

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE Ferhat Abbas de Setif

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



THESE

présentée pour obtenir le diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES PHYSIQUES

Spécialité : Physique des matériaux solides

Par

RADJAI MISSOUM

THEME

Etude Ab initio des propriétés structurales, élastiques et
électroniques des composés de Zintl Ba_2P_7X ($X = Cl, Br, I$)

Soutenue le :11/02/2020

Devant le Jury :

K. KASSALI	Professeur	Universté de Sétif1	Président
D. MAUCHE	Professeur	Universté de Sétif1	Encadreur
S.MAHTOUT	Professeur	Universté de Bejaia	Examineur
I. BELABBAS	Professeur	Universté de Bejaia	Examineur
M. DEHBAOUI	MCA	Universté de Medea	Examineur
K. HADDADI	MCA	Universté de Sétif1	Examineur
N. GUECHI	MCA	Universté de Sétif1	Invité

Résumé

Dans ce manuscrit, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques et électroniques sous l'effet de la pression hydrostatique pour les composés de phase Zintl ternaire de la forme Ba_2P_7X où ($X = Cl, Br, I$), qui se cristallisent dans la structure monoclinique et appartiennent au groupe $P2_1 / m$ ($N^\circ 11$). Nous avons utilisé la méthode de calcul ab initio, qui est celle du pseudo potentiel et ondes planes ($PP - PW$) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémenté dans le code $CASTEP$, en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof $GGA PBEsol$. Les géométries d'équilibres des composés étudiés ont été optimisées à $T = 0K$ pour des pressions entre 0 et $15GPa$ via $CASTEP$. Pour une bonne description du comportement mécanique des matériaux considérés sous l'effet de la pression, nous avons calculé d'abord leurs constantes élastiques en état monocristallin C_{ijs} , et à partir de ces valeurs numériques obtenues pour les C_{ijs} nous avons estimé, les modules élastiques isotropes et leurs propriétés associées pour les phases monocristalline et polycristalline, notamment le module de compressibilité, le module de cisaillement, le module de Young, le coefficient de Poisson, les indices d'anisotropie élastique, l'indicateur de Pugh du comportement fragile / ductile, la vitesse d'onde élastique et la température de Debye, en utilisant des approximations de Voigt, Russ et Hill. Comme nous avons employées les valeurs numériques de C_{ijs} pour vérifier leurs stabilités mécaniques. Nous avons également abordé les propriétés électroniques : la structure de bande, les diagrammes de densité d'états électroniques totale et partielle ($TDOS$ et $PDOS$) ainsi que la distribution électronique

Abstract

In this manuscript, we have studied the structural, elastic and electronic properties under the effect of hydrostatic pressure for the ternary Zintl phase compounds of the form Ba_2P_7X where ($X = Cl, Br, I$), which crystallize in the structure monoclinic and belong to the group $P2_1 / m (N^\circ 11)$. We used the ab initio calculation method, which is that of the pseudo potential and plane waves ($PP - PW$) in the framework of the density functional theory (DFT) and implemented in the $CASTEP$ code, by processing the Exchange energy and correlation by the approximation of the generalized gradient of Perdew-Burke-Ernzerhof $GGAPBEsol$. The equilibrium geometries of the studied materials have been optimized at $T = 0K$ for different pressure values between 0 and $15GPa$ by using the $CASTEP$ package. For a good description of the mechanical behavior of the studied compounds, we have first calculated their single-elastic constants C_{ijs} , and from these numerical values obtained for the C_{ijs} we estimated, isotropic elastic moduli and their related properties for single-crystal and polycrystalline phase, including the namely bulk modulus, shear modulus, Young's modulus, Poisson's ratio, elastic anisotropy indexes, Pugh's indicator of brittle/ductile behavior, elastic wave velocities and Debye temperature, using Voigt, Russ and Hill approximations. As we have used the numerical values of C_{ijs} to check their mechanical stabilities. We also discussed the electronic properties : band structure, total and partial electronic density diagrams ($TDOS$ and $PDOS$) as well as electronic distribution.

ملخص

في هذا البحث تمّ تقديم دراسة نظرية للخصائص البنيوية، المرنة والإلكترونية تحت تأثير الضغط الهيدروستاتيكي لمركبات طور زنتل (Zintl) الثلاثية من النموذج Ba_2P_7X حيث $(X=Cl, Br, I)$ ، والتي تتبلور في هيكل أحادي وتنتمي إلى مجموعة $P 2_1 / m (N11)$.

استخدمنا طريقة الحساب *ab initio* في إطار نظرية دالية الكثافة الإلكترونية (DFT) إضافة إلى نظرية الكمونات الكاذبة (PP) والأمواج المستقرة (PW). الخصائص البنيوية، الإلكترونية والمرئية للمركبات المدروسة لطاقة التبادل- الارتباط (Exc)، تمّ حسابها باستعمال تقريب التدرج المعمم (GGA-PBEsol) باستعمال البرنامج CASTEP.

قمنا بدراسة تأثير الضغط على الخصائص البنيوية للمركبات المدروسة من أجل $T=0GPa$ وضغوط بين 0 و $15GPa$ كما قمنا أيضا بدراسة تأثير الضغط على الخصائص المرئية للحصول على وصف جيد للسلوك الميكانيكي للمواد المدروسة.

قمنا أولاً بحساب ثوابتهم C_{ij} في حالة أحادية البلورة *monocrystal*، ومن هذه القيم العددية التي تم الحصول عليها ل C_{ij} ، تمّ إيجاد الخصائص المرتبطة بأحادية البلورية *monocrystal* ومتعددة الكريستالات *polycrystal*، ولا سيما معامل الانضغاط، معامل القص، معمل يونغ، معيار بواسون، مؤشر تباين الخواص المرنة ل Pugh، سرعة الموجة المرنة ودرجة حرارة Debye، باستخدام تقريبية Voigt، Russ، Hill، كما استخدمنا القيم العددية ل C_{ij} للتحقق من الثبات الميكانيكي. ناقشنا أيضاً الخصائص الإلكترونية من خلال حساب مستويات الطاقة، كثافة الحالات (DOS) الكلية (TDOS) والجزئية (PDOS) بالإضافة إلى التوزيع الإلكتروني.

Remerciements

Louange à Dieu tout puissant et clément qui m'a réussi de poursuivre mes études supérieures, et qui m'a offert la santé et la volonté pour réaliser ce travail.

Je souhaiterais dans un premier temps exprimer mes remerciements les plus profonds envers mon Directeur de thèse, le Professeur Djamel Maouche d'avoir accepté de diriger et suivre ce travail. De façon générale, je le remercie pour ses conseils qui ont été vraiment appréciés et ses qualités humaines.

Je remercie vivement monsieur Kamel Kassali, Professeur à l'université de Sétif, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury.

Je remercie également les Professeurs Sofiane Mahtout, Imad Belabbas et les Docteurs Mourad Dehbaoui, Khelifa Haddadi d'avoir accepté d'examiner mon travail, et d'être membres du jury.

Je remercie chaleureusement le Docteur Nacir Guechi de l'université de Sétif, pour ses conseils et son choix du composé étudié et son encouragement, je le remercie notamment d'avoir été disponible et prêt à avoir des discussions scientifiques à toutes heures et prêt à m'aider à tous moments.

J'exprime aussi mes remerciements à mes amis les plus proches d'avoir m'aider chacun à sa manière : Messieurs les Docteurs H.Zitouni, D.Houatis, M.Ahmed.Ammar, Z.Kechidi, M.Media, N.Zaghou et T.Bitam.

J'exprime également ma reconnaissance au personnel du laboratoire de physique des Techniques Expérimentales et ses Applications d'Université Yahia Fares de Medea qui de près ou de loin à contribuer au bon déroulement de cette thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mes parents rabi yarhamhoum qui m'ont certainement donné le goût de la connaissance et mes frères (Othmen, Zitouni et Mustapha) et mes sœurs (Nacira, Hadjira et Louiza).

Ma dernière pensée va à ma femme, Nora, qui a su me supporter et me soutenir et à nos fils, Mohamed et Younes.

Missoum.

Dedicaces

Ce travail est dédié aux membres de ma famille présents ou partis :

À mes parents (rabi yarhamhom),

À mes frères et mes soeurs,

À ma chère femme et mes enfants Mohamed et Younes,

À toute ma famille,

À tous mes amis,

À tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin, je dédie ce modeste travail.

Missoum.

Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées :

DFT Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)

LDA Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)

LSDA Approximation de la densité de spin locale (Local Spin Density Approximation)

GGA Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)

APW Onde plane augmentée (Augmented Plane Wave)

PP Pseudopotentiel (Pseudo-potential)

US – PP Pseudopotentiels ultradoux (Ultrasoft pseudopotential)

PW Onde plane (Plane Wave)

ZB Zone de Brillouin (Brillouin zone)

$E_{Cut-off}$ Energie de coupure (Cutoffenergy)

E_{XC} Energie d'échange-corrélation (Exchange-Correlation energy)

EOS Equation d'état (Equation of state)

B Module de compressibilité (Bulk modulus)

B' Dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité

SG Groupe d'espace (Space Group)

G Module de cisaillement (Shear modulus)

E Module de Young (Young Modulus)

ν Coefficient de Poisson (Poisson coefficient)

C_{ijkl} Tenseur des constantes élastiques

S_{ijkl} Tenseur des constantes de déformabilités

A^U Facteur d'anisotropie universel

E_F Energie de Fermi (Fermi energy)

E_g Bande interdite (Energy band gap)

DOS Densité d'états (Density of states)

TDOS/PDOS Densité d'états totale/partielle (Total/Partial density of states)

Table des matières

Introduction	14
1 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	19
1.1 Introduction	19
1.2 Equation de Schrödinger	20
1.3 Approximation de Born-Oppenheimer	21
1.4 Approximation du champ auto-cohérent :	22
1.4.1 Approximation de Hartree	22
1.4.2 Approximation de Hartree-Fock	24
1.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	26
1.5.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	28
1.5.2 Approche de Kohn-Sham	30
1.6 La fonctionnelle d'échange et de corrélation	32
1.6.1 L'approximation de la densité locale (LDA)	32
1.6.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	34
1.6.3 Résolution des équations de Kohn et Sham	34
2 Approches d'Ondes Planes et Pseudopotentiels	37
2.1 Introduction	37
2.2 Ondes planes	38
2.2.1 Théorème de Bloch	39
2.2.2 Echantillonnage de la première zone de Brillouin	39
2.2.3 La base d'ondes planes	40

2.2.4	La méthode des pseudopotentiels	41
2.2.5	La méthode PAW (Projector Augmented Wave) :	45
3	Description du code CASTEP et détails de calculs	46
3.1	Introduction :	46
3.2	Le logiciel CASTEP	46
3.3	Optimisation de la géométrie avec CASTEP	47
3.4	Propriétés élastiques	49
3.4.1	Introduction :	49
3.4.2	Tenseurs de contraintes et tenseurs de déformations	49
3.4.3	La loi de Hooke	51
3.5	Propriétés mécaniques	54
3.5.1	Module de Young E :	54
3.5.2	Coefficient de Poisson	55
3.5.3	Module de compression B et module de cisaillement G	56
3.5.4	Anisotropie	59
3.5.5	Vitesses de propagation des ondes élastiques et température de Debye	60
3.5.6	Critères de stabilité mécanique du cristal	61
3.6	Propriétés Electroniques	62
3.6.1	Structure de bandes électroniques	62
3.6.2	Densité d'états électroniques	64
4	Résultats et Discussions	66
4.1	Introduction	66
4.2	Méthode et paramètre de calcul	67
4.3	Propriétés structurales	68
4.4	Propriétés structurales étudiées à pression nulle	69
4.5	Propriétés structurales étudiées à pression non nulle	71
4.5.1	Equation d'état des matériaux Ba_2P_7X ($X = Cl, Br$ et I) :	71
4.6	Propriétés élastiques	83
4.7	Propriétés élastiques étudiées à pression nulle	83

4.7.1	Stabilité mécanique :	85
4.7.2	Propriétés élastiques des composés en phase polycristalline	85
4.7.3	Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et température de Debye	88
4.8	Propriétés élastiques étudiées à pression non nulle	89
4.8.1	Effet de la pression sur les C_{ij}	89
4.8.2	Stabilité mécanique sous pression	96
4.8.3	Effet de la pression sur les modules d'élasticité isotropes	97
4.8.4	Effet de la pression sur la température de Debye et les vitesses moyennes longitudinales et transversales	101
4.9	Propriétés électroniques	106
4.9.1	Propriétés électroniques à pression nulle	107
4.9.2	Structure des bandes électroniques	107
4.9.3	Densité d'états électroniques	111
4.9.4	Analyse de la population de Mulliken	117
	Conclusion	118

Liste des Tables

4.1 Paramètres structuraux d'équilibre.....	69
4.2 Les valeurs des coordonnées internes d'équilibre.	70
4.3 Module de compressibilité B et sa première dérivée B'	72
4.4 Les constantes élastiques Cij	84
4.5 Les modules d'élasticités isotropes	86
4.6 La densité, les vitesses du son et la température de Debye	88
4.7 Le fit quadratique des modules d'élasticité isotropes	100
4.8 Coefficients de pression de premier ordre et de deuxième ordre des modules d'élasticité isotropes.....	100
4.9 Le fit quadratique des vitesses moyennes longitudinales et transversales	106
4.10 Les Coefficients de pression de premier ordre et de deuxième ordre ..	106
4.11 Energies des transitions (bandes interdites).....	112
4.12 La longueur de la liaison P-P.....	116
4.13 Charges partielles et totales et charges transférées	119

Liste des Figures

1.1 Les répulsions électrons-électrons.	22
1.2 Représentation schématique du cycle auto cohérent dans le cadre de la DFT.....	35
2.2 Représentation schématique de la construction de la pseudo fonction d'onde et le Pseu-dopotential.....	42
3.1 Schéma de principe de détermination de l'état fondamental géométrique d'un système.....	47
3.2 Diagramme contrainte-déformation d'un matériau.....	54
3.3 Un matériau soumis à une tension unidimensionnelle.....	55
3.4 Illustration d'un Essai de cisaillement.....	56
3.5 Première zone de Brillouin pour le réseau monoclinique	63
4.1 Structure cristalline de la phase monoclinique de phase Zintl Ba_2P_7Br ...	67
4.2 Energie en fonction du volume ajustée à l'équation d'état de Birch-Murnaghan	72
4.3 Energie en fonction du volume ajustée à l'équation d'état Murnaghan .	73
4.4 Equations d'états $P(V)$, ajustées à l'équation d'état de Birch-Murnaghan	75
4.5 Equations d'états $P(V)$, ajustées à l'équation d'état de Murnaghan.	76
4.6 Equations d'états $P(V)$, ajustées à l'équation d'état de Vinet.	77

4.7 La variations de la pression avec les constantes du réseau et avec le volume unitaire.....	79
4.8 La Variation de la pression avec l'angle.	80
4.9 Variation des constantes élastiques C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} et C_{66} pour Ba_2P_7Cl	89
4.10 Variation des constantes élastiques C_{12} , C_{13} , C_{15} , C_{23} , C_{25} et C_{46} pour Ba_2P_7Cl	90
4.11 Variation des constantes élastiques C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} et C_{66} pour Ba_2P_7Br	91
4.12 Variation des constantes élastiques C_{12} , C_{13} , C_{15} , C_{23} , C_{25} et C_{46} pour Ba_2P_7Br	92
4.13 Variation des constantes élastiques C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} et C_{66} pour Ba_2P_7I	93
4.14 Variation des constantes élastiques C_{12} , C_{13} , C_{15} , C_{23} , C_{25} et C_{46} pour Ba_2P_7I	94
4.15 Variation des modules d'élasticité isotropes B, G et E avec la pression pour Ba_2P_7Cl	96
4.16 Variation des modules d'élasticité isotropes B, G et E avec la pression pour Ba_2P_7Br	97
4.17 Variation des modules d'élasticité isotropes B, G et E avec la pression pour Ba_2P_7I	98
4.18 Variation du rapport B/G en pression pour les trois composés.	99

4.19 Variation du rapport de poisson en fonction de pression pour les trois composés.	100
4.20 Evolution de la température de Debye avec la pression.	101
4.21 Evolution des vitesses moyennes, longitudinales, et transversales avec la pression pour Ba ₂ P ₇ Cl.	102
4.22 Evolution des vitesses moyennes, longitudinales, et transversales avec la pression pour Ba ₂ P ₇ Br.	103
4.23 Evolution des vitesses moyennes, longitudinales, et transversales avec la pression pour Ba ₂ P ₇ I.	104
4.24 Structure de bandes électroniques pour Ba ₂ P ₇ Cl.	107
4.25 Structure de bandes électroniques pour Ba ₂ P ₇ Br.	108
4.26 Structure de bandes électroniques pour Ba ₂ P ₇ I.	109
4.27 Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour Ba ₂ P ₇ Cl.	112
4.28 Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour Ba ₂ P ₇ Br.	113
4.29 Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour Ba ₂ P ₇ I.	114
4.30 La structure du groupe P ³⁻ ₇	115

Introduction

La physique de la matière condensée et les sciences des matériaux jouent un rôle très important à cause de leurs utilisations technologiques dans des dispositifs divers, elles sont liées à la compréhension et à l'exploitation des systèmes d'électrons et de noyaux en interaction. Donc pour comprendre les différentes propriétés physiques (électroniques, structurales, ...) des systèmes complexes, il est nécessaire d'étudier le milieu physique dans lequel se déplacent les électrons, et cela fait par l'intermédiaire des méthodes de calculs. En conséquence, une activité de recherche très importante a été dédiée à l'étude des composés Zintl.

Les phases classiques de Zintl sont une classe de composés intermétalliques composés d'éléments électro-positifs (alcalins et alcalino-terreux), où les électrons de valence des atomes électropositifs sont attribués à des atomes plus électronégatifs comme les éléments des groupes 13 et 15 [1]. Ces derniers réalisent leur octet¹ d'électrons en formant des liaisons chimiques et en ayant des paires d'électrons libres. L'intérêt porté à l'étude de ces composés s'est nettement accentué au cours des dernières décennies, en raison principalement de la grande diversité structurale de ces composés, ainsi que de la simplicité évidente ou prospective de leurs systèmes de liaison entre composés intermétalliques polaires. Les exemples comprennent, dans les composés A_3P_7 , ($A =$ métal alcalin), un électron est donné pour chaque atome A afin de permettre la formation de la cage P_7^{-3} [2, 3], dans Ba_3P_{14} , trois atomes de Ba donnent chacun deux électrons permettant la formation de deux cages P_7^{-3} [4], dans Ba_2P_7Cl sel Zintl, la charge totale de deux cations Ba^{2+} est compensée par une combinaison de Cl^- et P_7^{-3} d'anions. Suite à l'étude de cette famille de structures (P_7^{-3}) Juli-Anna Dolyniuk et Kirill Kovnir comprennent

¹La règle de l'octet est une règle chimique simple qui énonce que les atomes avec un numéro atomique $Z > 4$ tendent à se combiner de façon à avoir huit électrons dans leur couche de valence, ce qui leur donne la même configuration électronique qu'un gaz rare.

que Ba_2P_7Br et Ba_2P_7I sont isostructural [2]. Un grand nombre de composés de Zintl ont été synthétisés, leurs structures offrent des propriétés physiques abondantes et intéressantes, telles que la semi-conductivité, et la supraconductivité. Dans une étude expérimentale récente, Juli-Anna Dolyniuk et Kirill Kovnir [2] ont synthétisé la nouvelle phase Zintl Ba_2P_7X (phosphure de baryum et d'indium) et analysé sa structure cristalline.

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés ternaires Ba_2P_7X avec ($X = Cl, Br, I$). Ces matériaux connus par les polyphosphures P_7^{-3} , sont formés sous diverses structures cristallines et différents éléments [2, 5, 6]. Les structures électroniques des polyphosphures peuvent être rationalisées par l'application du concept Zintl [1, 7], appelée «phases de Zintl», baptisée du nom d'Edward Zintl, pionnier de leur exploration et de la justification de leurs structures [8–10].

Les deux composés Ba_2P_7Br et Ba_2P_7I sont cristallisés dans un nouveau type de structure monoclinique du groupe spatial $P2_1/m(No11)$ et sont isostructuraux en Ba_2P_7Cl [2]. Les structures cristallines de Ba_2P_7X ($X = Cl, Br, I$) montrent la présence de groupes P_7^{-3} avec des anions halogénés X^- et des cations de baryum Ba^{2+} , dans une structure monoclinique dont le groupe d'espace $P2_1/m(No11)$.

