$  du BaF<sub>2</sub> dans la phase orthorhombique pnam en fonction de la pression

**Tableau (IV- 11)**: Coefficients de pression linéaires en  $\text{eV} \times 10^{-2} \text{GPa}^{-1}$ , et quadratiques en  $\text{eV} \times 10^{-3} \text{GPa}^{-2}$  du gap direct calculé pour les composés CaF<sub>2</sub> et BaF<sub>2</sub>

	CaF <sub>2</sub> Pnma		BaF <sub>2</sub> Pnam	
	b	c	b	c
<b>Nos.Cal</b> $\Gamma \rightarrow \Gamma$				
<b>GGA</b>	7.65	-1.49375	16.085	-18.56
<b>LDA</b>	6.379	-1.11756	2.852	-2.48



**Figure (IV- 22)** : structure de bande d'énergie et densité d'état totale en LDA  
la phase orthorhombique du  $\text{CaF}_2$  à  $P = 10\text{GPa}$  et  $\text{BaF}_2$  à  $P=6\text{GPa}$

Dans cette phase les différentes bandes de valence et la première bande de conduction ont les mêmes contributions des orbitales atomiques que dans la phase cubique pour les deux systèmes. Voir figure (IV- 22)

# *Conclusion générale*

Notre but dans ce travail est l'étude de l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés isolants  $\text{CaF}_2$  et  $\text{BaF}_2$  en utilisant la méthode du pseudo-potential et ondes planes (PPW) implémentée dans le logiciel de calcul le CASTEP basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange et de corrélation ( $V_{xc}$ ) est pris en compte dans les deux approximations : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les différents résultats d'étude des propriétés physiques sous (ou sans) pression des deux composés sont dressés ainsi :

## **Propriétés structurales :**

A pression nulle ( $P=0$  GPa), les deux systèmes étudiés à savoir le  $\text{CaF}_2$  et le  $\text{BaF}_2$  se cristallisent dans la phase cubique (fluorite :  $C1$ ) et transitent vers la phase orthorhombique (cotunnite :  $C_{23}$ ) sous l'effet de la pression

Les valeurs des pressions de transition  $P_t$  obtenues se comparent bien avec d'autres résultats théoriques ou expérimentaux disponibles. Les valeurs de  $P_t$  déduites par la GGA sont presque le double de celles trouvées par la LDA.

En tenant compte de la différence entre les deux approximations utilisées (GGA et LDA), les paramètres fondamentaux à savoir  $a_0$ ,  $V_0$ ,  $B_0$  et  $B'$  sont dans leurs globalités en bon accord avec les données théoriques ou expérimentales pour les deux phases structurales étudiées.

## **Propriétés élastiques :**

Les constantes élastiques à pression nulle (phase cubique), obtenues en GGA sont en bonne concordance avec les résultats disponibles tandis que celles déduites de LDA sont surestimées.

Sous pression hydrostatique, les constantes élastiques  $C_{ij}$  ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  et  $B$ ) phase cubique et les  $C_{ij}$  ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{23}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{55}$ ,  $C_{66}$  et  $B$ ) phase orthorhombique présentent en général et indépendamment de la l'approximation utilisée, un comportement linéaire et croissant en fonction de la pression sauf le  $C_{44}$  (phase cubique) qui reste insensible à l'effet de la pression. Ces constantes élastiques vérifient bien les critères de stabilité mécanique dans chaque phase.

En absence de travaux antérieurs pour la phase  $C_{23}$  où notre étude est limitée uniquement à l'approximation GGA (faible symétrie spatiale), nos résultats vont peut être servir de prédiction pour les expérimentateurs.

Dans la phase cubique, Les coefficients de Lamé ( $\lambda$  et  $\mu$ ), le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) et le module de Young (E) suivent l'inégalité  $E \succ \lambda \succ \mu \succ \nu$  avec le coefficient  $\mu$  presque constant par rapport à la pression. Dans la phase orthorhombique, les différentes composantes du module de Young (E), celles du coefficient de Poisson ( $\nu$ ) ainsi que les coefficients de Lamé ( $\lambda$  et  $\mu$ ) présentent une similitude entre les deux systèmes

### **Propriétés électroniques :**

Les deux composés présentent dans la phase cubique un gap fondamental indirect  $X \rightarrow \Gamma$  pour le  $\text{CaF}_2$  et  $\Delta(\text{top}) \rightarrow \Gamma$  pour le  $\text{BaF}_2$  et un gap d'énergie direct  $\Gamma \rightarrow \Gamma$  dans la phase orthorhombique.