L'objectif du travail de recherche qui m'a été confié est de prédire les propriétés structurales, mécaniques et électroniques, des composés ternaires Ba_2P_7X avec ($X = Cl, Br, I$) en employant la méthode de premiers principes de la *DFT*. À la connaissance des auteurs, aucune étude théorique ou expérimentale de l'élastique n'a été effectuée. Par conséquent, dans le présent travail nous présentons une étude des variations relatives des constantes élastiques en fonction de la pression hydrostatique. Les résultats présentés dans ce travail peuvent être utiles pour évaluer les applications technologiques potentielles de Ba_2P_7X . La connaissance des constantes élastiques des matériaux cristallins est essentielle pour comprendre un certain nombre de leurs propriétés physiques de base. En particulier, ces constantes fournissent des informations sur la stabilité et la rigidité du matériau vis-à-vis des contraintes exercées de l'extérieur [11]. La connaissance de la dépendance à la pression des constantes élastiques et des paramètres de réseau est importante pour de nombreuses technologies modernes [11, 12]. Les matériaux étudiés sont des semi-conducteurs, ces derniers couvrent des domaines industriels très divers tels que l'informatique, l'automobile, télécommunications. . . , les semi-conducteurs à

grand gap occupe une position dominante puisqu'ils sont considérés comme des matériaux les plus prometteurs pour la réalisation de composants électroniques pouvant fonctionner à très hautes températures, à très forte puissance et en milieu hostile. Dans notre cas les composés semi-conducteurs Ba_2P_7X peuvent être émettrice de lumière visible, LED (Light Emitting Diode) allant de l'orange jusqu'au jaune.

Dans ce mémoire, une étude est effectuée par une des méthodes *ab initio* (de premier principe). Les méthodes de résolution peuvent être subdivisées en trois groupes : i. Les méthodes empiriques, qui utilisent les données expérimentales pour trouver les valeurs des paramètres. ii. Les méthodes semi-empiriques, qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées. iii. Les méthodes *ab-initio* (de premier principe), qui utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètre d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Le premier principe est associé avec les principes fondamentaux de la mécanique quantique. Ces méthodes remplacent des expériences très coûteuses et même parfois irréalisables en laboratoire, elles sont un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux. La méthode *ab initio* que nous avons utilisé dans ce mémoire est la méthode du pseudopotentiel et ondes plane ($PP - PW$) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité ($DFT : Density functional theory$), implémentée dans le code *CASTEP*. La fonctionnelle d'échange et corrélation est traitée dans l'approximation du gradient généralisé proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof ($GGA - PBEsol$).

Le travail du présent manuscrit est devisé en quatre chapitres et organisé comme suit :

D'abord une brève introduction sur les matériaux à étudier, suivie d'un premier chapitre où nous présenterons les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) par le moyen de laquelle est effectué ce travail. La méthode est utilisée pour résoudre le problème électronique résultant de l'introduction de l'approximation de Born-Oppenheimer dans l'équation multi-corps de Schrödinger, et les approximations utilisées pour traiter la partie d'énergie d'échange-corrélation.

Le deuxième chapitre est basé sur la description des deux approches employées pour résoudre les équations mono-électroniques de Kohn-Sham, l'approche des ondes planes pour l'expansion des orbitales mono-électroniques de Kohn-Sham et l'approche des pseudo-potentiels pour traiter l'interaction coulombienne électrons-noyau (potentiel externe).

Le troisième chapitre rapporte une description approfondie des codes de calcul utilisés dans le présent travail; le code *CASTEP* employé pour simuler les propriétés structurales, mécaniques et électroniques des systèmes considérés.

Dans le dernier chapitre le travail est consacré à la présentation des résultats obtenus concernant les propriétés structurales, mécaniques et électroniques des composés Ba_2P_7Cl , Ba_2P_7Br et Ba_2P_7I . Une comparaison de leurs performances est réalisée et décrite pour les cas de travail expérimental existant.

A la fin, le travail est couronné par une conclusion générale et des perspectives.

Chapitre 1

La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

1.1 Introduction

Les propriétés physiques et chimiques de la matière dans ses formes, atomique, liquide et solide et leurs compréhensions peuvent être décrites par le comportement de ses constituants « électron et noyau » et leurs interactions. Les interactions entre un nombre élevé des électrons donnent naissance à des propriétés des solides. Le calcul de la structure électronique des molécules et des solides est une discipline qui est née au cours du siècle dernier. Elle a connu un développement fulgurant ces quarante dernières années grâce aux progrès de l'informatique et la puissance de calcul de plus en plus grande des ordinateurs. Pour le calcul des propriétés électroniques, structurales et mécaniques...etc des systèmes les plus complexes en utilisant les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base. Ces derniers modèles ont comme fondement la mécanique quantique et plus précisément l'équation de Schrödinger de plusieurs particules en interaction, et comme le nombre de particules est généralement énorme, ce qui rend la solution de l'équation de Schrödinger impossible, d'autres alternatives ont été proposées pour surmonter cette difficulté. L'une d'elles est la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*).

1.2 Equation de Schrödinger

Soit un système composé de N_α atomes et N électrons. Afin d'obtenir les quantités intéressantes comme l'énergie E ou la fonction d'onde ψ , fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute l'information du système, il faut résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps qui a été établie par Erwin Schrödinger en 1925 [13] elle s'écrit comme suit :

$$H | \psi \rangle = E | \psi \rangle, \quad (1.1)$$

Où H est le hamiltonien non relativiste, non magnétique, défini de la manière suivante :

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{ne} + V_{nn}, \quad (1.2)$$

Tels que :

- $T_e = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$: est l'énergie cinétique des électrons.
- $T_n = - \sum_A^{N_\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2$: est l'énergie cinétique des atomes.
- $V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: est le potentiel d'interaction électron-électron.
- $V_{ne} = - \sum_i^N \sum_A^{N_\alpha} \frac{Z_A e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}$: est le potentiel d'interaction noyau-électron.
- $V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_A^{N_\alpha} \sum_{B \neq A}^{N_\alpha} \frac{Z_A Z_B e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}$: est le potentiel d'interaction noyau-noyau.

On peut écrire le hamiltonien H sous la forme

$$H = \left[\begin{array}{c} - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_A^{N_\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_i^N \sum_A^{N_\alpha} \frac{Z_A e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \\ \frac{1}{2} \sum_A^{N_\alpha} \sum_{B \neq A}^{N_\alpha} \frac{Z_A Z_B e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \end{array} \right], \quad (1.3)$$

où M , m , \vec{r}_i et \vec{R}_A désigne respectivement la masse du noyau, la masse de l'électron i , les vecteurs positions électroniques et nucléaires servant à la localisation de chacun des électrons du système et de chacun de ses noyaux A , centrés sur ses sites atomiques. Les indices $i = (1, \dots, N)$

et $A = (1, \dots, N\alpha)$ sont ainsi adoptées de manière à distinguer les grandeurs électroniques des grandeurs nucléaires. L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

$$(T_e + T_n + V_{ee} + V_{ne} + V_{nn}) \psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = E \psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots). \quad (1.4)$$

En physique du solide le nombre des particules en interaction est de l'ordre du nombre d'Avogadro $\approx 10^{23}$. Ceci nécessite une solution d'un système d'équations de Schrödinger contenant un nombre d'équations différentielles simultanées de l'ordre 10^{23} . Etant difficile de résoudre ce système d'équations, soient données même dans les cas d'interactions d'un nombre de particules peu élevé. C'est pourquoi les nombreuses approches visant à résoudre cette équation font appel à quelques approximations fondamentales. On commence par la première approximation, celle de Born-Oppenheimer.

1.3 Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation que nous pouvons faire a été élaborée conjointement par Born et Oppenheimer en 1927 [14]. Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, sa justification réside dans le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons (la masse d'un proton ou un neutron est d'environ 1836 fois aussi grande que la masse de l'électron). On considère que les atomes sont beaucoup plus lents (car plus gros) que les électrons. Le mouvement électronique peut ainsi être séparé de celui des noyaux : les électrons se déplacent alors sur une surface d'énergie potentielle dans le champ des noyaux. En d'autres termes, les noyaux apparaissent immobiles aux électrons. Si les noyaux sont immobiles, leurs énergies cinétiques sont nulles et l'interaction entre les noyaux devient constante. La fonction d'onde peut être écrite comme le produit d'une fonction d'onde électronique et d'une fonction d'onde nucléaire selon :

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_n(\vec{R}) \psi_e(\vec{r}, \vec{R}), \quad (1.5)$$

Le Hamiltonien peut ainsi être défini comme :

$$H = H_e + H_n, \quad (1.6)$$

où H_e et H_n désignent les Hamiltoniens électronique et nucléaire, respectivement, par la suite l'équation de Schrödinger électronique s'écrit :

$$H_e = \underbrace{-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_A^{N_\alpha} \frac{Z_A e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}}_{\sum_i^N h_i} + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (1.7)$$

ou bien

$$H_e = \sum_i^N h_i + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (1.8)$$

où h_i est l'Hamiltonien mono-électronique.

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

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e, \quad (1.9)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. Cette approximation réduit d'une façon significative le degré de complexité ce pendant la nouvelle fonction d'onde du système dépend de N corps, d'autres approximations supplémentaires sont requises pour pouvoir résoudre effectivement cette équation.

1.4 Approximation du champ auto-cohérent :

1.4.1 Approximation de Hartree

Cette approximation a été introduite premièrement par Douglas Hartree en 1928 [15]. Comme l'équation 1.9 est un problème à N corps (à cause du terme d'interaction électron-électron), elle ne peut pas être résolue exactement (sauf pour les cas avec un seul électron). Le traitement consiste à réduire le problème de N_e corps à celui d'une seule particule, ce qui

permet de considérer des fonctions d'onde approchées. Pour cela, l'approximation la plus simple consiste à considérer que les électrons comme indépendants, dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons, donc leur mouvement est décorrélé¹. Ainsi, si on considère deux électrons 1 et 2, la probabilité de présence de l'électron de coordonnées r_1 dans l'orbitale i est indépendante de celle de l'électron de coordonnées r_2 . voir fig.1-1

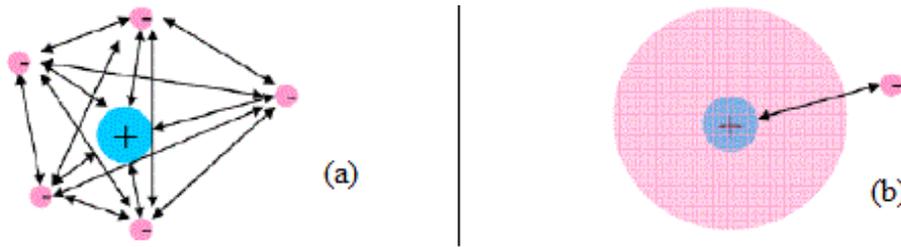


Figure 1-1 : Les répulsions électrons-électrons

Le potentiel de Hartree s'écrit

$$V^H = \int dr'^3 \frac{\rho(r')}{|r - r'|}, \quad (1.10)$$

où V^H est le potentiel de Hartree pour le $i^{\text{ème}}$ électron qui remplace l'interaction électrostatique électrons-électrons avec tous les autres électrons. La densité d'électrons dans l'équation 1.10 est donnée par :

$$\rho_i = \sum_{j(j \neq i)}^N |\phi_j(\vec{r})|^2, \quad (1.11)$$

Le Hamiltonien d'un tel système s'écrit :

$$H_e = \sum_i^N h_i, \quad (1.12)$$

où h_i est le Hamiltonien mono-électronique défini comme :

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{ext} + V_i^H, \quad (1.13)$$

- $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$: énergie cinétique de l'électron i

¹Les électrons sont considérés comme étant des particules indépendantes (approximation de particules indépendantes), et chacun des électrons du système se meut dans le champ moyen créé par les autres électrons.

- V_{ext} : représente à la fois le potentiel dû aux noyaux.
- V_i^H : est le potentiel de Hartree pour le $i^{\text{ème}}$ électron.

Par ailleurs, la fonction d'onde totale s'écrit

$$\psi^{HP}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \phi_i(\vec{r}_1), \phi_j(\vec{r}_2), \dots, \phi_i(\vec{r}_1), \quad (1.14)$$

cette fonction est un produit de spin-orbitales mono-électroniques. Elle est appelée produit de Hartree (Hartree Product (HP)).

L'opérateur h_i possède un ensemble de valeurs propres/ fonctions propres qui s'avèrent être des spin-orbitales :

$$h\phi_j(\vec{r}_i) = \varepsilon_i\phi_j(\vec{r}_i), \quad (1.15)$$

où ε_i : est l'énergie associée à la présence d'un électron dans la spin orbitale .

Le potentiel de Hartree, donné par l'équation 1.10, qui détermine les fonctions d'ondes monoélectroniques est exprimé en termes de ces mêmes fonctions d'ondes selon l'équation 1.11. C'est la raison pour laquelle cette approche est appelée approximation du champ autocohérent.

Le principal défaut de la méthode de Hartree est qu'elle ne tient pas compte du principe de Pauli, la fonction d'onde ψ^{HP} n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées de deux électrons. Cette méthode traite les électrons comme des particules discernables et néglige complètement la corrélation électronique et les effets d'échange. La méthode de Hartree-Fock est un raffinement appréciable de la méthode de Hartree, dans laquelle le produit de Hartree est remplacé par une fonction d'onde donnée par un déterminant de Slater, qui satisfait la condition de l'antisymétrie et permet d'introduire les effets d'échange électronique.

1.4.2 Approximation de Hartree-Fock

La forme de la fonction d'onde multiélectronique, qui décrit correctement le comportement des électrons, peut être déterminée à partir des considérations qui prennent en compte la physique de l'électron :

- Les électrons sont des particules indiscernables, la corrélation électronique ne doit pas être négligée,

- Les électrons sont des fermions caractérisés par des coordonnées spatiales et des coordonnées de spin (moment angulaire intrinsèque).

La fonction d'onde doit donc être anti-symétrique, c'est-à-dire que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif,

$$\psi(x_1, x_2) = -\psi(x_2, x_1), \quad (1.16)$$

En 1930 Fock [16] a montré que l'approximation de Hartree n'accepte pas cette caractéristique des interactions d'échange, car la fonction d'onde multiélectroniques de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli et ne vérifie pas la condition d'antisymétrie. Pour corriger ce défaut de l'approche de Hartree, Fock a proposé d'écrire la fonction d'onde multiélectronique sous la forme de déterminant de Slater de fonctions d'ondes monoélectroniques (spin orbitales) antisymétriques par rapport à l'échange de paire d'électrons :

$$\psi^{HF}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \cdots & \phi_N(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \cdots & \phi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(x_N) & \phi_2(x_N) & \cdots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix}, \quad (1.17)$$

où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation de cette fonction d'onde, $\phi_i(j)$ désigne le $i^{\text{ième}}$ spin orbitale monoélectronique et (j) indique la coordonnée spatiale et de spin de l'électron j regroupées dans la variable $\mathbf{x}_i = \{r_i, \sigma_j\}$, $\phi_i(j) \equiv \phi_i(r_i, \sigma_j)$.

Les spin orbitales sont données par le produit d'une fonction orbitale $\phi_i(r_j)$ et une fonction de spin $\alpha(\sigma_j)$ où $\sigma = \pm \frac{1}{2}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{spin } \alpha(\uparrow) \sigma = \frac{1}{2} \\ \text{spin } \beta(\downarrow) \sigma = -\frac{1}{2} \end{array} \right.$ Les fonctions de spin α et β obéissent à la condition d'ortho-normalité :

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \text{ et } \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0. \quad (1.18)$$

Le déterminant de Slater satisfait le principe d'antisymétrie car il change de signe si l'on permute deux lignes ou deux colonnes. Permuter deux lignes revient à changer les coordonnées d'espace et de spin de pair d'électrons. On a donc la propriété d'antisymétrie par rapport à cet échange [17].

Les spin $\phi_i(r_i)$ orbitales sont les solutions de l'équation de Hartree-Fock :

$$F\phi_i(x_i) = \varepsilon_i\phi_i(x_i), \quad (1.19)$$

où F est l'opérateur de Hartree-Fock défini pour un électron par

$$F = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_{ext} + V^{HF}, \quad (1.20)$$

où V^{HF} : est le potentiel de Hartree-Fock qui représente le potentiel appliqué sur l'électron i par les autres électrons. Ce potentiel s'exprime à l'aide de deux opérateurs J et K [18]

$$V^{HF} = \sum_i^N J_i(x_1) - K_i(x_1), \quad (1.21)$$

avec :

$$J_i(x_1) | \phi_j(x_1) \rangle = \left(\int \phi_i^*(x_2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \phi_i(x_2) dx_2 \right) | \phi_j(x_1) \rangle, \quad (1.22)$$

où $J_i(x_1)$ est l'opérateur de Coulomb représente le potentiel de répulsion moyen exercé par un électron situé dans ϕ_i sur l'électron 1.

$$K_i(x_1) | \phi_j(x_1) \rangle = \left(\int \phi_i^*(x_2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \phi_j(x_2) dx_2 \right) | \phi_i(x_1) \rangle, \quad (1.23)$$

où $K_i(x_1)$ est l'opérateur d'échange provient de la nature anti-symétrique de la fonction d'onde, et n'a pas d'équivalent classique : l'action de $K_i(x_1)$ sur $\phi_j(x_1)$ provoque l'échange de l'électron 1 avec l'électron 2.

Cette approximation Hartree-Fock conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire. Mais elle donne toujours une borne supérieure à l'énergie. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques car elle part du principe qu'un électron donné subit l'influence moyenne des électrons qui l'entourent, c'est-à-dire que l'électron baigne dans un champ moyen créé par les autres électrons [17]. Le traitement des systèmes étendus comme les solides reste difficile [18]. Elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. La méthode Hartree-Fock reste malgré tout un point de repère indispensable. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

1.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Du point de vue historique, la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi [19,20]

à la fin des années 1920, mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de Hohenberg et Kohn [21] d'une part et Kohn et Sham [22] d'autre part qui ont permis d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT que l'on utilise aujourd'hui. Elle énonce que l'énergie d'un système à plusieurs électrons peut être exprimée à l'aide de la densité électronique², ce qui permet d'utiliser cette dernière à la place de la fonction d'onde afin de calculer l'énergie [23].

$$E = E(\rho), \quad (1.24)$$

Le point de départ de la DFT est l'expression de la densité électronique. Si on considère un système comprenant N électrons décrits par la fonction d'onde ψ , la probabilité de trouver l'électron libellé 1 dans la portion d'espace délimitée par x_1 et dx_1 est donnée par [24] :

$$\rho(x_1) dx_1 = N \int \psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_2 \dots dx_N, \quad (1.25)$$

avec x_1 la coordonnée de spin-orbite. $\rho(r_1)$ est la fonction densité associée à l'électron 1.

L'intégration sur la coordonnée de spin σ_1 permet de définir la densité électronique

$$\rho(r_1) = \int \rho(x_1) d\sigma_1, \quad (1.26)$$

La densité électronique possède les propriétés suivantes :

- Cette théorie permet de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger 1.1. Ici, les N électrons ($3N$ coordonnées spatiales) sont remplacés par la densité électronique totale qui ne dépend que de 3 variables spatiales. Le principe de la DFT consiste à reformuler un problème quantique à N corps, en un problème mono-corps (fonction du spin) avec la densité électronique comme variable.
- S'annule à l'infini, et s'intègre au nombre total d'électrons (l'intégration de la densité électronique par rapport à r_1 (coordonnée spatiale associée à l'électron 1) permet de retrouver le nombre d'électrons) :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r) = 0, \quad (1.27)$$

²Le nombre d'électrons par unité de volume, dans un état donné, est appelée la densité électronique et notée $\rho(r)$.

et

$$\int \rho(r_1) dr_1 = N, \quad (1.28)$$

où N représente le nombre d'électrons du système.

- Contrairement à la fonction d'onde, la densité électronique est une observable qui peut être mesurée par diffraction X neutronique.

1.5.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Une fois les différentes quantités définies, il est maintenant nécessaire de poser les fondements de la DFT. Ils ont été exprimés pour la première fois en 1964 par Hohenberg et Kohn, sur la base de leurs théorèmes reposant sur l'idée d'une description du potentiel externe V_{ext} , et à travers lui l'énergie totale, comme fonctionnelle unique de la densité $\rho(r)$, une grandeur adoptée comme variable de base de la DFT. Et se déclinent en deux théorèmes.

Premier Théorème : L'énergie totale de l'état fondamental E d'un système à plusieurs électrons est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$ pour un potentiel externe donné V_{ext} .

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn énonce que toute observable d'un état fondamental stationnaire non-dégénéré peut être calculée, exactement en théorie, par le biais de la densité électronique de cet état fondamental. En effet, le Hamiltonien d'un système ne dépend que du nombre d'électrons considéré et du potentiel extérieur V_{ext} , qui représente l'interaction entre les électrons et les noyaux. La fonctionnelle énergie s'exprime :

$$E[\rho] = \underbrace{T[\rho] + V_{ee}[\rho]}_{F_{HK}} + V_{ext}[\rho], \quad (1.29)$$

Où :

- $T[\rho]$: la fonctionnelle d'énergie cinétique.
- $V_{ee}[\rho]$: le potentiel d'interaction qui représente l'interaction entre électrons-électrons.
- $V_{ext}[\rho]$: Le potentiel externe qui représente l'interaction entre les électrons et les noyaux.

Les deux premières quantités sont rassemblées en une fonctionnelle universelle F_{HK} , indépendante du potentiel extérieur [25] :

$$E[\rho] = F_{HK} + \int \rho(r_1) V_{ext}(r_1) dr_1, \quad (1.30)$$

la question qui se pose ici est : comment pouvons-nous être sûrs qu'une telle densité est vraiment la densité de l'état fondamental que nous recherchons ? La réponse à cette question est donnée par le 2ème théorème de Hohenberg-Kohn [17].

Deuxième théorème : La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental [26].

Le second théorème de Hohenberg et Kohn énonce que l'énergie d'un état fondamental non dégénéré peut être déterminée, par la densité minimisant l'énergie de l'état fondamental. on a :

$$E_0 \leq E[\rho]. \quad (1.31)$$

Ainsi, pour obtenir l'énergie de l'état fondamental, on va chercher à minimiser la fonctionnelle Energie, et elle peut être calculée en appliquant un principe variationnel analogue, mais appliqué cette fois à la densité électronique :

$$\left[\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} \right]_{\rho_0} = 0. \quad (1.32)$$

La minimisation de l'énergie passe par l'intermédiaire de l'utilisation du formalisme de Lagrange, en établissant un Lagrangien avec comme restriction la N-représentabilité de la densité [24] :

$$L[\rho] = E[\rho] - \mu[\rho(r) dr - N], \quad (1.33)$$

où μ est le multiplicateur de Lagrange inconnu. La minimisation du Lagrangien 1.33 implique :

$$\frac{\delta}{\delta \rho(r)} \{E[\rho] - \mu[\rho(r) dr - N]\} = 0, \quad (1.34)$$

comme la différentielle d'une fonctionnelle s'exprime sous la forme :

$$\delta F = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x) dx. \quad (1.35)$$

On peut ainsi réécrire 1.34 comme :

$$\int \left\{ \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} - \mu \right\} \delta \rho(r) dr = 0, \quad (1.36)$$

cette dernière formule est nommée équation fondamentale de la DFT, et implique que :

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} = V_{ext}(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(r)}. \quad (1.37)$$

La DFT dit que, si l'on connaît la forme de $F_{HK}[\rho]$, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un $V_{ext}(r)$ donné. Tout le problème réside, maintenant, dans la formulation de cette fonctionnelle et plus précisément provient du terme d'énergie cinétique $T[\rho]$ car son expression en fonction de la densité électronique n'est pas connue. En effet, les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn confirment l'existence de cette fonctionnelle, mais ils ne donnent plus sa forme et n'offrent aucun guide pratique pour la construction explicite de $F_{HK}[\rho]$ et ces composantes. La seule solution de ce problème qui est établies dans l'objectif de fournir des fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn, le formalisme qui a été proposé en 1965 par Kohn et Sham [22]. Qui permet de contourner la difficulté dans la détermination exacte de F_{HK} . Le formalisme de Kohn-Sham (KS) a été développé à partir du simple constat que l'énergie cinétique exacte d'un système modèle sans interaction est facilement de calculer.

1.5.2 Approche de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham [22] mettent alors en place une méthode pratique pour réaliser ce calcul de manière approchée. L'idée géniale est de remplacer le système de N particules réelles en interaction, difficile à étudier, par un système fictif de particules indépendantes (sans interaction) qui peut être étudié facilement, tel que dans l'état fondamental ces deux systèmes aient la même densité. Le point de départ est un Hamiltonien de référence dans lequel les électrons n'interagissent pas entre eux $V_{ee} = 0$. Ils ne sont soumis qu'au potentiel extérieur effectif de Kohn-Sham $V_s(r) = V_{eff}(r)$. Ce Hamiltonien se comporte de telle sorte que la densité extraite de la résolution des équations associées à H soit égale à la densité réelle du système. Le Hamiltonien s'écrit dans cette approximation de la manière suivante

$$H_{KS} = \sum_{i=1}^N h_i = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_s(r), \quad (1.38)$$

comme H_{KS} ne contient pas le terme d'interaction électron-électron, sa fonction d'onde ψ_{KS} de l'état fondamental se décrit exactement par une fonction d'onde antisymétrique par rapport

à l'échange, donnée par un déterminant de Slater des spinorbitales monoélectroniques $\phi_i(r)$ appelées orbitales de Kohn-Sham, exactement comme dans l'approximation HF ce déterminant sont obtenues après la résolution de l'équation :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i. \quad (1.39)$$

La résolution de l'équation 1.39 permet de déterminer la valeur de la fonctionnelle d'énergie cinétique sans interaction T_S qui ne connaît pas leur expression en fonction de $\rho(r)$, on sait en revanche la calculer en réintroduisant une description orbitale.

$$T_S(\rho) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \left\langle \phi_i \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right| \phi_i \right\rangle, \quad (1.40)$$

Il est aussi à noter que le formalisme de Kohn-Sham n'est pas uniquement basé sur l'utilisation de la densité électronique au sens strict, car le calcul du terme $T_S(\rho)$ se fait à partir des orbitales moléculaires. La densité est donnée par :

$$\rho = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\phi_i(r)|^2, \quad (1.41)$$

Pour ce système sans interaction, l'équation fondamentale de la DFT (équation 1.37) devient :

$$\mu = V_s(r) + \frac{\delta T_S[\rho]}{\delta \rho(r)}. \quad (1.42)$$

On a vu que l'expression de l'énergie d'un système contenant N électrons interagissant entre eux est donnée par 1.30 :

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr + V_{ee}[\rho], \quad (1.43)$$

Avec :

- $T[\rho]$: la fonctionnelle d'énergie cinétique du système en interaction,
- V_{ext} : le potentiel extérieur,
- $V_{ee}[\rho]$: contenant à la fois la fonctionnelle d'échange-corrélation et le potentiel de Coulomb. La différence entre les deux énergies cinétiques 1.40 et 1.43 est notée $\Delta T[\rho]$ Après les simplifications on trouve que le potentiel effectif $V_{eff}(r)$ est donné par :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_{XC}(r) + \underbrace{\int \frac{\rho(r_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} dr_2}_{V_{Hartree}}, \quad (1.44)$$

où $V_{ext}(r)$ est le terme dû au potentiel extérieur venant des noyaux.

$$V_{ext}(r) = \frac{\delta E_{ext}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = - \sum_A^{N_\alpha} \frac{Z_A e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_A|}, \quad (1.45)$$

où $V_{XC}(r)$ est le potentiel d'échange-corrélation défini comme une dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} .

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}, \quad (1.46)$$

On doit ainsi résoudre

$$h_{KS}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i, \quad (1.47)$$

où le Hamiltonien de Kohn-Sham est donné par

$$h_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_{eff}(r), \quad (1.48)$$

La résolution s'effectue de la manière suivante :

- tout d'abord, un ensemble d'orbitales moléculaires d'essai est utilisé afin de déterminer la densité.
- Cette dernière permet le calcul du potentiel effectif $V_{eff}(r)$, qui permet de déterminer les solutions de 1.43, nommément les valeurs propres ε_i et les vecteurs propres ϕ_i . Cette procédure doit être répétée jusqu'à la convergence.

1.6 La fonctionnelle d'échange et de corrélation

Dans l'expression 1.44, la seule inconnue est le potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}(\rho)$. Plus la connaissance de cette dernière sera précise, plus la densité sera connue avec précision, et donc plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte. Cela implique qu'il est nécessaire de trouver une expression pour la fonctionnelle d'échange-corrélation qui se rapproche le plus de l'expression exacte. Pour cela, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été proposées.

1.6.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

La plus simple est l'approche LDA (Local Density Approximation) Elle a été proposée dans le document original de Kohn-Sham en 1965 [22], qui consiste à considérer la densité comme

celle d'un gaz d'électrons homogènes pour lequel la densité électronique est constante en tout point de l'espace, c'est-à-dire que la densité varie lentement en fonction de la position. La densité électronique est supposée localement uniforme, L'influence des variations de la densité autour d'un point r sur l'échange-corrélation est négligée, et la fonctionnelle d'échange- corrélation s'écrit :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] \rho(r) dr, \quad (1.49)$$

où $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation (énergie/particule) d'un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(r)$, $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_{XC}^{HEG}[\rho(r)]$. Le potentiel d'échange et de corrélation correspondant à l'équation 1.46 devient :

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{XC}^{LDA}}{\delta \rho(r)}, \quad (1.50)$$

La fonctionnelle $E_{XC}^{LDA}[\rho]$ peut être décomposée en contribution d'échange $E_X^{LDA}[\rho]$ et contribution de corrélation $E_C^{LDA}[\rho]$ comme [17]

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = E_X^{LDA}[\rho] + E_C^{LDA}[\rho]. \quad (1.51)$$

La formule de Dirac [27] est donnée L'énergie d'échange pour un gaz homogène d'électrons $E_X^{LDA}[\rho] = -C_X \int \rho^{4/3}(r) dr$

$$\varepsilon_X^{LDA}[\rho] = -C_X \rho^{1/3}(r), \quad (1.52)$$

avec :

$$C_X = -(3/4) \sqrt[3]{3/\pi}. \quad (1.53)$$

La méthode X_α proposée par Slater [28], peut être considéré comme étant une LDA où l'énergie de corrélation est négligée et la partie d'échange est donnée par :

$$\varepsilon_{X_\alpha}[\rho] = -\frac{3}{2}\alpha C_X \rho^{1/3}(r), \quad (1.54)$$

où α désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à 1. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par Schwartz [29]. Il faut aussi noter que Kohn et Sham ont réalisé que l'équation X_α était équivalente à la LDA et elle était identique à l'expression de Dirac 1.49 si la corrélation était ignorée et si en plus $\alpha = 2/3$.

Pour la partie de corrélation, aucune expression analytique explicite de ce type n'est connue.

Les paramètres contenus dans cette fonctionnelle ont été déterminés à partir de l'interpolation d'un ensemble de valeurs d'énergie de corrélation basées sur des calculs Monte Carlo quantiques. Enfin, Ceperley et Adler [30], et plus récemment Ortiz et Ballone [31], ont déterminé numériquement la contribution des corrélations par des simulations de type Monte-Carlo quantique.

1.6.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

La méthode LDA est locale de par la considération d'une densité équivalente à celle d'un gaz homogène, Alors que La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité, Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA (generalized Gradient Approximations) qui permet de prendre en compte la variation de la densité au voisinage de chaque point et ainsi permet dans de nombreux cas (mais cela n'est pas systématique) de mieux décrire la liaison et donc de donner de meilleurs résultats sur les énergies totales et de meilleures géométries pour les liaisons faibles [18]. L'énergie d'échange et de corrélation en GGA s'écrit de la manière suivante :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int f(\rho(r), |\nabla\rho(r)|) dr. \quad (1.55)$$

On introduit le facteur d'amélioration f . Où f est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité locale.

La plupart des fonctionnelles corrigées de gradient est construite comme l'addition d'une correction à une fonctionnelle LDA. La plus populaire des fonctionnelles d'échange a été développée par Becke en 1988 [32] et par Perdew et Wang (PW86 et PW91) [33]. Pour la corrélation, on dispose des fonctionnelles de Perdew [34], de Lee, Yang et Parr [35] et de Perdew et Wang [33]. Il faut cependant noter que l'approximation GGA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traite.

1.6.3 Résolution des équations de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham 1.39 nécessite :

- le choix de la base des fonctions d'ondes pour projeter les états monoélectroniques de Kohn-Sham que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme suivante :

$$\psi_i(r) = \sum_{\alpha=1}^M C_{i\alpha} \phi_{\alpha}(r), \quad (1.56)$$

où $\phi_{\alpha}(r)$: sont les fonctions de base, $C_{i\alpha}$ sont les coefficients d'expansion de la fonction-d'onde i . et M représente le nombre de fonctions de base.

La résolution des équations de Kohn et Sham se résume à la détermination des coefficients $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

- Le choix de la forme du potentiel effectif généré par un nombre infini de noyaux où d'ions, c-à-d, le potentiel externe qui peut être déterminée de façon auto-cohérente. A partir d'une densité $\rho^{in}(r)$, on calcule V_H et V_{XC} pour une approximation choisie. Les états propres vont générer une densité de charge $\rho^{out}(r)$ différente de $\rho^{in}(r)$, une nouvelle matrice Hamiltonien doit être construite et les états propres correspondants sont calculés.

Cette procédure peut continuer jusqu'à avoir atteint l'auto-cohérence (voir fig 1-2).

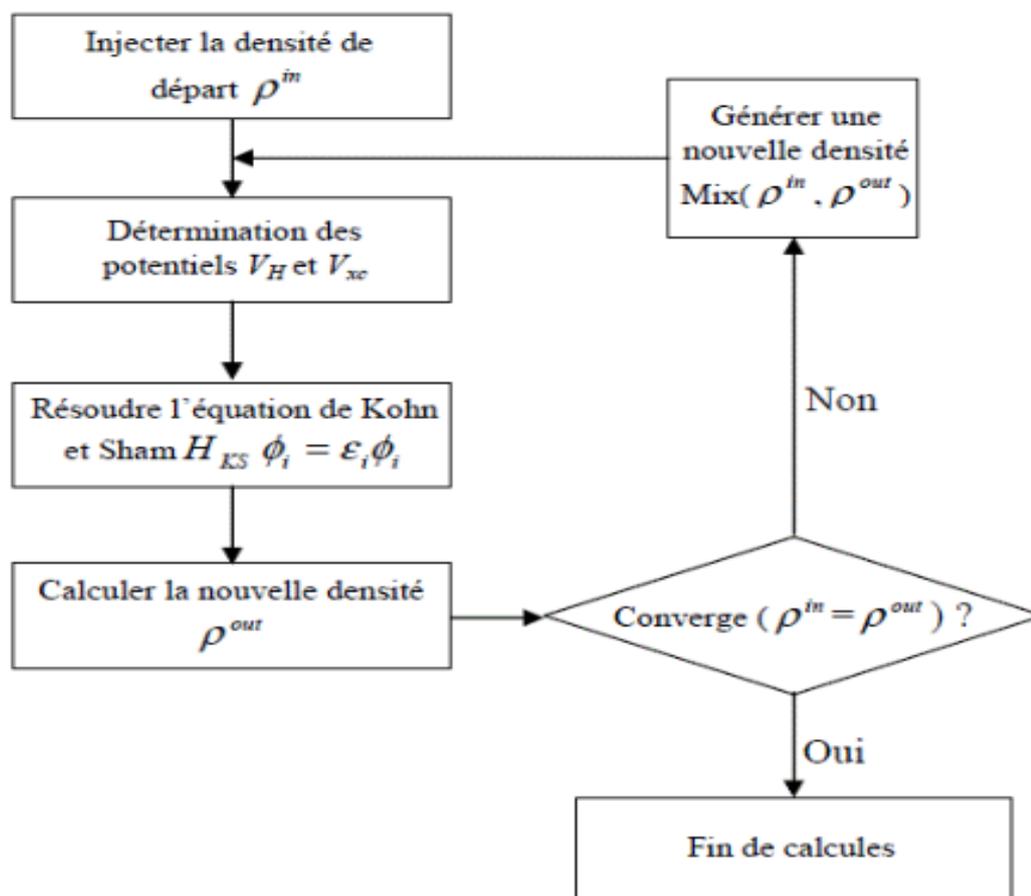


Figure 1-2 : Représentation schématique du cycle autocohérent dans le cadre de la DFT.

Chapitre 2

Approches d'Ondes Planes et Pseudopotentiels

2.1 Introduction

La résolution des équations de Kohn-Sham dans le cadre de la DFT nécessite, le choix des implémentations de cette dernière qui sont utilisés pour décrire le potentiel et les orbitales de Kohn et Sham (la nature de la base). Ces implémentations sont illustrées sur la figure 2-1 [36,37].

Les bases de fonctions d'ondes appelées les méthodes de premier principe, parmi les quelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

- combinaison linéaire d'orbitales atomiques (linear combination of atomic orbitals LCAO).
- ondes planes augmentées linéarisées (linearized augmented plane waves LAPW).
- ondes planes (plane waves PW).

Dans ce chapitre on ne s'intéresse qu'à la description des deux approches implémentées dans notre code de calcul CASTEP : les ondes planes pour la fonction d'onde Cette base est en général couplée à l'utilisation du pseudopotentiels. C'est la méthode du pseudopotentiel et ondes planes (PP-PW) [38]. Puisque les matériaux concernés à l'étude dans ce mémoire sont

des solides cristallins, donc des systèmes périodiques.

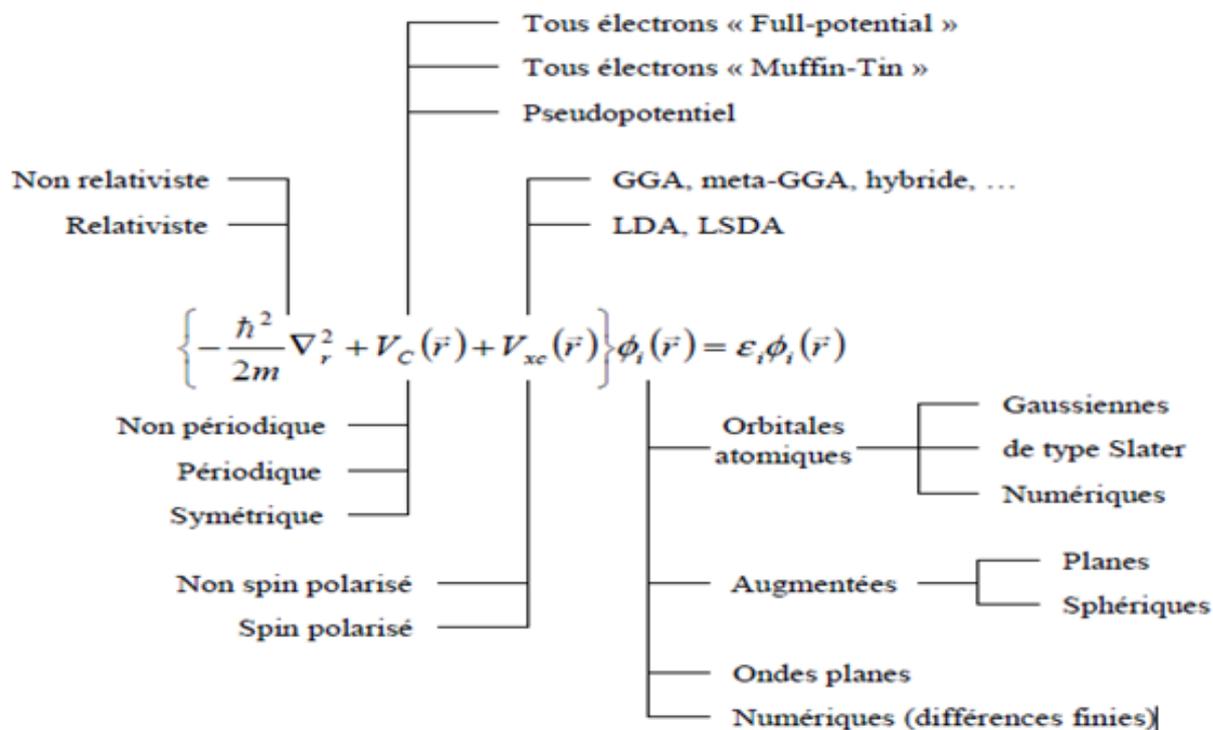


Figure 2-1 : Représentation schématique des principaux choix d'implémentation de la DFT

2.2 Ondes planes

La base d'ondes planes est indépendante des positions atomiques, et elle est bien adaptée pour les systèmes périodiques. Ainsi utilisées dans les calculs de la structure électronique pour d'améliorer la convergence sur les calculs en augmentant leurs dimensions.