Dans chaque phase structurale le comportement des différents gaps d'énergie en fonction de la pression est croissant avec des coefficients quadratique de pression en général très faibles.

Les spectres de densité d'états totale des deux systèmes montrent que la bande de valence supérieure (UVB) est constituée par les orbitales '2p' des atomes (anions) du Fluor tandis que la bande de conduction (CB) est formée en majorité par les orbitales '3p' des atomes (cations) Ca pour le  $\text{CaF}_2$  et les orbitales '6s' des atomes (cations) Ba pour le  $\text{BaF}_2$ .

# *Références*

- [1] Huitian Jiang, et al, *Phy. Rev. B* **62**, 803 (2000).
- [2] H. Jiang, R. Pandey, C. Darrigan, M. R´erat, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, 709 (2003).
- [3] Rubloff G W *Phys. Rev. B* **5**, 662 (1971).
- [4] M. Verstraete et Xavier Gonze *Phy Rev B* **68**, 195123 (2003).
- [5] F. Gan, et al, *Phy. Rev. B* **45**, 8248 (1992).
- [6] J Barth, R. L. Johnson et M Cardona *Phy. Rev. B* **41**.3291 (1990).
- [7] H, Shi, R. I. Eglitis, et G. Borstel *Phy. Rev. B* **72**.045109 (2005).
- [8] R. J. Angel, *J. Phys. Condens. Matter* **5**, L141 (1993).
- [9] :Khenata B. Daoudi, et al *Eur. Phys. B* **47**, 63-70 (2005).
- [10] :Xiang Wu, Shan Qin, and Ziyu Wu, *Phy. Rev. B* **73**, 134103 (2006).
- [11] :V. Kanchana, Vaitheeswaran, Rajagopalan, *Physica B* **328**, 283-290 (2003).
- [12] :A. Dubinin, B. Winkler, K. Knorr and V. Milman, *Eur. Phys. J. B* **39**, 27-33 (2004).
- [13] :V. Kanchana, Vaitheeswaran, Rajagopalan, *Journal of Alloys and Compounds* **359**, 66–72 (2003).
- [14] A P Ayala *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 11741–11749 (2001).
- [15] Mohammadou Mérawa et al, *Chemical Physics Letters* **368**, 7–11 (2003).
- [16] Zachary H. Levine, John H. Burnett, and Eric L. Shirley *Phy. Rev B* **68**, 155120 (2003).
- [17] H Shi<sup>1,2,3</sup>, W Luo<sup>1,2</sup>, B Johansson<sup>1,2</sup> and R Ahujia<sup>1,2</sup> *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 415501 (2009).
- [18] M Cattit, R Dovesit, A Paveses and V R Saunders *J. Phys. Condens Matter* **3**, 4151-4164 (1991).
- [19] Subinay Dasgupta, A. N. Basu, *Phy. Rev B* **30**, 7255 (1984).
- [20] Richard A Heaton et Chun C. Lin *Phy Rev B* **22**, 3629 (1980).
- [21] J. P. Albert et al *Phy Rev B* **16**, 4619 (1977).
- [22] R A Evarestov, I V Murin et A V Ptrov *J. Phys. Condens. Matter* **1** 6603-6609. (1989)
- [23] E. L. Shilery *Phy Rev B* **59**.9579 (1998).
- [24] :E. Morris, T. Groy, and K. Leinenweber, *J Phys Chem. Solids* **62**, 1117 (2001).
- [25] :D. N. Batchelder and R. O. Simmons *J Chem Phys* **41**, 2324-2329 (1964).
- [26] :L. Gerward et al, *J. Appl. Cryst.* **25**, 578-581 (1992).
- [27] : C. Wong and D. B. Schuele *J. Phys. Chem. Solids*, Pergamon Precu, 1967. Vol. **28**, pp. 1225-1231.
- [28] : C. WONG and D. B. SCHUELE *J. Phys. Chem. Solids* Pergamon Press 1968. Vol. **29**, pp. 1309-1330.
- [29] Samara G A *Phys. Rev. B* **2**, 4194 (1970).
- [30] G. A. Samara, *Phys. Rev. B* **13**, 4529 (1976).
- [31] HUFFMAN D, R, and NORWOOD M, H, *Phys. Rev.* **117**, 709 (1960).
- [32] P. S. Ho and L. Ruoff, *Phys. Rev.* **161**, 864 (1967)
- [33] S, Speziale T, S, Duffy *Phys Chem Minerals* **29**, 465 – 472 (2002)
- [34] C. R. A. Catlow, J. D. Comins, F. A. Germano, R. Tharley, W. Hayes, *J. Phys. C* **11**, 3197 (1978).
- [35] Gerlich D., *Phys. Rev.* **135**, A1331 (1964).
- [36] M. O. Manasreh, D. O. Pederson, *Phys. Rev. B* **31**.3960 (1985).
- [37] R. T. Poole *Phy rev B* **12**, 5872 (1975).