Quand les systèmes possèdent une ou plusieurs dimensions comme infinies, Le nombre d'électrons du système est lui aussi infini, ce problème est difficile numériquement. Pour cela on doit revenir aux systèmes périodiques où les ions sont disposés de manière régulière. Le potentiel cristallin agissant sur les électrons possède la périodicité du réseau :

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}), \quad (2.1)$$

où $\vec{R} = \sum_{i=1}^3 I_i \vec{a}_i = I_1 \vec{a}_1 + I_2 \vec{a}_2 + I_3 \vec{a}_3$ est un vecteur de translation du réseau direct de Bravais et Les I_i sont des entiers relatifs et les \vec{a}_i sont les trois vecteurs qui définissent la maille élémentaire.

Le potentiel effectif de Kohn-Sham et la densité électronique sont ainsi périodiques et ont R comme vecteur de translation :

$$V_{eff}(\vec{r} + \vec{R}) = V_{eff}(\vec{r}), \quad (2.2)$$

et

$$\rho(\vec{r} + \vec{R}) = \rho(\vec{r}). \quad (2.3)$$

2.2.1 Théorème de Bloch

Le théorème de Felix Bloch a été proposée en 1929 [39], permet d'exploiter les propriétés de symétrie du système cristalline des solides, sur les calculs des fonctions d'ondes. On dit que la fonction d'onde d'un électron dans un réseau périodique est une onde de Bloch, et a fait énoncer le théorème suivant : la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel externe périodique peut être écrite comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ et d'une fonction $U_{n\vec{k}}$ ayant la périodicité du réseau cristallin [40] :

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = U_{n\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad (2.4)$$

et

$$U_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = U_{n\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.5)$$

Physiquement, on peut dire que la fonction de Bloch est la fonction d'onde d'un électron libre $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ modulée par le potentiel périodique du réseau d'ions à travers la fonction $U_{n\vec{k}}(\vec{r})$ [41].

2.2.2 Echantillonnage de la première zone de Brillouin

Le nombre de vecteurs d'onde \vec{k} permis dans la première zone de Brillouin est égal au nombre de sites dans le cristal. En théorie l'équation de Schrödinger doit être résolue pour chaque vecteur d'onde \vec{k} dans la première zone de Brillouin, mais la difficulté réside dans le nombre infini des points k. Pour résoudre le problème de l'infinité des points k, la première zone de Brillouin doit être échantillonnée de façon à ne devoir calculer la structure électronique

qu'en un nombre fini minimal de points k , et pour diminuer le nombre de points k nécessaires, on peut utiliser les symétries du système et on suppose une évolution continue des bandes entre deux points k . C'est ce qu'on désigne par le terme échantillonnage des points k [42].

Différentes méthodes d'échantillonnage ont été proposées pour calculer le potentiel électronique dans la première zone de Brillouin comme les méthodes de Shadi et Cohn [43], Joannopoulos et Cohn [44], Evarestov et Smirnov [45] ou celle de Monkhorst et Pack [46]. C'est cette dernière méthode que nous avons utilisée dans nos calculs.

2.2.3 La base d'ondes planes

La fonction périodique $U_{n\vec{k}}$ peut-être décomposée par transformée de Fourier sur une base d'onde planes de vecteurs d'ondes \vec{G} du réseau réciproque :

$$U_n(r) = \sum_G C_{n,\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}}, \quad (2.6)$$

où \vec{G} est un vecteur d'onde de l'espace réciproque.

On peut alors écrire la fonction d'onde $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ comme une somme d'ondes planes

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_G C_{n,(\vec{G}+\vec{k})} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}}, \quad (2.7)$$

à partir de cette équation, les seules inconnues restant à déterminer sont les coefficients $C_{n,(\vec{G}+\vec{k})}$.

La base d'ondes planes utilisée devrait être infinie et le nombre d'ondes planes peut en principe être obtenu à partir du nombre de vecteurs G et k . Les coefficients de Fourier $C_{n,(\vec{G}+\vec{k})}$ pour les ondes planes de faible énergie cinétique sont plus importants que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique, ces coefficients diminuent avec l'augmentation de $|\vec{G} + \vec{k}|$, ce nombre d'onde est limité par une énergie de coupure E_{cut} qu'est l'énergie associée au vecteur de coupure G_{cut} au-delà duquel les $C_{n,(\vec{G}+\vec{k})}$ sont considérés nuls, Cette énergie de coupure permet de limiter la base aux ondes planes dont le vecteur $\vec{G} + \vec{k}$ vérifie :

$$\frac{\hbar}{2m} |\vec{G} + \vec{k}|^2 \leq E_{cut}, \quad (2.8)$$

où \vec{k} et \vec{G} représentent respectivement un vecteur du réseau réciproque et un vecteur d'onde de l'espace réciproque appartenant à la première zone de Brillouin.

Si E_{cut} est trop faible, le nombre d'ondes planes dans le calcul n'est pas suffisant pour bien représenter les fonctions d'onde et la densité de charge. Les erreurs sur le calcul de l'énergie totale et d'autres quantités physiques peuvent être aisément manipulées en augmentant l'énergie de coupure E_{cut} , mais en conséquence le temps de calcul augmente fortement. Alors, on doit déterminer une énergie de coupure, réaliste concernant le temps de calcul, pour laquelle l'énergie totale converge avec la précision voulue.

Un deuxième choix nécessité dans la résolution des équations de Kohn-Sham concerne la méthode qui doit être utilisée pour traiter l'interaction électrons-noyaux. Les méthodes existés pour le calcul du potentiel électrons-noyau sont :

*les méthodes tous électrons (Full potentiel + Muffin-Tin) qui traitent explicitement tous électrons dans le système.

*les méthodes des pseudopotentiels (Empirique + Ab-initio), qui ne traite explicitement que les électrons de valence.

Dans la suite de ce chapitre notre étude est s'intéresse qu'à l'approche pseudopotentiel ab-initio basée sur les premiers principes de la mécanique quantique, où l'ajustement à l'expérience est remplacé par une résolution auto-cohérente (self-consistante) de l'équation de Schrödinger, qui ne nécessite que des paramètres libres tels que, paramètre du réseau et les numéros atomiques pour générer les pseudopotentiels utilisée dans notre étude.

2.2.4 La méthode des pseudopotentiels

L'approche du pseudopotentiel est basée sur le fait qu'une grande majorité des propriétés physiques et chimiques des matériaux ne dépendent que du comportement des électrons de valence. La méthode du pseudo-potentiel [47] est une approximation permet de développer les fonctions d'onde de valence sur un nombre réduit d'ondes planes. Elle consiste à remplacer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons de cœur¹, fortement liés,

¹Les orbitales de cœur [18] sont les plus basses en énergie, sont localisées près du noyau, sont très peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. Elles sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour des noyaux

par un potentiel effectif interagissant seulement avec les électrons de valence². Le système que l'on traite à présent n'est plus le système {noyau nu + électrons} mais {[noyau nu + électrons de cœur] + électrons de valence} = {"ions" + électrons de valence}. On cherche donc à remplacer un potentiel électrons-noyaux par un potentiel plus faible, qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons de cœur. Cette méthode réduit de façon très significative le volume des calculs à effectuer, surtout si le système étudié contient des atomes lourds, les calculs tous électrons deviennent de plus en plus coûteux, que ce soit en temps ou machines. L'idée introduite par Fermi en 1934 [42, 48] est alors la simplification des calculs de la structure électronique par élimination des états de cœur qui présentent des fortes oscillations. L'utilisation de l'approche des pseudopotentiels permet de contourner ce problème en réduisant la dimension de la base d'ondes planes requise dans les calculs puisqu'elle ne traite explicitement que les électrons de valence.

Pratiquement, les pseudopotentiels sont construits de telle sorte qu'au-delà d'un certain rayon de coupure r_c , définissant une sphère à l'intérieur de laquelle sont localisés les électrons de cœur, le pseudopotentiel $V_{PS}(\vec{r})$ et les pseudo-fonctions d'onde $\psi^{PS}(\vec{r})$ de valence doivent être identiques au vrai potentiel $V(\vec{r})$ et les vraies fonctions d'onde $\psi(\vec{r})$ de valence [17], $\begin{cases} V_{PS}(\vec{r})=V(\vec{r}) \\ \psi^{PS}(\vec{r})=\psi(\vec{r}) \end{cases}$ est imposée à l'extérieur d'une sphère ($r > r_c$) (voir Fig 2-2). Autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère ($r < r_c$), la forme de $\psi^{PS}(\vec{r})$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [42]. Plus que le rayon de coupure r_c , délimitant la région du cœur, sera élevé et plus que le pseudopotentiel et les pseudofonctions d'onde de valence seront lisses et par conséquent le nombre d'ondes planes

²Les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent donc loin du noyau. Ce sont elles qui déterminent au premier ordre les propriétés physico-chimiques.

nécessaire diminué.

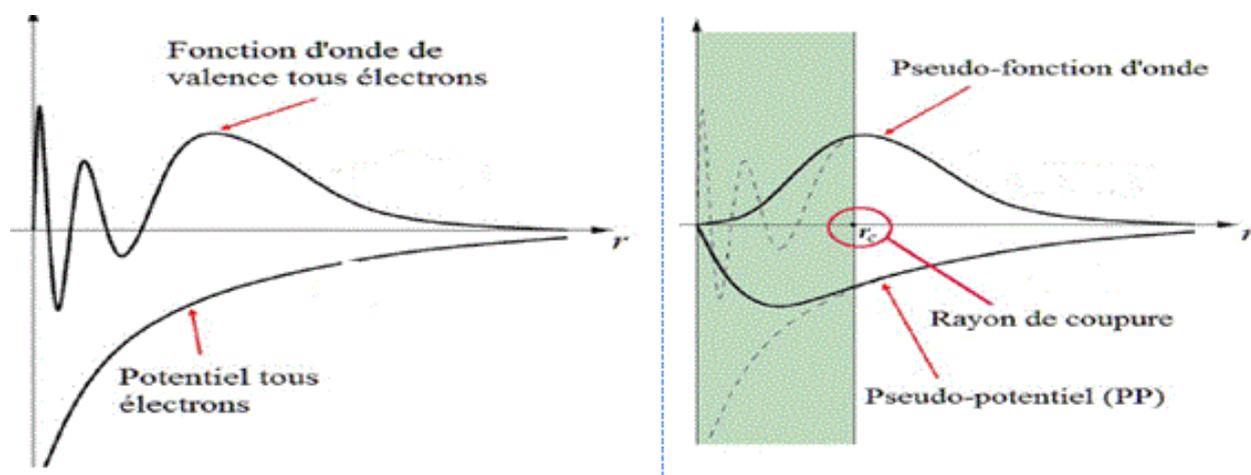


Figure 2-2 : Représentation schématique de la construction de la pseudofonction d'onde et le Pseudopotentiel

Il existe trois types de pseudo potentiel qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients :

- 1- Les pseudo-potentiels à norme conservée introduit par Hamann et al [49].
- 2- Les pseudo-potentiels Ultra –doux introduit par Vanderbilt [50].
- 3- Les pseudo-potentiels “Dual-space Gaussien“ introduit par Goedecker et al [51, 52].

Les pseudo-potentiels à norme conservée :

Le concept "norme conservée" occupe une place spéciale dans le développement des pseudopotentiels *ab initio*. Il a été étudié dans les années 1970, car il simplifie leurs applications et les rend plus précis et transférable, un pseudopotentiel est construit à partir d'états atomiques pour être utilisé dans un solide. Comme l'énergie du système est une fonction de la densité, il est alors nécessaire pour la décrire précisément que la pseudo-fonction d'onde au-delà du cœur générée la même densité que la vraie fonction d'onde. Dans les calculs de l'énergie totale, l'énergie d'échange-corrélation du système est fonction de la densité électronique. Cette idée conduit à définir un ensemble de critères nécessaires à la construction d'un bon pseudopotentiel "ab initio" telles qu'elles ont été proposées par Hamann et d'autres (1979) [49] sont :

- Les valeurs propres de valence dans les deux types de calculs (tout électron et pseudo) doivent être identiques pour la configuration atomique de référence.
- Les fonctions et les pseudo-fonctions d'onde de valence sont identiques au-delà d'un rayon r_c (à l'extérieur de la région du cœur).
- Au-delà d'un rayon de coupure r_c , les dérivées logarithmiques de la fonction d'onde réelle et de la fonction d'onde pseudisée doivent être identiques, ainsi que leurs dérivées par rapport à l'énergie.
- La charge intégrée dans la zone de cœur est conservée :

$$\int_0^{r_c} |\psi(\vec{r})|^2 dr = \int_0^{r_c} |\psi^{PS}(\vec{r})|^2 dr., \quad (2.9)$$

Grace au théorème de Gauss, cette propriété garantit que le potentiel électrostatique au-delà de r_c est le même pour les deux distributions de charge. C'est la condition de conservation de la norme.

Vu qu'on cherche toujours à minimiser au plus le temps de calcul, on utilise des potentiels les moins durs possibles c'est à dire nécessitant le moins d'ondes planes pour assurer une convergence. Les potentiels à norme conservée obéissent au mieux à cette exigence ce qui explique leur utilisation dans cette thèse.

Pseudo-potentiel ultra-doux ou ultra-soft :

Dans le cadre des pseudopotentiels à norme conservée, on ne peut pas diminuer l'énergie de coupure sans perdre cette information et donc d'un temps de calcul assez élevé. En effet, une énergie de coupure très élevée est nécessaire pour décrire les orbitales liantes ayant une partie importante de leur poids dans la région de cœur. L'utilisation des pseudopotentiels à norme conservée est très coûteuse, Par contre Le pseudo-potentiel ultra-doux qui est introduit par Vanderbilt en 1990 [50] ne respectent pas la conservation de la norme où les pseudo-fonctions d'onde peuvent être arbitrairement lisses dans la région du cœur. C'est pourquoi ceux-ci sont qualifiés USPP (Ultra-Soft Pseudo-Potentiels), mais elles sont autorisées à être aussi lisses que possible à l'intérieur de r_c . Afin de permettre ce dernier point, la contrainte de conservation de norme est abandonnée. Leurs avantages principaux, par rapport à ceux à norme conservée, sont une convergence bien plus rapide avec un nombre d'ondes planes inférieures et donc une

énergie de coupure également très inférieure. Cette résolution permet de choisir un rayon r_c plus large que celui utilisé pour le pseudopotentiel à norme conservée. Ces fonctions d'onde ne permettent pas de retrouver toute la charge du système, et il est nécessaire d'augmenter la densité électronique autour des atomes, afin de récupérer la partie manquante [42, 53], ces fonctions sont appelées fonctions d'augmentation et sont strictement localisées dans la région du cœur. La densité électronique se compose ainsi d'une partie non-localisée et nécessitant peu d'ondes planes, à laquelle s'ajoute, à travers les fonctions d'augmentation, une contribution localisée et développée sur un grand nombre d'ondes planes.

2.2.5 La méthode PAW (Projector Augmented Wave) :

La méthode PAW développée par Peter Blöchl en 1994 [54, 55], L'approche PAW [56] consiste à utiliser deux sortes de fonctions de base : l'une utilise des fonctions d'onde atomiques partielles à l'intérieur des cœurs et l'autre un ensemble de fonctions d'onde planes dans la région interstitielle.

La raison de cette séparation est le comportement du potentiel effectif vu par les électrons de valence : dans la région interstitielle, la densité électronique totale est faible, on utilise des ondes planes. Par contre, à l'intérieur du cœur, il y a beaucoup d'électrons dans un faible volume. Une décomposition en ondes partielles solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome isolé qui sont nettement mieux adaptées au potentiel qui y règne.

Chapitre 3

Description du code CASTEP et détails de calculs

3.1 Introduction :

Les calculs ab initio sont effectués en utilisant la méthode du pseudo-potentiel et ondes planes (PP-PW) [38] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [21,22]. Il existe un grand nombre de codes de calculs basés sur cette méthode, on cite comme exemple WIEN2K, Dmol3 (Delley, 1990), VASP (Kresse & Furthmüller, 1996), GAUSSIAN (Gaussian 03), ABINIT (Gonze et al., 2002), CRYSTAL (Dovesi et al., 2010), Big DFT (GENOVESE et al., 2009). Dans notre étude, nous utiliserons le code de calcul CASTEP, Et il fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation numériques nommé Material Studio (MS).

3.2 Le logiciel CASTEP

Nos calculs dans cette thèse ont été réalisés en utilisant le code de modélisation numérique CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package), C'est un programme de simulation très utilisé en physique du solide, puisqu'il permet d'exécuter les calculs de premiers principes de la mécanique quantique qui explorent les propriétés des cristaux et des surfaces en matériaux tels que les semi-conducteurs, la céramique, les métaux. Il est développé à l'origine en 1988 par Payne et al [21,22,38]. CASTEP utilise la DFT pour la résolution de l'équation de Schrödinger

et emploi des conditions périodiques et le théorème de Bloch, en utilisant l'approximation de densité locale (LDA ; Local Density Approximation) [30] et l'approximation généralisée de gradient (GGA ; Généralized Gradient Approximation) [57–59] pour la description de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation, dans ce cadre les calculs sont effectués par l'utilisation de la technique pseudo-potentielle et d'ondes planes (PP-PW).

Ce code sert à simuler l'énergie totale par l'utilisation de l'intégration spéciale des k points dans la première zone de Brillouin avec une base d'ondes planes pour l'expansion des fonctions d'ondes, La symétrie du système est utilisée pour réduire le nombre de points-k de la cellule primitive. Les forces exercées sur les atomes, le tenseur des contraintes et par conséquent les déplacements atomiques et les variations des paramètres de la maille cristalline sont toujours symétrisés.

Par ailleurs, beaucoup de formalismes et méthodes sont implémentés dans le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) comme les deux algorithmes SCF (Self-consistent field : Density Mixing (DM) [60] et EDFT [61], bien que :

- L'algorithme DM soit généralement plus rapide, ce n'est pas un algorithme variationnel. La somme des valeurs propres électroniques est minimisée dans le potentiel fixe au lieu de la minimisation auto cohérente de l'énergie totale [17]. La nouvelle densité électronique obtenue à la fin de la minimisation (ρ^{out}) est mélangée avec la densité initiale (ρ^{in}) et le processus est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. La technique density-mixing converge aussi bien pour les cas isolants et les cas métalliques

- L'algorithme EDFT est variationnel mais est généralement plus lent, en particulier en présence des bandes vides, impliquant la minimisation de l'énergie totale.

Le choix de l'un ou de l'autre algorithme est gouverné par les difficultés de convergence de CASTEP pour un système donné.

3.3 Optimisation de la géométrie avec CASTEP

La tâche d'optimisation de la géométrie avec CASTEP nous permet de relaxer la géométrie d'une structure pour obtenir une structure énergétiquement la plus stable, Ceci est fait en exécutant un processus itératif dans lequel les coordonnées des atomes et les paramètres de

cel-lules sont ajustées de sorte que toute l'Énergie de la structure soit réduite au minimum, il est nécessaire de minimiser les forces internes agissant entre les atomes du solide cristallin pour arriver à une structure où la somme des forces interne est nulle. Le calcul de ces forces s'effectue grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer et au théorème d'Hellmann-Feynman [62, 63]. On détermine aussi le minimum absolu de l'énergie totale du système, qui correspond à sa géométrie d'équilibre (voir Figure 3-1). L'optimisation de géométrie est une pro-cédure indispensable pour accéder à une structure moléculaire ou cristalline et à une énergie statique qui soient comparables aux valeurs expérimentales. De plus, même si la structure choisie pour l'initialisation est proche de la structure expérimentale, une optimisation de géo-métrie précise est un préalable indispensable au calcul des propriétés vibrationnelles d'un système.

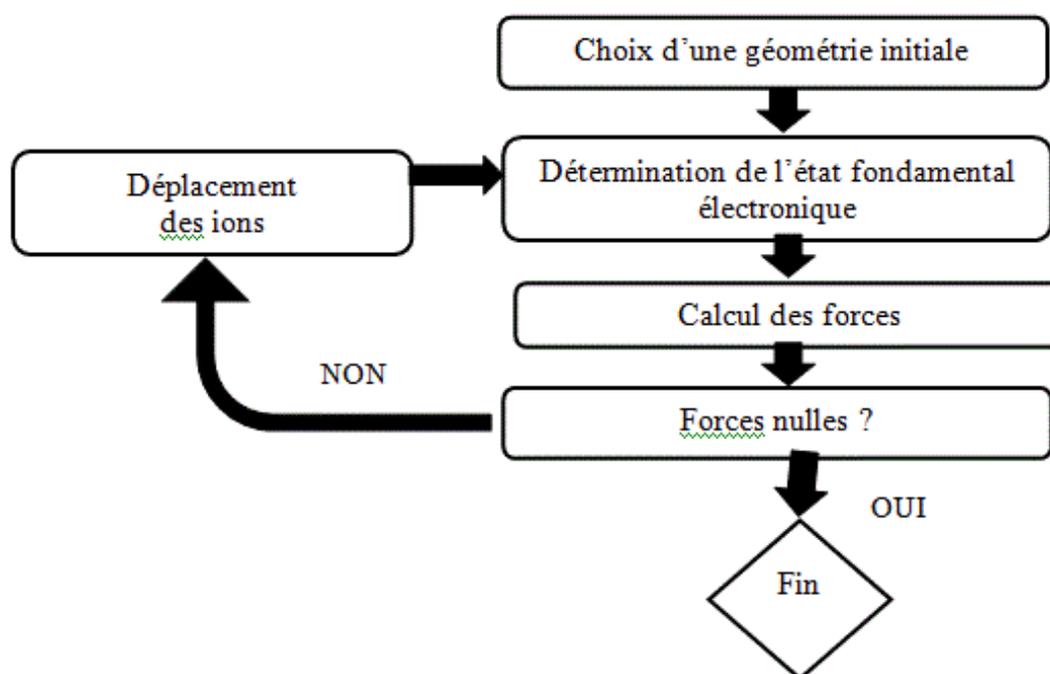


Figure 3-1 : Schéma de principe de détermination de l'état fondamental géométrique d'un système

3.4 Propriétés élastiques

3.4.1 Introduction :

L'élasticité des solides (c'est-à-dire la réponse du matériau aux forces appliquées) doit être prise en compte dans l'étude des comportements mécaniques d'un matériau. Les forces sont décrites par des tenseurs appelés tenseurs des contraintes qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent. Le rapport contrainte/déformation est appelé module élastique. Pour de petites contraintes, ce module est constant et le matériau se comporte de manière élastique, et retourne aux conditions initiales une fois les contraintes sont supprimées.

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

- Pour un matériau isotrope (un polycristal), plusieurs équivalents de ces constantes sont possibles [17] : on utilise souvent le module de Young E et le coefficient de Poisson ν ou le module de compressibilité B et le module de cisaillement G ou les deux constantes de Lamé λ et μ .

- Pour les monocristaux nous utiliserons les constantes d'élasticité C_{ij} ou de déformabilité S_{ij} [17]. La détermination de ces différentes paramètres nous permet de déduire et d'estimer d'autres propriétés fondamentales reliées au comportement élastique tel que, les vitesses d'ondes élastiques (vitesses acoustiques), la température de Debye θ_D , l'anisotropie élastique, la stabilité mécanique, etc. [64–66].

3.4.2 Tenseurs de contraintes et tenseurs de déformations

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

La contrainte, est par définition, la force qui s'exerce sur une surface d'un matériau solide

[67]

$$\sigma_{ij} = \lim_{\Delta S_j \rightarrow 0} \frac{\Delta F_i}{\Delta S_j} \quad (i, j = 1, 2, 3), \quad (3.1)$$

Où F_i la force qui s'exerce parallèlement à l'axe Ox_i , et S_j la surface perpendiculaire à l'axe

Ox_j . Précisons la convention de signe : σ_{12} , par exemple, est la contrainte exercée dans la direction 1 Ox sur la face normale à 2 Ox par la matière extérieure de solide sur la matière intérieur.

Les contraintes et les déformations appliquées à un cristal (corps à trois dimensions) résultant sont représentées par les tenseurs de 2^{ème} ordre suivants :

$$\bar{\sigma} = \sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad \bar{\varepsilon} = \varepsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}, \quad (3.2)$$

avec : $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$ sont les composantes normales de la contrainte, et $\sigma_{12}, \sigma_{13}, \sigma_{21}, \sigma_{31}, \sigma_{23}, \sigma_{32}$ sont les contraintes tangentielles de cisaillement.

Dans la notation σ_{ij} , l'indice i indique la direction de la force, et l'indice j réfère la normale au plan sur lequel s'applique la force. En raison de la symétrie du tenseur de contrainte¹ [17], $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, le nombre de leur composantes indépendantes se réduit de neuf (9) à six (6) sont : $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}, \sigma_{12} = \sigma_{21}, \sigma_{13} = \sigma_{31}, \sigma_{23} = \sigma_{32}$ défini par :

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{bmatrix}. \quad (3.3)$$

De même le tenseur des déformations est symétrique, $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$, et par conséquent le nombre de composantes indépendantes se réduit à 6 :

$$\varepsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} = \varepsilon_{ij} = \begin{bmatrix} e_{11} & (e_{12} + e_{21})/2 & (e_{13} + e_{31})/2 \\ (e_{12} + e_{21})/2 & e_{22} & (e_{23} + e_{32})/2 \\ (e_{13} + e_{31})/2 & (e_{23} + e_{32})/2 & e_{33} \end{bmatrix}, \quad (3.4)$$

¹Les contraintes de cisaillements exercent des couples opposés sur le cube pour empêcher la rotation du cube, ces couples doivent être équilibrée et par conséquent la symétrie du tenseur de contrainte, $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$.

avec $\varepsilon_{ij} = (e_{ij} + e_{ji})/2$, $e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j}$ (u_i étant le déplacement d'un point x_j dans un corps déformé).

ε_{ij} , $i = j$: Définissent des déformations d'allongement (ou les compressions) selon les axes principaux.

ε_{ij} , $i \neq j$: Définissent des déformations de cisaillement.

Pour le cas d'une contrainte isotrope (compression hydrostatique) les composantes de la contrainte de cisaillements sont tous nulles ($\sigma_{12} = \sigma_{21} = \sigma_{13} = \sigma_{31} = \sigma_{23} = \sigma_{32} = 0$), et les composantes normales sont égales. Nous pouvons rapporter le tenseur des contraintes à ses axes principaux où nous obtenons :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{bmatrix}, \quad (3.5)$$

Si l'on choisit des axes parallèles aux directions des contraintes principales :

*les composantes des contraintes de cisaillement disparaissent.

*Les composantes normales de la contrainte sont les contraintes principales $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$.

3.4.3 La loi de Hooke

Cas général (matériaux anisotropes)

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

$$\varepsilon = S\sigma, \quad (3.6)$$

et

$$\sigma = C\varepsilon, \quad (3.7)$$

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

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

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl}, \quad (3.8)$$

et

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl}, \quad (3.9)$$

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

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

$$\begin{aligned} S_{ijkl} &= S_{ijlk} = S_{jikl} = S_{jilk}, \\ C_{ijkl} &= C_{ijlk} = C_{jikl} = C_{jilk}. \end{aligned}$$

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

Les composantes C_{ijkl} et S_{ijkl} deviennent C_{ij} et S_{ij} par la transformation des indices suivante (notation de Voigt) [68]

Notation tensorielle	11	22	33	23	32	13	31	12	21
Notation matricielle	1	2	3	4	4	5	5	6	6

Pour les contraintes :

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

De même pour les déformations :

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

Les équations 3.9 se simplifient à :

$$\begin{cases} \sigma_1 = C_{11}\varepsilon_1 + C_{12}\varepsilon_2 + C_{13}\varepsilon_3 + C_{14}\varepsilon_4 + C_{15}\varepsilon_5 + C_{16}\varepsilon_6 \\ \sigma_2 = C_{21}\varepsilon_1 + C_{22}\varepsilon_2 + C_{23}\varepsilon_3 + C_{24}\varepsilon_4 + C_{25}\varepsilon_5 + C_{26}\varepsilon_6 \\ \sigma_3 = C_{31}\varepsilon_1 + C_{32}\varepsilon_2 + C_{33}\varepsilon_3 + C_{34}\varepsilon_4 + C_{35}\varepsilon_5 + C_{36}\varepsilon_6 \\ \sigma_4 = C_{41}\varepsilon_1 + C_{42}\varepsilon_2 + C_{43}\varepsilon_3 + C_{44}\varepsilon_4 + C_{45}\varepsilon_5 + C_{46}\varepsilon_6 \\ \sigma_5 = C_{51}\varepsilon_1 + C_{52}\varepsilon_2 + C_{53}\varepsilon_3 + C_{54}\varepsilon_4 + C_{55}\varepsilon_5 + C_{56}\varepsilon_6 \\ \sigma_6 = C_{61}\varepsilon_1 + C_{62}\varepsilon_2 + C_{63}\varepsilon_3 + C_{64}\varepsilon_4 + C_{65}\varepsilon_5 + C_{66}\varepsilon_6 \end{cases} \quad (3.10)$$

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

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix}, \quad (3.11)$$

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

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & C_{15} & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & C_{25} & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & C_{35} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{46} & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix}, \quad (3.12)$$

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & S_{15} & 0 \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} & 0 & S_{25} & 0 \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} & 0 & S_{35} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & S_{46} \\ S_{15} & S_{25} & S_{35} & 0 & S_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{46} & 0 & S_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

3.5 Propriétés mécaniques

Nous pouvons relier les propriétés mécaniques des matériaux à leur changement de volume qu'en appliquant une pression. Le volume du corps ne pouvant diminuer que lorsqu'on augmente la pression, les variations du volume V et de la pression P sont donc inversement proportionnelles. Alors, une compression sous une pression P permet de définir le module de Young E , le Coefficient de Poisson ν , le module de compression B et module de cisaillement G .

3.5.1 Module de Young E :

La loi de Hooke s'écrit dans l'essai de traction uniaxiale suivant la direction Ox_1 comme suit :

$$\sigma = E\varepsilon \quad (3.14)$$

Le module de Young E ou module d'élasticité est la constante qui relie la contrainte de traction (ou de compression) σ et la déformation ε pour un matériau élastique isotrope, il présente par le rapport entre la contrainte σ de traction appliquée à un matériau et la déformation ε qui en résulte (un allongement relatif). Il est constant que cette déformation reste petite et que la limite d'élasticité du matériau n'est pas atteinte, dont la contrainte est unidimensionnelle :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (3.15)$$

On peut avoir le module de Young à partir de la pente de la partie linéaire de la fonction

$\sigma = f(\varepsilon)$: Voir la figure 3-2)

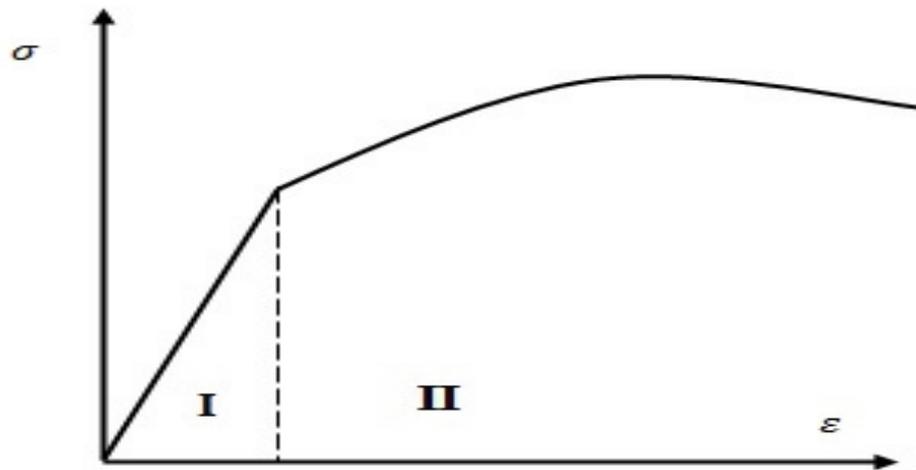


Figure 3-2 : Diagramme contrainte-déformation d'un matériau

3.5.2 Coefficient de Poisson

Le coefficient de Poisson ν caractérise la variation de la largeur perpendiculaire à la direction d'une tension appliqué par rapport à celle de la longueur. Selon la figure 3-3, le coefficient de Poisson est défini par :

$$\nu = \frac{(l_0 - l) / l_0}{(L_0 - L) / L_0} = -\frac{\Delta l / l_0}{\Delta L / L_0} = -\frac{\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11}} \quad (3.16)$$

On note que le coefficient de Poisson ν est sans dimension. Le changement de volume $\Delta V / V$ dû à la déformation du matériau peut être donné par la formule (uniquement valable pour de petites déformations) :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = (1 - 2\nu) \cdot \frac{\Delta L}{L_0} \quad (3.17)$$

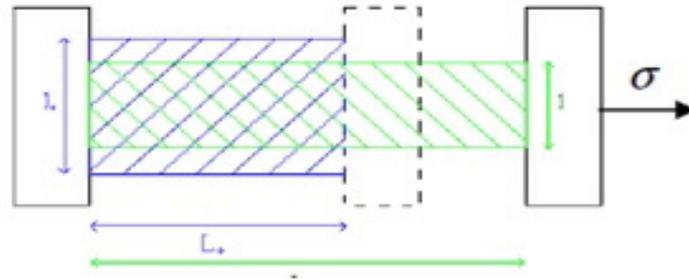


Figure 3-3 : Un matériau soumis à une tension unidimensionnelle

Le coefficient de Poisson est théoriquement compris entre les deux valeurs 0.25 et 0.5, s'il est égal à 0,25 ou très proche de cette valeur, le matériau parfaitement isotrope. S'il est égal à 0.5 le matériau est parfaitement incompressible [69].

3.5.3 Module de compression B et module de cisaillement G

Le module de compression B (B est appelé aussi Module de rigidité à la compression) est défini comme la variation relative de volume sous l'effet d'une pression appliquée, qui peut être s'exprimé comme suit [70] :

$$B = -V \frac{dP}{dV} \quad (3.18)$$

Où : V est le volume du corps à une pression appliquée P . Plus B augmente plus le matériau est peu compressible.

Le module de compressibilité donc, mesure la résistance du solide à une modification du volume et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrostatique.

Le module de cisaillement isotrope G , qui est une mesure de la résistance aux déformations, relie la contrainte de cisaillement et la déformation pour un matériau élastique isotrope.

Pour un simple cisaillement, la déformation est définie par le changement d'angle θ associée à la face de ce corps (voir Fig 3-4). La distorsion θ due à l'application du contrainte

de cisaillement est égale, pour de petits déplacements à [71] :

$$\theta = \frac{w}{l} = \tan \theta \quad (3.19)$$

La loi de Hooke s'écrit dans ce cas :

$$\sigma = G \cdot \frac{w}{l} = G \cdot \theta \quad (3.20)$$

D'où on définit le module de cisaillement ou de rigidité G , le rapport entre la contrainte de cisaillement appliquée et l'angle de déformation :

$$G = \frac{\sigma}{\theta}$$

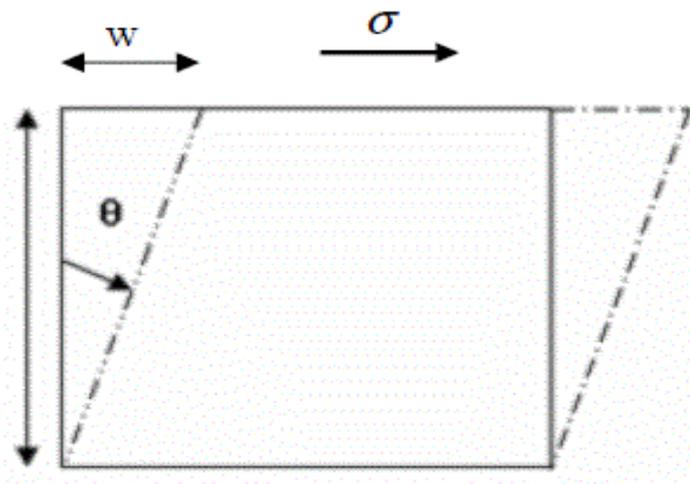


Figure 3-4 : Illustration d'un Essai de cisaillement.

Pour le système monoclinique des solides polycristallins, la formule, obtenue à l'aide de l'approximation de Voigt-Reuss-Hill [72, 73], donne des bon résultants, et qui pourrait être rapproché par la moyenne arithmétique des deux limites bien connues pour des monocristaux selon Voigt [73] et Reuss [74]. Ici, les approximations de Voigt (B_V , G_V) et de Reuss (B_R , G_R) représentent des valeurs extrêmes pour B et G ; et sont exprimés comme suit [75] :

$$\left\{ \begin{array}{l}
B_R = \Omega \left[\begin{array}{c} a + (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) + b(2C_{12} - 2C_{11} - C_{23}) + c(C_{15} - 2C_{25}) + \\ d(2C_{12} + 2C_{23} - C_{13} - 2C_{22}) + 2e(C_{25} - C_{15}) + f \end{array} \right]^{-1} \\
B_V = \frac{1}{9} [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] \\
G_V = \frac{1}{15} [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23})] \\
G_R = 15 \left\{ \frac{4[a(C_{11}+C_{22}+C_{12})+b(C_{11}-C_{12}-C_{23})+c(C_{15}+C_{25})+d(C_{22}-C_{12}-C_{23}-C_{13})+e(C_{15}-C_{25})+f]}{\Omega+3 \left[\frac{g}{\Omega} + \left(\frac{C_{44}+C_{66}}{C_{44}C_{66}-C_{46}^2} \right) \right]} \right\}^{-1} \\
\text{Avec :} \\
a = C_{33}C_{55} - C_{35}^2. \\
b = C_{23}C_{55} - C_{25}C_{35}. \\
c = C_{13}C_{35} - C_{15}C_{33}. \\
d = C_{13}C_{55} - C_{15}C_{35}. \\
e = C_{13}C_{25} - C_{15}C_{23}. \\
f = C_{11}(C_{22}C_{33} - C_{25}^2) - C_{12}(C_{12}C_{55} - C_{15}C_{25}) + C_{15}(C_{12}C_{25} - C_{15}C_{22}) + C_{25}(C_{23}C_{35} - C_{25}C_{33}). \\
g = C_{11}C_{22}C_{33} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 + 2C_{12}C_{13}C_{23}. \\
\Omega = \left\{ \begin{array}{l} 2 [C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12} - C_{13}C_{23}) + C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13} - C_{12}C_{23}) + C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23} - C_{12}C_{23})] - \\ [C_{15}^2(C_{22}C_{33} - C_{23}^2) + C_{25}^2(C_{11}C_{33} - C_{13}^2) + C_{35}^2(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)] + gC_{55} \end{array} \right\}
\end{array} \right. \quad (3.21)$$

Hill recommande d'utiliser la moyenne arithmétique de ces deux limites (Voigt, Reuss) comme module efficace pour les échantillons polycristallins.

$$\left\{ \begin{array}{l} B_H = \frac{B_V + B_R}{2} \\ G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \end{array} \right. \quad (3.22)$$

où B_H et G_H sont les modules de compression et cisaillement du polycristallin selon l'approximation de Hill.

Le module de rigidité B peut être calculé aussi par une deuxième méthode qu'est différente, de la 1^{ère}, il est calculé à partir du fit de l'équation d'état du pression en fonction du volume de Birche Murnaghan $P - V$ EOS [76, 77], de Murnaghan $P - V$ EOS [78] et de Vinet $P - V$ EOS [79], et à l'énergie en fonction du volume ($E_{Tot} - V$) de Birche Murnaghan $E - V$ EOS [80] et de Murnaghan $E - V$ EOS [81], et par les compressibilités linéaires (B_a , B_b et B_c), comme on va le voir dans le chapitre III.

Les deux constantes d'élasticité, le module de Young E et le coefficient de Poisson ν d'un matériau isotrope suffisent à caractériser le comportement élastique d'un matériau, peuvent être calculés à partir des valeurs de Hill de B_H et de G_H en utilisant les expressions suivantes [75] :

$$\begin{cases} E = \frac{9B_H G_H}{3B_H + G_H} \\ \nu = \frac{3B_H - 2G_H}{6B_H + 2G_H} \end{cases} \quad (3.23)$$

3.5.4 Anisotropie

L'anisotropie dans les cristaux et une description correcte du comportement anisotrope, ainsi que l'anisotropie élastique, constituent un autre paramètre physique intéressant en ce qui concerne les propriétés élastiques des solides. L'anisotropie reflète dans la liaison entre les atomes dans différentes directions cristallographiques. Les caractères anisotropes de liaison et de stabilité structurelle sont généralement définis par les constantes élastiques C_{ijs} . Ces constantes ont souvent été associées au module de cisaillement G et au module de Young E .

Il est important d'évaluer l'anisotropie élastique d'un solide pour comprendre facilement les microfissures induites dans les matériaux en raison de l'anisotropie importante du coefficient de dilatation thermique et de l'anisotropie élastique [82]. Différentes approches ont été développées pour décrire l'anisotropie élastique des matériaux :

(i) Une méthode de mesure de l'anisotropie élastique consiste à considérer le pourcentage d'anisotropie dans les modes de compression et de cisaillement proposé par Chung et Buessem [83] :

$$\begin{cases} A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \times 100 \\ A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \times 100 \end{cases} \quad (3.24)$$

Où B et G sont les modules de compression et de cisaillement, respectivement, et les indices V et R représentent les bornes de Voigt et de Reuss.