- 
- [38] P. Kireev, « la physique des semiconducteurs », 2<sup>ème</sup> édition Moscou, (1975).
- [39] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, Density Functional Theory (Springer, Berlin, 1990).
- [40] J.C Slater Phys Rev. **34**, 1293 (1929).
- [41] Hohenberg P, Kohn W. Phys Rev **136**, B864 (1964).
- [42] Kohn W, Sham L.J.. Phys Rev **140**:A1133–8. (1965).
- [43] A.N. Andriotis, Phys. Rev. B **58**, 15300 (1998).
- [44] R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford university press • new york clarendon press • oxford (1989).
- [45] J.P. Perdew and A. Zunger. Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981) .
- [46] J. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof. Rev. Lett, **77**, 3865 (1996).
- [47] C. Herring, Phys, Rev. **57**, 1169 (1940).
- [48] Neil w. Ashcroft N. David Mermin, « Solid State Physics ». Cornell University (1976).
- [49] Kittel C. Introduction to solid state physics (7ed., Wiley, 1996)(T)(C)(ISBN 0471111813).
- [50] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. Rev. Mod . Phys. **64**, 1045 (1992).
- [51] J.C Phillips and L.Kleinman. Phy.Rev.**116**,287 (1959).
- [52] L. Kleinman and D.M. Bylander, Phys. Rev. Lett, **48**, 1425 (1982).
- [53] L. Kleinman and James C. Phillips, Phys. Rev. **118**,1153 (1960).
- [54] D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).
- [55] Troullier and José. Luis. Martins. Phys. Rev B. **43**. 1993 (1991).
- [56]J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **33**, 8800 (1986).
- [57]J .M. Leger, J. Haines, A. Atouf, O. Schuete, S. Hull, Phys. Rev. B **52**, 13247 (1995).
- [58]Murnaghan F D Proc, Natl Acad, Sci, USA **30**, p 244 (1944).
- [59]M. Born and K. Huan, Dynamical Theory of Crystal Lattices (Clarendon, Oxford, 1956).
- [60]Tian-hui et al Physica B **405**, 363- 368 (2010).

## ملخص:

موضوع هذا البحث هو دراسة تأثير الضغط الهيدروستاتيكي على الخواص البنيوية و المرنة والإلكترونية للمركبات المكونة من الفلور  $\text{CaF}_2$  و  $\text{BaF}_2$  : باستعمال نظرية DFT . طريقة الحساب المستخدمة هي PPW يعمل في برنامج الحساب CASTEP تحت تقريب GGA و LDA . النتائج المحصل عليها تثبت أن تأثير الضغط ، البنيات البلورية للمركبين تمر من البنية ذات الشكل المكعب إلى البنية ذات الشكل متوازي المستطيلات بالنسبة للمركبين ، المعالم البنيوية و ثوابت المرونة في حالة التوازن موافقة للنتائج النظرية والتجريبية الموجودة. ثوابت المرونة في كل تركيبة بنيوية تمثل عموما بشكل خطي متصاعد بدلالة الضغط وتحقق جيدا معايير الثبات الميكانيكي. المركبين عازلين كهربائيين ذات مجال طاقي غير مباشر  $\Gamma \rightarrow X$  بالنسبة لـ