Généralement une valeur de zéro (0%) représente une isotropie élastique et une valeur de (100%) représente la plus grande valeur possible d'anisotropie élastique.

(ii) Ranganathan et Ostoja-Starzewski [84] ont proposé un indice A^U d'anisotropie universel permettant de quantifier l'anisotropie des cristaux tenant compte des contributions des deux modules de compression B et cisaillement G . L'indice A^U est défini comme suit :

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (3.25)$$

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

3.5.5 Vitesses de propagation des ondes élastiques et température de Debye

Les vitesses de propagation des ondes élastiques en ces matériaux sont, ainsi, fortement dépendant des directions de propagation. Dans les Matériaux poly-cristallins, la vitesse moyenne V_m peut être évaluée comme suit [85] :

$$V_m = \left[\frac{1}{3} (2V_T^{-3} + V_L^{-3}) \right]^{-1/3}, \quad (3.26)$$

où V_L et V_T sont respectivement les vitesses moyennes longitudinales et transversales de propagation des ondes élastiques. Elles sont obtenues en utilisant le module de rigidité B , le module de cisaillement G et la densité cristalline ρ à partir d'équation de Navier [86] :

$$V_L = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2}, \quad (3.27)$$

et

$$V_T = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2}. \quad (3.28)$$

La température de Debye θ_D est utilisée pour distinguer les températures hautes et basses d'un solide dans le modèle de Debye, au-dessus de laquelle un certain cristal se comporte classiquement (les vibrations thermiques sont plus importantes que les effets quantiques); elle est corrélée à de nombreuses propriétés physiques, telles que la dilatation thermique, le point de fusion et le paramètre de Grüneisen.

La température de départ θ_D peut être estimée numériquement à partir de la vitesse moyenne de l'onde sonore V_m comme suit [85] :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} V_m \left[\frac{3n N_A \rho}{4\pi M} \right]^{1/3}, \quad (3.29)$$

où, h est la constante de Planck ($h = 6.6262 \cdot 10^{-34} \text{ j.s}$), k_B la constante de Boltzmann ($k_B = 1.38062 \cdot 10^{-23} \text{ j.deg}^{-1}$), N_A le nombre d'Avogadro, ρ la masse volumique, M la masse moléculaire et n le nombre d'atomes dans la molécule.

3.5.6 Critères de stabilité mécanique du cristal

L'effet de la pression provoque un changement soudain dans l'ordre des atomes, c'est-à-dire la transition dans la phase structurale, à partir d'une certaine valeur de pression. La nouvelle structure devient plus appropriée que la structure actuelle. [69]. La pression de transition a été déterminée habituellement, en calculant l'énergie libre de Gibbs G [87] :

$$G = U + PV - TS, \quad (3.30)$$

où U : représente l'énergie interne, P représente la pression, V représente le volume, T représente la température, et S représente l'entropie.

Puisque les calculs théoriques sont exécutés à $T = 0K$, l'énergie libre de Gibbs devient égale à l'enthalpie [88] :

$$H = U + PV. \quad (3.31)$$

Pour déterminer la pression de transition, on peut utiliser l'un des méthodes :

La première méthode exige l'étude des deux phases en même temps en cherchant la pression où les enthalpies de deux phases sont égales.

La deuxième méthode ne nécessite pas l'étude des deux phases en même temps, repose sur la détermination de la dépendance en pression des constantes élastiques, qui donnent des informations sur l'instabilité mécanique, et qui est associée par une transition de phase.

La stabilité mécanique de la maille cristalline au moyen de cette dernière méthode, exige d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques (C) soit positivement définie [69, 89]. les constantes élastiques C_{ijs} de cristaux monocliniques

calculées à pression nulle doivent satisfaire aux critères de stabilité suivants [75] :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{ii} > 0, i = 1, 2, 3, 4, 5, 6 \\ [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0 \\ (C_{33}C_{55} - C_{35}^2) > 0, (C_{44}C_{66} - C_{46}^2) > 0, (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0 \\ [C_{22}(C_{33}C_{55} - C_{35}^2) + 2C_{23}C_{25}C_{35} - C_{23}^2C_{55} - C_{25}^2C_{33}] > 0 \\ \left\{ \begin{array}{l} 2[C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12} - C_{13}C_{23}) + C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13} - C_{12}C_{23}) + C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23} - C_{12}C_{13})] \\ - [C_{15}^2(C_{22}C_{33} - C_{23}^2) + C_{25}^2(C_{11}C_{33} - C_{13}^2) + C_{35}^2(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)] + C_{55}g \end{array} \right\} > 0 \\ g = C_{11}C_{22}C_{33} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 + C_{12}C_{13}C_{23}. \end{array} \right. \quad (3.32)$$

Par la suite, il s'est avéré que Ces critères ne sont valables que dans le cas de pression nulle. Les critères de stabilité sont ensuite généralisés pour donnés un ensemble de conditions valables à pression non nulle.

La stabilité mécanique d'un cristal à toute pression nécessite que l'énergie de déformation soit positive, est vérifiée lorsque l'ensemble des constantes élastiques C_{ij} s satisfait à des restrictions particulières. Ce critère est satisfait si une matrice symétrique a un déterminant positif [90]. La matrice symétrique de tout type de structure est définie comme suit :

$$\tilde{G} = \begin{vmatrix} \tilde{C}_{11} & \tilde{C}_{12} & \tilde{C}_{13} & 2C_{14} & 2C_{15} & 2C_{16} \\ \tilde{C}_{21} & \tilde{C}_{22} & \tilde{C}_{23} & 2C_{24} & 2C_{25} & 2C_{26} \\ \tilde{C}_{31} & \tilde{C}_{32} & \tilde{C}_{33} & 2C_{34} & 2C_{35} & 2C_{36} \\ 2C_{41} & 2C_{42} & 2C_{43} & 4\tilde{C}_{44} & 4C_{45} & 4C_{46} \\ 2C_{52} & 2C_{52} & 2C_{53} & 4C_{54} & 4\tilde{C}_{55} & 4C_{56} \\ 2C_{61} & 2C_{62} & 2C_{63} & 4C_{64} & 4C_{65} & 4\tilde{C}_{66} \end{vmatrix}, \quad (3.33)$$

où $\tilde{C}_{\alpha\alpha} = C_{\alpha\alpha} - P$, avec $\alpha=1, 2, \dots, 6$, et $\tilde{C}_{12} = C_{12} + P$, $\tilde{C}_{13} = C_{13} + P$, $\tilde{C}_{23} = C_{23} + P$.

3.6 Propriétés Electroniques

3.6.1 Structure de bandes électroniques

La théorie des bandes est un modèle quantique en physique des solides qui détermine les énergies possibles des électrons dans un solide et permet de comprendre la notion de conductivité

électrique. Les solides ont une structure de bandes qui révèle les valeurs propres associées aux bandes de conduction et de valence suivant des directions spécifiques dans la zone de Brillouin d'une structure particulière de cristal. Pour donner une idée sur les utilisations potentielles et la notion de conductivité électrique du matériau il faut déterminer la bande interdite (le gap d'énergie), i.e., la différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence supérieure et le bande de conduction inférieure.

Les bandes d'énergie se remplissent selon la loi statistique de Fermi : on montre qu'à 0 K, les électrons occupent tous les niveaux d'énergie inférieure à l'énergie de Fermi, ou niveau de Fermi. Sa valeur est caractéristique du cristal considéré. Ces bandes donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde ($E = f(k)$), et sont représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin sont traitées, les minima et maxima énergétiques de chaque bande se trouvent généralement sur les points et les axes de haute symétrie du réseau réciproque. [17]. La figure 3-5 montre la zone de Brillouin liée à la structure monoclinique avec les points-k de haute symétrie, utilisées dans les calculs de structure bande exécutés dans la présente étude. Les huit points k de haute symétrie de la ZB pour le réseau monocliniques possèdent les coordonnées suivante : $Z(0\ 0\ 0.5)$, $G(0\ 0\ 0)$, $Y(0\ 0.5\ 0)$, $A(-0.5\ 0.5\ 0)$, $B(-0.5\ 0\ 0)$, $D(-0.5\ 0\ 0.5)$, $E(-0.5$

$0.5 \ 0.5$), $C(0 \ 0.5 \ 0.5)$.

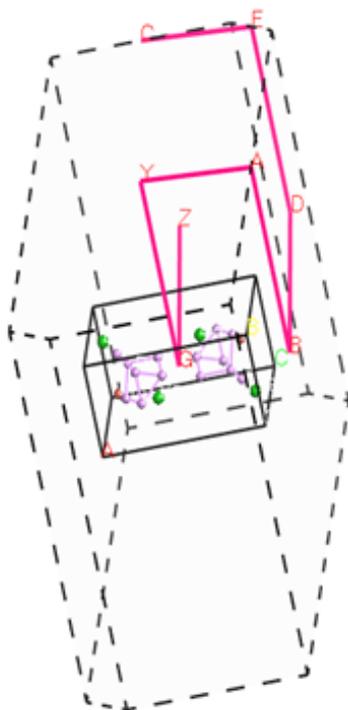


Figure 3-5 : Première zone de Brillouin pour le réseau monoclinique

3.6.2 Densité d'états électroniques

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

- * densité d'états électroniques totale (*TDOS, Total Density of States*) présente, sous forme d'histogramme, le nombre d'états monoélectroniques en fonction de l'énergie.

- * densité d'états électroniques partielle (*PDOS, Partial density of states*) sont basées sur l'analyse des populations de Mulliken [91] et réalisées par projection des orbitales monoélectroniques sur une base d'orbitales atomiques localisées autour des différents noyaux de la maille. Les *PDOS* permettent d'obtenir une identification approximative du type d'orbitales

constituant chaque bande, en termes d'orbitales (s , p , d , ou f) des atomes constitutifs du système [17]

Chapitre 4

Résultats et Discussions

4.1 Introduction

L'étude des propriétés structurales, élastiques et électroniques joue un rôle très important dans la science de la matière condensée et notamment, la prédiction des propriétés des matériaux sous des conditions externes telle que la température, la pression, le champ magnétique ou électrique...ect. Dans notre travail, qui vise à étudier l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés structurales et élastiques des composés semi-conducteurs ternaires $\text{Ba}_2\text{P}_7\text{X}$ avec ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Ces composés ont une structure monoclinique et appartiennent au groupe $\text{P2}_1 / \text{m}$ (N° 11). Les structures cristallines de $\text{Ba}_2\text{P}_7\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) présentent la présence de groupes P_7^{-3} avec des anions halogénés et des cations de baryum.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les détails des résultats des calculs que nous avons menés concernant les propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés ternaires $\text{Ba}_2\text{P}_7\text{Cl}$, $\text{Ba}_2\text{P}_7\text{Br}$, et $\text{Ba}_2\text{P}_7\text{I}$. Avant le calcul des différentes propriétés citées précédemment, en faisant des tests de convergence sur deux paramètres essentiels sont réalisés, le premier sur l'énergie de coupure "Cut-off Energy" E_{cut} qui joue un rôle important pour obtenir une bonne convergence de l'énergie totale. Ce paramètre (E_{cut}) fixe la taille de la base d'ondes planes utilisée dans le calcul, de ce fait, il est important de faire un bon choix de ce dernier. Le deuxième test se fait sur le nombre de points k prise en compte dans l'intégration à travers la première zone de Brillouin. Après avoir déterminé E_{cut} et le nombre de points k qui donnent la meilleure convergence possible de l'énergie totale, on les utilise ensuite pour calculer l'énergie

totale pour différentes valeurs de la constante de réseau.

4.2 Méthode et paramètre de calcul

Différents codes existent pour les calculs théoriques avec différentes approximations. Dans nos calculs, nous utilisons le code *CASTEP* (CambridgeSerial Total Energy Package) [92], qui est une application directe du calcul. Tous les calculs ont été effectués à l'aide de la méthode (*DFT*) pour déterminer les paramètres de structure et les modules d'élasticité des composés considérés. La version qui a été développée et utilisée spécifiquement pour améliorer la description des termes d'échange-corrélation dans les solides c'est l'approximation du gradient généralisée (*GGA*), à savoir le *GGA - PBEsol* [93]. Dans tous les calculs d'énergie totale, un pseudo-potentiel de Vanderbilt [50] ultra-doux a été utilisé pour traiter le potentiel observé par les électrons de valence en raison du noyau et des électrons du noyau gelé. Les configuration électronique *Ba* : $5s^2 5p^6 6s^2$, *P* : $3s^2 3p^3$ et *X* (*Cl* : $3s^2 3p^5$, *Br* : $4s^2 4p^5$, *I* : $5s^2 4d^{10} 5p^5$) ont été explicitement traités comme des états électroniques de valence. Les fonctions d'onde électronique de valence ont été étendues à un ensemble de bases d'ondes planes tronquées à une énergie plane maximale (énergie de coupure) de 380eV . La zone de Brillouin (BZ) a été échantillonnée en $3 \times 5 \times 5$ *k points* irréductible de Monkhorst-Pack [46]. Pour des points *k* et l'énergie de coupure $E_{cut-off}$ nous avons effectué des testes de convergence de l'énergie totale E_{tot} des composés $\text{Ba}_2\text{P}_7\text{X}$ en fonction du nombre de points *k* dans la première zone de Brillouin et en fonction du paramètre de coupure $E_{cut-off}$, afin d'assurer des calculs suffisamment précis. La géométrie entièrement optimisée a été réalisée avec les critères de convergence suivants : (i) la différence d'énergie totale entre deux itérations consécutives était inférieure à $7,57 \times 10^{-7} \text{eV/atome}$, (ii) la force maximale appliquée à tout atome était inférieure à $0,015 \text{eV}/\text{\AA}$, (iii) la contrainte était inférieure à $0,04 \text{GPa}$ et (iv) le déplacement atomique était inférieur à $0,002 \text{\AA}$. Les constantes élastiques monocristallines C_{ijs} ont été déterminées via un ajustement linéaire des courbes contrainte-déformation obtenues à partir des calculs de premiers principes [92]. Les constantes élastiques ont été réalisées avec les critères de convergence suivants : $5,37 \times 10^{-7} \text{eV/atome}$ pour l'énergie totale $0,0084 \text{eV}/\text{\AA}$ la force de Hellman-Feynman $3,54 \times 10^{-6} \text{\AA}$ le déplacement ionique maximal. Les modules élastiques des agrégats polycristallins, à savoir le module de

compression B et le module de cisaillement G , ont été évalués via les approximations de Voigt-Reuss-Hill [72, 73].

4.3 Propriétés structurales

Les composés semi-conducteurs ternaires Ba_2P_7X avec ($X = Cl, Br, I$) ont une structure monoclinique, et appartiennent au groupe $P2_1 / m$ ($N^\circ 11$), avec des positions atomiques inégales pour le baryum Ba_1 et Ba_2 , et cinq positions atomiques inégales pour les atomes de phosphore P_1, P_2, P_3, P_4 et P_5 . Une cellule conventionnelle du cristal Ba_2P_7Cl est décrite à la figure.4-1

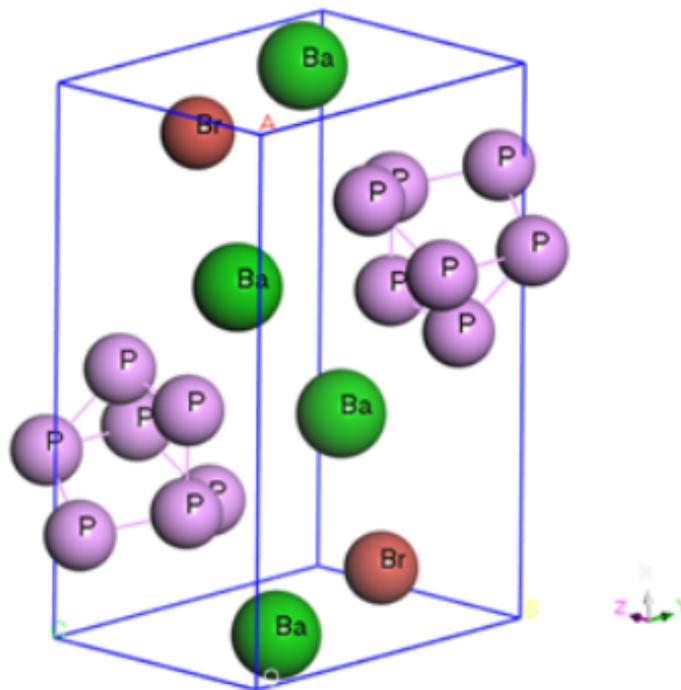


Figure 4-1 : Structure cristalline de la phase monoclinique de phase Zintl Ba_2P_7Br

La cellule conventionnelle de Ba_2P_7X ($X = Cl, Br, I$) contient 20 atomes, $4Ba, 14P$ et $2X$ ($X = Cl, Br, I$), ce qui signifie que la cellule unitaire de Ba_2P_7X contient deux formules unitaires ($Z = 2$). Les positions atomiques sont : $Ba_1 : 2e (X_{Ba_1}, 0,25, Z_{Ba_1})$, $Ba_2 : 2e (X_{Ba_2},$

0,25, Z_{Ba_2}), $P_1 : 2e (X_{P_1}, 0,25, Z_{P_1})$, $P_2 : 2e (X_{P_2}, 0,25, Z_{P_2})$, $P_3 : 2e (X_{P_3}, 0,25, Z_{P_3})$, $P_4 : 4f (X_{P_4}, Y_{P_4}, Z_{P_4})$, $P_5 : 4f (X_{P_5}, Y_{P_5}, Z_{P_5})$ et $X : 2e (X_X, 0,25, Z_X)$. Les atomes sont indexés afin de distinguer les positions cristallographiques inégales du même élément chimique. Ainsi, les structures cristallines des composés du titre sont caractérisées par 22 paramètres non fixés par la symétrie de groupe, 18 coordonnées atomiques et trois constantes de paramètres de réseau (a, b et c), un angle β .

4.4 Propriétés structurales étudiées à pression nulle

Dans un premier temps, nous avons calculé les paramètres structuraux de Ba_2P_7Cl , Ba_2P_7Br , et Ba_2P_7I à 0 *GPa* et 0 *K*. Nous avons utilisé la constante de réseau expérimentale pour lancer le calcul des paramètres de réseau (a, b et c), l'angle β et des coordonnées atomiques internes. Les résultats de l'optimisation des géométries des trois matériaux, obtenus moyennant le code *CASTEP* et utilisant la méthode *GGA(PBESol)* sont rapportés dans les tableaux 4.1 et 4.2. Les valeurs expérimentales sont données aussi dans les deux tableaux 4.1 et 4.2 pour la comparaison.

TAB. 4.1 – Paramètres structuraux d'équilibre (à 0GPa et 0K), paramètres de maille (a, b and c , en \AA), angle β (en deg), le volume cellulaire unitaire (V , en \AA^3), l'énergie de cohésion (E_{coh} , en eV/atom) et l'enthalpie de formation (ΔH , en eV/atom) pour le monoclinique de phase Zintl Ba_2P_7X ($X=Cl, Br, I$) en comparaison avec d'autres valeurs expérimentales.

Structural Parameter	Ba_2P_7Cl		Ba_2P_7Br		Ba_2P_7I	
	Present work	Expt. [94]	Present work	Expt. [94]	Present work	Expt. [94]
a	11.618	11,726	11,786	11,850	11,975	12,0392
b	6.731	6,829	6,779	6,835	6,834	6,8990
c	6,270	6,337	6,232	6,294	6,292	6,3538
β	95,350	95,270	95,951	95,819	96,127	95,915
V	488,223	505.302	495,309	507,2	512,023	524,93
E_{coh}	-5.53	-	-5.48	-	-5.41	-
ΔH	-0.38	-	-0.31	-	-0,28	-

		Ba_2P_7Cl			Ba_2P_7Br			Ba_2P_7I		
		x	y	z	x	y	z	x	y	z
Ba ₁ (2e)	Present	0.0466	0.25	0.229	0.0459	0.25	0.2113	0.05	0.25	0.1968
	Expt [94]	0.045	0.25	0.2292	-	-	-	-	-	-
Ba ₁ (2e)	Present	0.6524	0.25	0.4348	0.6469	0.25	0.4343	0.638	0.25	0.4291
	Expt [94]	6524	0.25	0.4332	-	-	-	-	-	-
X (2e)	Present	0.9115	0.25	0.6379	0.9145	0.25	0.6558	0.9142	0.25	0.001
	Expt [94]	0.9113	0.25	0.6366	-	-	-	-	-	-
P ₁ (2e)	Present	0.452	0.25	0.0098	0.4501	0.25	0.0067	0.4481	0.25	0.6617
	Expt [94]	0.451	0.25	0.01	-	-	-	-	-	-
P ₂ (2e)	Present	0.2212	0.25	0.6764	0.222	0.25	0.6661	0.2234	0.25	0.6609
	Expt [94]	0.2222	0.25	0.6767	-	-	-	-	-	-
P ₃ (2e)	Present	0.4076	0.25	0.6696	0.4063	0.25	0.6639	0.405	0.25	0.6609
	Expt [94]	0.408	0.25	0.6722	-	-	-	-	-	-
P ₄ (4f)	Present	0.1939	0.4989	0.8834	0.1959	0.4980	0.8763	0.1986	0.0016	0.8662
	Expt [94]	0.1946	0.0047	0.8828	-	-	-	-	-	-
P ₅ (4f)	Present	0.3142	0.0768	0.1483	0.3139	0.0784	0.1441	0.3141	0.0797	0.1370
	Expt [94]	0.3141	0.0789	0.1466	-	-	-	-	-	-

TAB. 4.2 – Les valeurs des coordonnées internes d'équilibre (à 0GPa et 0K) pour le monoclinique de phase Zintl Ba_2P_7X ($X=Cl, Br, I$) en comparaison avec d'autres valeurs expérimentales.

Dans la comparaison avec les données expérimentales, nos résultats des paramètres de maille a, b, c sont en excellent accord avec l'expérience. Nous avons trouvés que pour tous les composés, les paramètres de maille a, b, c sont légèrement faible dans l'approximation $GGA(PBEsol)$, pour le paramètre a (de 0.92% pour Ba_2P_7Cl , 0.54% pour Ba_2P_7Br et 0.53% pour Ba_2P_7I), pour le paramètre b (de 1.43% pour Ba_2P_7Cl , 0.81% pour Ba_2P_7Br et 0.94% pour Ba_2P_7I) et pour le paramètre c (de 1.05% pour Ba_2P_7Cl , 0.98% pour Ba_2P_7Br et 1.47% pour Ba_2P_7I). De plus, comme le montre le tableau 4.2, nos valeurs des coordonnées internes obtenues par GGA sont en accord avec les valeurs expérimentales. Cet excellent appariement prouve la fiabilité et la précision de la méthode de calcul choisie, et donne confiance dans les résultats des calculs suivants des propriétés structurales, élastiques et électroniques du système considéré.

Nous notons d'après nos résultats, que les valeurs trouvées du paramètre de maille et le volume cellulaire unitaire augmente avec l'augmentation du rayon atomique de l'élément X, (le rayon de l'atome I est supérieur à celui du Br supérieur à celui de l'atome Cl); c'est-à-dire que le volume unitaire cellulaire des composés ternaires de type Zintl avec le paramètre de maille augmente lors de la descente dans la colonne VII du tableau périodique. Pour l'objectif d'étudier

la stabilité chimique et structurale du ternaire monoclinique Ba_2P_7X , l'énergie de cohésion E_{coh} et l'enthalpie de formation ΔH sont calculées à l'aide des expressions suivantes [95] :

$$E_{coh} = \frac{1}{N_{Ba} + N_P + N_X} \left[E_{Tot}^{Ba_2P_7X} - \left(N_{Ba} E_{Tot}^{Ba(atom)} + N_P E_{Tot}^{P(atom)} + N_X E_{Tot}^{X(atom)} \right) \right]. \quad (4.1)$$

Où les quantités $E_{Tot}^{Ba_2P_7X}$, $E_{Tot}^{Ba(atom)}$, $E_{Tot}^{P(atom)}$ et $E_{Tot}^{X(atom)}$ représentent l'énergie totale de la cellule primitive de Ba_2P_7X et l'énergie totale des atomes isolés de Ba, P et X, respectivement.

N_{Ba} , N_P et N_X sont le nombre d'atomes de Ba , P et X dans la cellule primitive, respectivement. L'enthalpie de formation ΔH de Ba_2P_7X a été calculée à l'aide de l'expression suivante [95] :

$$\Delta H = \frac{1}{N_{Ba} + N_P + N_X} \left[E_{Tot}^{Ba_2P_7X} - \left(N_{Ba} E_{Tot}^{Ba(solid)} + N_P E_{Tot}^{P(solid)} + N_X E_{Tot}^{X(solid)} \right) \right] \quad (4.2)$$

Ici, $E_{Tot}^{Ba(solid)}$, $E_{Tot}^{P(solid)}$ et $E_{Tot}^{X(solid)}$, désignent les énergies totales par atome des états solides des éléments purs de Ba , P et X , respectivement. Les stabilités thermodynamiques et chimiques des composés Ba_2P_7Cl , Ba_2P_7Br et Ba_2P_7I peuvent être jugées à partir de leurs énergies de cohésion et de leurs enthalpies de formation. Comme le montre le tableau 4.1, les trois composés monoclinique phase Zintl considérés ont des énergies de cohésion et des enthalpies de formation négatives, ce qui indique leur stabilité énergétique.

4.5 Propriétés structurales étudiées à pression non nulle

4.5.1 Equation d'état des matériaux Ba_2P_7X ($X = Cl, Br$ et I) :

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

Les figures 4-2 et 4-3 illustrent les diagrammes des équations d'états énergie volume, $E(V)$, de Ba_2P_7Cl , Ba_2P_7Br et Ba_2P_7I respectivement, obtenues dans le cadre d'approximation GGA . Afin de déterminer le module de compressibilité B et sa première dérivée par rapport à

la pression B' à $T = 0K$, on a ajusté les diagrammes $E(V)$ par les deux équations d'état de troisième ordre de Birch-Murnaghan [96] et de Murnaghan [80] respectivement donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16} \left\{ \left[(V_0/V)^{2/3} - 1 \right]^3 B' + \left[(V_0/V)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4(V_0/V)^{2/3} \right] \right\}, \quad (4.3)$$

et

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0V_0}{B'_0 - 1} \quad (4.4)$$

où E_0 et V_0 sont respectivement l'énergie totale et le volume d'équilibre à pression et température nulles. Les valeurs de B_0 , B'_0 , V_0 et E_0 , sont données dans le tableau 4.3. Il se trouve que les résultats obtenus pour le module de compressibilité B par différentes procédures théoriques sont en bon accord. Notons ici qu'il n'existe aucune mesure expérimentale ou calcul théorique des paramètres B et B' des matériaux considérés pour pouvoir les comparer avec nos résultats.

TAB. 4.3 – Volume d'équilibre (à 0GPa et 0K en Å³), l'énergie totale (E_{tot} , en eV/atom), module de compressibilité B (en GPa) et sa première dérivée B' par rapport à la pression pour Ba₂P₇Cl, Ba₂P₇Br et Ba₂P₇I, obtenus par différentes procédures théoriques.

	Ba ₂ P ₇ Cl			Ba ₂ P ₇ Br			Ba ₂ P ₇ I		
B	34.013 ^a	34.01 ^b	32.93 ^c	34.29 ^a	34.29 ^b	33.75 ^c	32.94 ^a	32.93 ^b	32.08 ^c
	33.95 ^d	33.31 ^e	30.87 ^f	34.76 ^d	34.12 ^e	32.19 ^f	33.12 ^d	32.46 ^e	30.21 ^f
	31.26 ^g	34.78 ^h	35.32 ⁱ	32.46 ^g	35.91 ^h	36.16 ⁱ	30.68 ^g	34.67 ^h	34.73 ⁱ
B'	4.89 ^c	4.14 ^d	4.61 ^e	4.89 ^c	4.15 ^d	4.61 ^e	5.01 ^c	4.23 ^d	4.73 ^e
	5.16 ^f	5.41 ^g	-	5.00 ^f	5.27 ^g	-	5.23 ^f	5.47 ^g	-
E_0	-6133.67			-6048.55			-5942.57		
V_0	488.223			495.309			512.032		

avec :

- a Calculer par GGA PBEsol,
- b Calculer avec l'approximation de Hill,

- *c* Calculer par Vinet P-V EOS [97],
- *d* Calculer par Murnaghan P-V EOS [98],
- *e* Calculer par Birch-Murnaghan P-V EOS [99],
- *f* Calculer par Murnaghan E-V EOS [80],
- *g* Calculer par Birch-Murnaghan E-V EOS [96],
- *h* Calculer à partir de la compressibilité linear $B = 1/(B_a + B_b + B_c)$,
- *i* Calculer à partir de la compressibilité $1/B_v$.

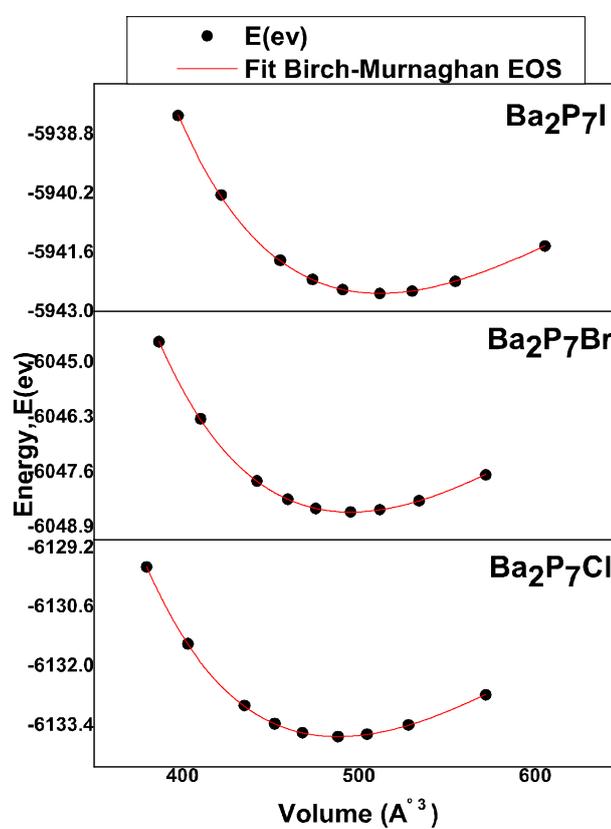


Figure 4-2 : Energie en fonction du volume ajustée à l'équation d'état de Birch-Murnaghan

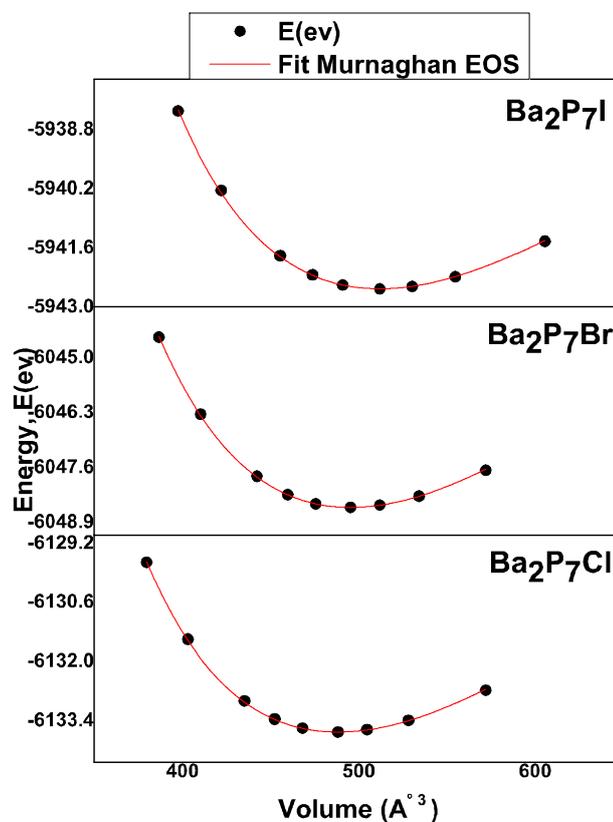


Figure 4-3 : Energie en fonction du volume ajustée à l'équation d'état Murnaghan

Pour nous assurer la vérification des valeurs concernant le module de compression B et sa dérivée par rapport à la pression B' d'une autre manière, nous avons déterminés ce module pour les trois composés Ba_2P_7Cl , Ba_2P_7Br et Ba_2P_7I à partir des courbes représentant la variation de la pression P en fonction du volume V que nous avons tracé sur les figures 4-4, 4-5 et 4-6. Les courbes $P(V)$ sont obtenues par l'ajustement (fit) des données $P - V$ à l'aide les trois équations d'état de troisième ordre de Birch-Murnaghan [99], Murnaghan [98], et vinet exponentiel [97] de troisième degré (EOS) respectivement :

$$P(V) = \frac{3}{2}B_0 \left[(V_0/V)^{7/3} - (V_0/V)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4}(B'_0 - 4) \left[(V_0/V)^{2/3} - 1 \right] \right\} \quad (4.5)$$

$$P(V) = \frac{B}{B'} \left[(V_0/V)^{B'} - 1 \right] \quad (4.6)$$

$$P(V) = 3B \left(\frac{V_0}{V}\right)^{-\frac{2}{3}} \left[1 - \left(\frac{V_0}{V}\right)^{-\frac{2}{3}}\right] \exp \left[-\frac{2}{3} (B' - 1) \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \right] \quad (4.7)$$

où V et V_0 , sont respectivement, le volume de la maille primitive à la pression hydrostatique P , et au pression nulle ; est B le module de compression et B' sa première dérivée.

Les résultats obtenus des paramètres structuraux (B et B') pour les composés Ba_2P_7Cl , Ba_2P_7Br et Ba_2P_7I sont aussi regroupées dans le tableau 4.3. Ce tableau révèle un accord parfait entre les valeurs de B et B' calculées par lissages des diagrammes $E(V)$ via les équations d'état $E(V)$ de Birch, et de Murnaghan et celles calculées à partir des ajustement des équations d'état $P(V)$ moyennant l'équation d'états $P(V)$ de Birch-Murnaghan, Murnaghan, et de vinet exponentiel. L'étude de l'effet de la pression hydrostatique sur le volume des trois composés Ba_2P_7X , montre qu'entre 0 et 15 GPa, le volume de la maille primitive décroît par 22.22%, 21.92% et 22.35%, pour Ba_2P_7Cl , Ba_2P_7Br et Ba_2P_7I , respectivement. Ces valeurs justifient

normalement la décroissance de B_0 de Ba_2P_7Cl à Ba_2P_7Br à Ba_2P_7I .

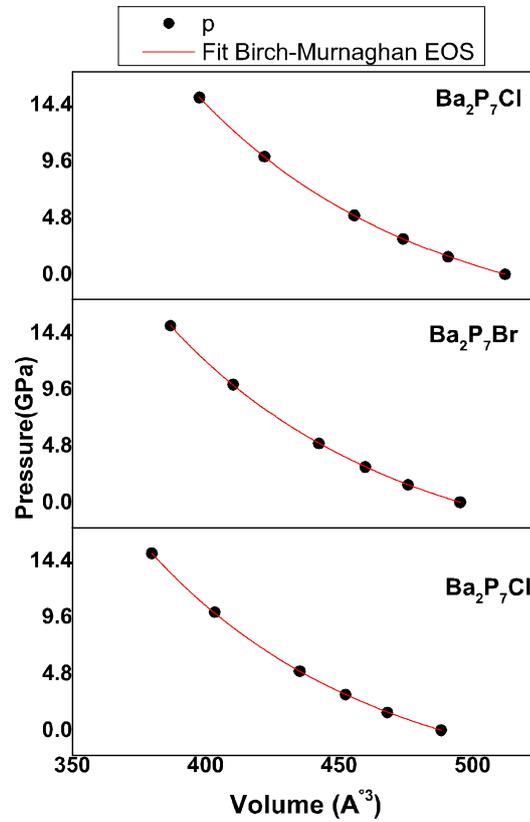


Figure 4-4 : Equations d'états $P(V)$, ajustées à l'équation d'état de Birch-Murnaghan

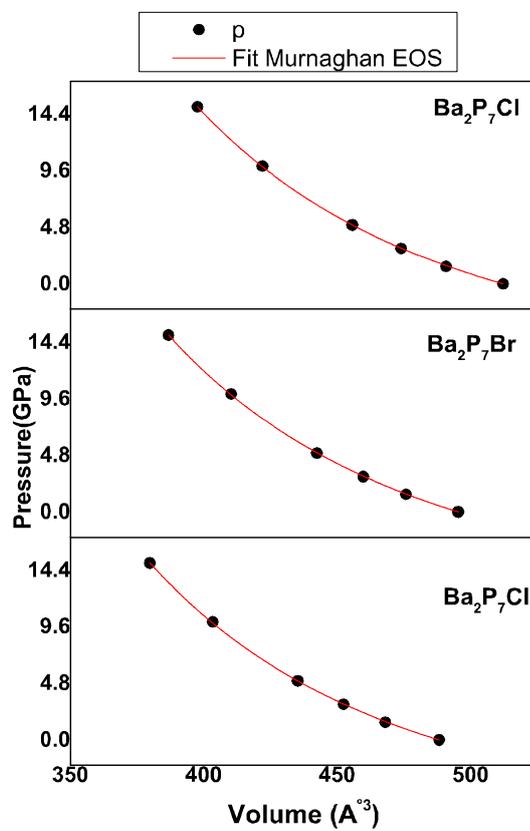


Figure 4-5 : Equations d'états $P(V)$, ajustées à l'équation d'état de Murnaghan

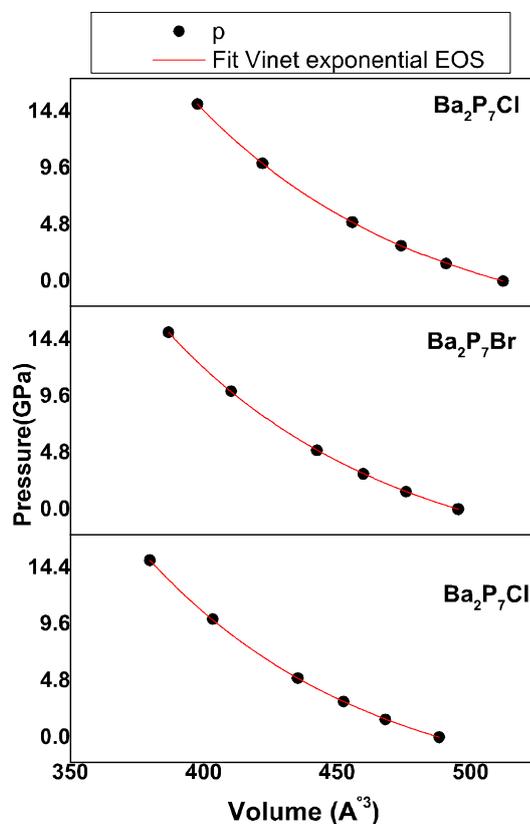


Figure 4-6 : Equations d'états $P(V)$, ajustées à l'équation d'état de Vinet

Une des manifestations les plus évidentes de l'effet de l'application de la pression hydrostatique sur un matériau est la diminution de son volume et de ses constantes de réseau. Les figures 4-7 et 4-8 montrent la dépendance des constantes de réseau normalisées ($a/a_0, b/b_0$ et c/c_0), du volume unitaire cellulaire normalisé (V/V_0) et de l'angle normalisé β (β/β_0) en fonction de la pression. Nous avons ajusté ces quantités $a/a_0, b/b_0, c/c_0$, et V/V_0 (où a_0, b_0 et c_0 sont les paramètres de réseau et V_0 le volume de cellules à pression nulle) à l'aide d'une expression polynomiale sous la forme suivante :

$$X(P)/X_0 = 1 + \beta_X P + \sum_{n=2}^3 K_n P^n \quad (4.8)$$

où $X = a, b, c, V$.

Les compressibilités linéaires obtenues β_a, β_b et β_c des paramètres de réseau a, b et c , respectivement, et la compressibilité en volume β_V ont été utilisées pour estimer Le module de compression B comme suit :

$$B = 1/\beta_a + 1/\beta_b + 1/\beta_c \quad (4.9)$$

$$B = 1/\beta_V \quad (4.10)$$

Les résultats obtenus du module de compression B pour les composés Ba_2P_7Cl, Ba_2P_7Br et Ba_2P_7I avec cette méthode sont regroupées aussi dans le tableau 4.3, et ils sont en bon accord avec les valeurs de B calculées par lissages des diagrammes $E(V)$ via les équations d'état $E(V)$ de Birch, et de Murnaghan et les équations d'état $P(V)$ moyennant l'équation d'états $P(V)$ de Birch- Murnaghan, Murnaghan, et de vinet exponentiel. Ceci constitue une bonne preuve de la

fiabilité de nos calculs.