$\text{CaF}_2$

و  $\Gamma \rightarrow \Delta(\text{top})$  بالنسبة لـ  $\text{BaF}_2$  في التركيبة البنيوية ذات الشكل المكعب ومباشر  $\Gamma \rightarrow \Gamma$  في التركيبة البنيوية ذات الشكل متوازي المستطيلات. في التركيبين البنيويتين فإن مختلف العصابات الطاقوية لها تغير خطي بدلالة الضغط بتقريبي GGA و LDA . طيف كثافة الحالة الإجمالية الإلكترونية يبين أن عصابة التكافؤ العليا مركبة من المدارات 2p لذرات الفلور بالنسبة للجسمين بينما عصابة الناقلية الأولى تتكون في أغلبيتها من المدارات 3p لذرات الكالسيوم بالنسبة لـ  $\text{CaF}_2$  ومن المدارات 6s بالنسبة لـ  $\text{BaF}_2$

**كلمات مفاتيح:** DFT (PPW)، الفلورية الترابية للفلور، الضغط العالي، الانتقال، ثوابت المرونة، البنية الإلكترونية.

## Abstract :

The subject of this work is to study the hydrostatic pressure effect on the structural, elastic and electronic properties of alkaline earth fluoride  $\text{BaF}_2$  and  $\text{CaF}_2$  using the pseudo-potential plane-wave (PPW) method implemented in the CASTEP code within the density functional theory (DFT) in the GGA and LDA approximations. Ours results show that under pressure, the two compounds undergo structural phase transition from fluorite-type (cubic) to cotunnite-type (orthorhombic). For the two compounds, the structural parameters and elastic constants at equilibrium state are in good agreement with the available theoretical and experimental data. In each phase, the elastic constants presented a linear and a increasing behavior versus pressure and it verified very well the mechanic stability criteria. The  $\text{CaF}_2$  and  $\text{BaF}_2$  are electric insolent with a indirect band gap  $X \rightarrow \Gamma$  for  $\text{CaF}_2$  and  $\Delta(\text{top}) \rightarrow \Gamma$  for  $\text{BaF}_2$  in cubic phase and a direct band gap  $\Gamma \rightarrow \Gamma$  in orthorhombic phase. For the both phases, the differents energy band gaps exhibit a linear dependence of pressure with GGA and LDA. The total density of states (DOS) spectra show that (UVB) for each compound is formed by the contribution of '2p' Fluorine orbital but the conduction band (CB) is mainly due to '3p' Ca orbital for  $\text{CaF}_2$  and '6s' Ba orbital for  $\text{BaF}_2$ .

**Keywords:** DFT (PPW), Alkaline-earth fluorides, high pressure, transition, elastic constant, electronic structure.

## Résumé :

Le sujet de ce mémoire est d'étudier l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés structurales, élastiques et électroniques des systèmes à base de fluor :  $\text{BaF}_2$  et  $\text{CaF}_2$  en utilisant la théorie de la DFT. La méthode de calcul utilisée est celle du Pseudo-potential et Ondes Planes (PPW) implémentée dans le logiciel de calcul CASTEP, sous l'approximation GGA et LDA. Nos résultats montrent que sous l'effet de la pression, les structures cristallines des deux systèmes passent de la phase cubique (fluorite) à la phase orthorhombique (cotunnite). Pour les composés , les paramètres structurels et les constantes élastiques à l'équilibre sont en bonne concordance avec les données théoriques et expérimentales disponibles. Les constantes élastiques ( $C_{ij}$ ) dans chaque phase présentent en général un comportement croissant et linéaire en fonction de la pression et vérifient bien les critères de stabilité mécanique. Les deux composés sont des isolants électriques à gap indirect  $X \rightarrow \Gamma$  pour le  $\text{CaF}_2$  et  $\Delta(\text{top}) \rightarrow \Gamma$  pour le  $\text{BaF}_2$  dans la phase cubique et direct  $\Gamma \rightarrow \Gamma$  dans la phase orthorhombique. L'évolution des différents gaps d'énergie en fonction de pression est croissante dans les deux phases pour les approximations utilisées. Les spectres de densité d'états totales montrent que la bande de valence supérieure (UVB) est constituée par les orbitales '2p' des atomes du Fluor tandis que la bande de conduction (CB) est formée en majorité par les orbitales '3p' des atomes Ca pour le  $\text{CaF}_2$  et les orbitales '6s' des atomes pour le  $\text{BaF}_2$ .

**Mots clés:** DFT (PPW), Alcalino-terreux de fluor, haute pression, transition, constantes élastiques, structure électronique.