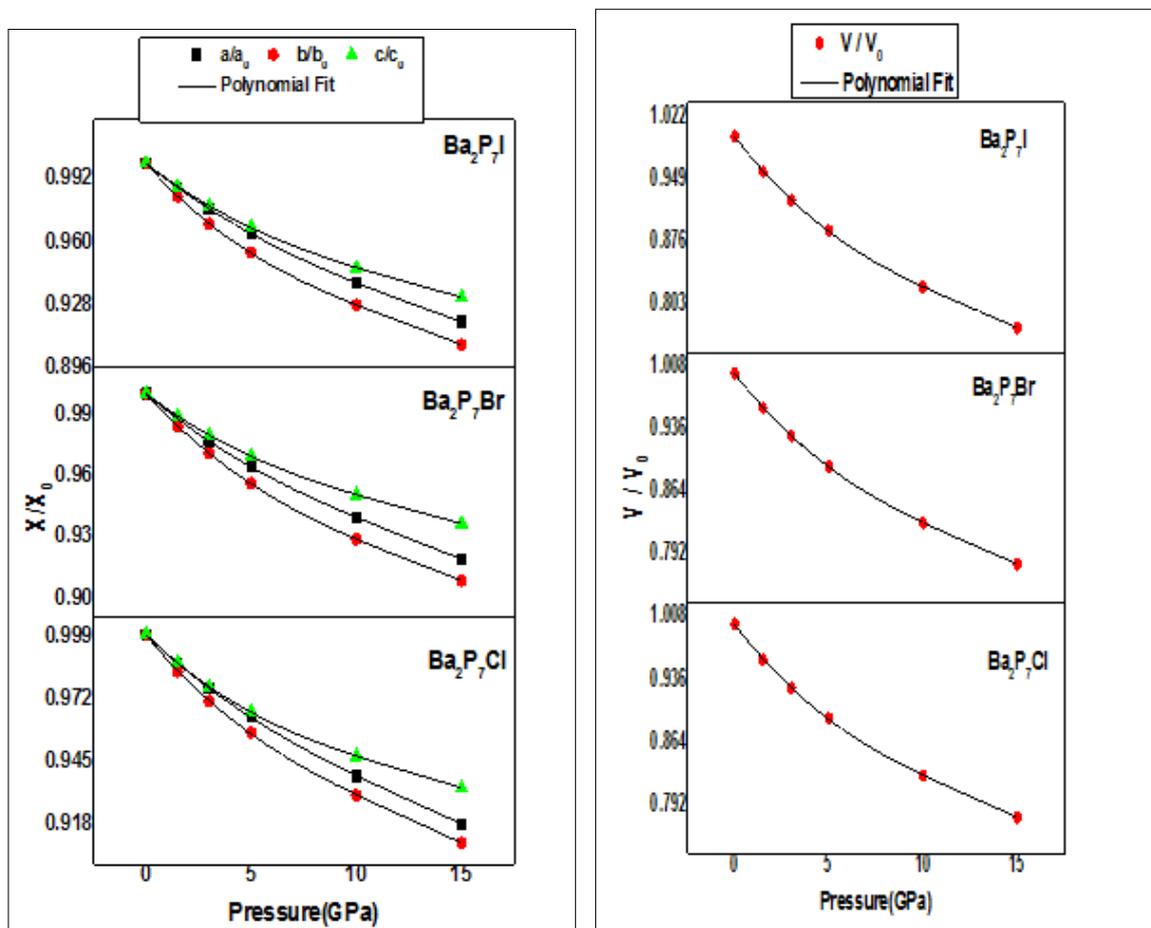


Figure 4-7 : La variations de la pression avec les constantes du réseau et avec le volume unitaire

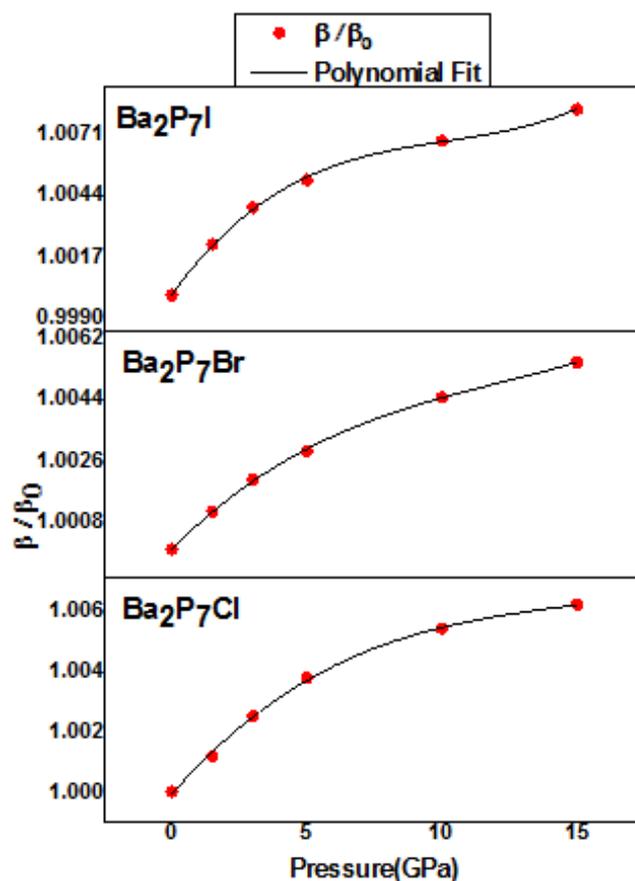


Figure 4-8 : La Variation de la pression avec l'angle

Nous observons une dépendance polynomiale du troisième ordre dans toutes les courbes lorsque la pression augmente de 0GPa à 15GPa . Les axes et le volume cellulaires diminuent avec la pression tandis que les taux de β/β_0 augmentent. De plus, nous pouvons voir que le rapport b/b_0 décroît plus rapidement que a/a_0 et c/c_0 respectivement dans les trois matériaux, ce qui indique que l'axe b est beaucoup plus compressible que les axes a et c . Les valeurs déduites de compressibilité $\beta_x = -\frac{1}{x} \frac{\partial x}{\partial P}$ de l'ajustement, pour les trois matériaux Ba_2P_7X ($X = Cl, Br, I$) sont :

*Pour le Ba_2P_7Cl :

$\beta_a = 0,00885GPa^{-1}$, $\beta_b = 0,01102GPa^{-1}$, $\beta_c = 0,00888GPa^{-1}$ et $\beta_V = 0,02831GPa^{-1}$.

Les polynômes obtenus de l'ajustement sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{a}{a_0} = 1 - 0.00885P + 3.38214.10^{-4}P^2 - 8.45661.10^{-6}P^3 \\ \frac{b}{b_0} = 1 - 0.01102P + 5.57587.10^{-4}P^2 - 1.5016.10^{-5}P^3 \\ \frac{c}{c_0} = 1 - 0.00888P + 4.88156.10^{-4}P^2 - 1.28474.10^{-5}P^3 \\ \frac{V}{V_0} = 1 - 0.02831P + 1.15.10^{-3}P^2 - 3.97585.10^{-5}P^3 \\ \frac{\beta}{\beta_0} = 1 + 1.02.10^{-3}P - 6.0406.10^{-5}P^2 + 1.34967.10^{-6}P^3 \end{array} \right. \quad (4.11)$$

*Pour Ba_2P_7Br :

$\beta_a = 0,0088GPa^{-1}$, $\beta_b = 0,01122GPa^{-1}$, $\beta_c = 0,00782GPa^{-1}$ et $\beta_V = 0,02765GPa^{-1}$.

Les polynômes obtenus de l'ajustement sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{a}{a_0} = 1 - 0.0088P + 3.704.10^{-4}P^2 - 9.6174.10^{-6}P^3 \\ \frac{b}{b_0} = 1 - 0.01122P + 5.5058.10^{-4}P^2 - 1.39338.10^{-5}P^3 \\ \frac{c}{c_0} = 1 - 0.00782P + 3.86272.10^{-4}P^2 - 9.86085.10^{-5}P^3 \\ \frac{V}{V_0} = 1 - 0.02765P + 1.43.10^{-3}P^2 - 3.70713.10^{-5}P^3 \\ \frac{\beta}{\beta_0} = 1 + 7.95806.10^{-4}P - 4.81896.10^{-5}P^2 + 1.29935.10^{-6}P^3 \end{array} \right. \quad (4.12)$$

*Pour Ba_2P_7I :

$\beta_a = 0,00865GPa^{-1}$, $\beta_b = 0,0119GPa^{-1}$, $\beta_c = 0,00829GPa^{-1}$ et $\beta_V = 0,02879GPa^{-1}$.

Les polynômes obtenus de l'ajustement sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{a}{a_0} = 1 - 0.00865P + 3.38005.10^{-4}P^2 - 7.91834.10^{-6}P^3. \\ \frac{b}{b_0} = 1 - 0.01196P + 6.6066.10^{-4}P^2 - 1.81681.10^{-5}P^3 \\ \frac{c}{c_0} = 1 - 0.00829P + 4.01591.10^{-4}P^2 - 1.00773.10^{-5}P^3 \\ \frac{V}{V_0} = 1 - 0.02879P + 1.53.10^{-3}P^2 - 4.02183.10^{-5}P^3 \\ \frac{\beta}{\beta_0} = 1 + 1.62.10^{-3}P - 1.41829.10^{-4}P^2 + 4.65511.10^{-6}P^3 \end{array} \right. \quad (4.13)$$

Lorsque la pression passe de 0 à $15GPa$, a , b et c diminuent respectivement d'environ 8%, 9% et 6% dans les trois matériaux Ba_2P_7X ($X = Cl, Br, I$). Par conséquent, l'axe b est le plus compressible sous pression externe et l'axe c est le moins compressible. L'effet de la pression sur l'axe b est beaucoup plus important que sur l'axe c . Ainsi, Ba_2P_7X présente une compressibilité anisotrope.

Notons que les valeurs de module de compression obtenues dans notre travail seront comparées à celles obtenues ultérieurement à partir des constantes élastiques.

4.6 Propriétés élastiques

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

4.7 Propriétés élastiques étudiées à pression nulle

Les constantes élastiques C_{ijs} des matériaux sont des paramètres importants, car ils fournissent des informations sur leur réponse lorsqu'une contrainte est appliquée sur le matériau [100]. Le comportement élastique d'un monocristal monoclinique se caractérise complètement par 13 constantes élastiques indépendantes, $C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}, C_{12}, C_{13}, C_{15}, C_{23}, C_{25}, C_{35}$ et C_{46} . Les constantes élastiques C_{11}, C_{22} et C_{33} reflètent la résistance du cristal à la compression unidirectionnelle suivant les directions principales, i.e. C_{11} la résistance à la contrainte (compression ou traction) appliquée sur les plans (100) suivant les directions $\langle 100 \rangle$ (sur le plan X selon l'axe X). C_{22} la résistance à la contrainte (compression ou traction) appliquée sur les plans (010) suivant les directions $\langle 010 \rangle$ (sur le plan Y selon l'axe Y) et C_{33} la résistance à la contrainte (compression ou traction) appliquée sur les plans (001) suivant les directions $\langle 001 \rangle$ (sur le plan Z selon l'axe Z). La constante C_{44} représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (100) suivant la direction [010] (sur le plan X selon l'axe Y); La constante C_{55} représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (010) suivant la direction [001] (sur le plan Y selon l'axe Z) et La constante C_{66} représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (001) suivant la direction [100] (sur le plan Z selon l'axe X). Les constantes $C_{12}, C_{13}, C_{15}, C_{23}, C_{25}, C_{35}$ et C_{46} n'ont pas de signification physique simple mais leur combinaison avec d'autres constantes, fournissent des informations supplémentaires au sujet du comportement élastique des matériaux monoclinique. L'ensemble complet des constantes élastiques C_{ijs} indépendantes des composés Ba_2P_7Cl, Ba_2P_7Br et Ba_2P_7I sont calculées. Le présent travail est la première tentative de

calcul des constantes élastiques C_{ijs} des composés du titre. Aucune valeur expérimentale ou théorique pour ces quantités n'est rapportée dans la littérature. C'est pourquoi la comparaison avec d'autres résultats n'est pas possible.

Les valeurs de C_{ij} , calculées à 0GPa , utilisant GGA sont énumérées dans le tableau 4.4

TAB. 4.4 – Les constantes élastiques C_{ij} , pour $\text{Ba}_2\text{P}_7\text{Cl}$, $\text{Ba}_2\text{P}_7\text{Br}$ et $\text{Ba}_2\text{P}_7\text{I}$, calculées en utilisant la GGA à 0GPa .

	$\text{Ba}_2\text{P}_7\text{Cl}$	$\text{Ba}_2\text{P}_7\text{Cl}$	$\text{Ba}_2\text{P}_7\text{I}$
$C_{11} (\text{GPa})$	63.33	62.45	62.38
$C_{22} (\text{GPa})$	55.60	58.07	60.67
$C_{33} (\text{GPa})$	52.67	55.79	61.57
$C_{44} (\text{GPa})$	19.34	17.88	16.64
$C_{55} (\text{GPa})$	25.49	26.34	27.16
$C_{66} (\text{GPa})$	17.92	16.86	15.47
$C_{12} (\text{GPa})$	18.70	18.26	14.64
$C_{13} (\text{GPa})$	28.30	29.35	28.93
$C_{15} (\text{GPa})$	-0.98	-0.25	-0.78
$C_{23} (\text{GPa})$	21.20	19.30	13.44
$C_{25} (\text{GPa})$	-0.78	-1.50	-2.54
$C_{35} (\text{GPa})$	-3.50	-1.60	-1.53
$C_{46} (\text{GPa})$	-4.00	-3.47	-3.29

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

(ii) Les constantes élastiques C_{11} , C_{22} et C_{33} reflètent respectivement la rigidité en contrainte uniaxiale selon le long des axes cristallographiques ox , oy et oz . Pour les trois composés $\text{Ba}_2\text{P}_7\text{Cl}$,

Ba_2P_7Br et Ba_2P_7I , les valeurs obtenues pour les constantes élastiques C_{11} , C_{22} et C_{33} , sous une pression externe nulle (0GPa), sont à peu près égales.

4.7.1 Stabilité mécanique :

La condition de stabilité dynamique ou mécanique d'un réseau implique que la variation d'énergie sous toute petite déformation est positive. Cette condition peut être formulée en termes des constantes élastiques C_{ij} [101].

Les conditions mécaniques traditionnelles de stabilité dans les cristaux monocliniques à pression nulle sont exprimées en fonction des constantes élastiques comme indiquée les expressions 3.32 [75] :

Les valeurs trouvées pour les C_{ij} des trois composés obéissent à ces conditions, indiquant ainsi que ces composés Ba_2P_7X de la structure monocliniques sont élastiquement stable.

4.7.2 Propriétés élastiques des composés en phase polycristalline

Les 13 constants élastiques indépendants, C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} , C_{15} , C_{23} , C_{25} , C_{35} et C_{46} qui sont employées souvent pour caractériser le comportement élastique des monocristaux sont obtenues à partir des calculs du premier principe pour des monocristaux. Pour décrire complètement le comportement mécanique d'un matériau polycristallin on utilise le module de compressibilité B et le module de cisaillement G (shear modulus). Le module de Young E et coefficient de Poisson ν leurs expressions sont illustrées dans les équations 3.22 et 3.23 de chapitre précédent.

Les valeurs des différents modules élastiques isotropes calculés dans l'approximation Voigt-Hill-Reuss, en utilisant les expressions précédentes 3.21, 3.22, 3.23, 3.24 et 3.25 sont regroupées dans le tableau 4.5.

Les résultats obtenus nous permettent de tirer les conclusions suivantes : (i) Si l'on compare les modules de compressibilité calculés à partir des C_{ij} avec ceux, obtenus à partir des équations d'états $E(V)$ de Murnaghan, Birch-Murnaghan EOS , et $P(V)$ de Birch-Murnaghan,

TAB. 4.5 – Modules d'élasticité isotropes $B_R, B_V, B_H, G_R, G_V, G_H, E$ et ν (à 0GPa et 0K), le rapport B_H/G_H et A_V, A_G et A^U pour le monoclinique de phase Zintl Ba_2P_7X ($X=Cl, Br, I$) calculés à 0GPa.

	Ba_2P_7Cl	Ba_2P_7Br	Ba_2P_7I
$B_V (GPa)$	34.22	34.45	33.18
$B_R (GPa)$	33.80	34.12	32.70
$B_H (GPa)$	34.01	34.29	32.93
$G_V (GPa)$	19.44	19.50	20.36
$G_R (GPa)$	18.26	18.28	18.74
$G_H (GPa)$	18.85	18.89	19.55
$E(GPa)$	47.74	47.89	48.97
ν	0.266	0.267	0.252
B_H/G_H	1.80	1.81	1.68
$A_B(\%)$	0.61	3.12	0.33
$A_G(\%)$	0.85	10.86	0.52
$A^U (\%)$	5.73	9.85	0.98

Murnaghan, et Vinet *EOS* (Tableau 4.3). On peut constater un bon accord entre les valeurs de B dérivées en se basant sur ces différentes méthodes. Cette correspondance entre les valeurs de B calculées à partir des C_{ij} et celles calculées à partir des *EOS* donne une idée générale concernant la fiabilité de nos calculs des C_{ij} . On remarque que les valeurs obtenues pour le module de compression B diminuent avec l'augmentation du nombre atomique Z de l'atome X dans les composés Ba_2P_7X . Cela signifie que le composé Ba_2P_7I est plus compressible que les deux autres composés, on constate aussi que la compressibilité de ces systèmes augmente avec l'augmentation du volume, (ii) Nous pouvons voir que le module de Young E qui est défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation lors d'une expérience de traction ou de compression uniaxiale est assez faible (inférieur à $50GPa$), s'établissant à environ $48GPa$ dans le même ordre de valeurs que C_{11}, C_{22} et C_{33} , ce qui indique la résistance relativement élevée de ce composé à la déformation uniaxiale (compression / traction); ainsi, ces composés présentent une rigidité plutôt faible.

(iii) Le coefficient de Poisson ν est le facteur qui mesure la stabilité d'un cristal contre le cisaillement [102], défini comme le rapport de la contrainte transversale (normale à la contrainte appliquée) à la contrainte longitudinale (dans la direction de la contrainte appliquée), est généralement liée avec le changement de volume dans un solide au cours de la déformation uniaxiale et fournit plus d'informations sur les caractéristiques des forces de liaison que l'une des autres constantes élastiques [82, 103, 104]. Si égal à 0,5, aucun changement de volume ne se produit, alors que s'il est inférieur à 0,5 une déformation élastique importante est attendue pour toute déformation élastique [105]. Il a été prouvé que $\nu = 0,25$ est la limite inférieure de la force centrale et $\nu = 0.5$ est la limite supérieure. Pour des systèmes avec une interaction interatomique principalement centrale (i.e. cristaux ioniques), la valeur du ν est habituellement proche de 0.25 [106]. Pour les matériaux covalents est ν petit ($\nu = 0.1$), tandis que pour les matériaux métalliques $\nu = 0.33$ [107]. Dans notre cas, Les valeurs de ν calculées pour les trois composés sont approximativement supérieures à 0,25, ce qui suggère qu'un changement de volume important peut être associé à une déformation élastique et que les forces interatomiques dans ce composé sont centrales, et indique ainsi la présence de la liaison ionique. (iii) Les modules de compression et de cisaillement fournissent des informations sur la nature ductile-fragile d'une matière, Pugh [108] a proposé une relation empirique simple entre le module de compression B_H et le module de cisaillement G_H . Selon ce critère, les valeurs de B_H/G_H supérieures à 1,75 sont associées à la ductilité, tandis qu'une valeur inférieure à 1,75 est associée à la fragilité. Selon les critères de Pugh, les deux composés Ba_2P_7Cl , Ba_2P_7Br considérés, doivent être classés comme matériaux ductiles, par contre la valeur du rapport B_H/G_H pour Ba_2P_7I inférieures à 1.75. Par conséquent ce système doit être classé comme matériaux fragiles. .

Il est important d'évaluer l'anisotropie élastique d'un solide par les limites de Voigt et Reuss. L'anisotropie élastique consiste à considérer le pourcentage d'anisotropie A_B , et A_G (Voir l'expression 3.24) dans les modes de compression et de cisaillement, a été proposé par Chung et Buessem [83], une valeur de zéro (0%) représente une isotropie élastique, et une valeur de (100%) représente la plus grande valeur possible d'anisotropie élastique. Les valeurs d'anisotropie obtenues à 0GPa pour le cas de Ba_2P_7Cl , Ba_2P_7Br et Ba_2P_7I sont données dans le tableau 4.5. Il a été trouvé que pour A_B et A_G suggèrent que les composés Ba_2P_7Cl , Ba_2P_7Br et Ba_2P_7I sont élastiquement anisotropes. Ranganathan et Ostojca-Starzewski [109] ont proposé un

indice A^U d'anisotropie universel (Voir l'expression 3.25) permettant de quantifier l'anisotropie des cristaux tenant compte des contributions des deux modules de compression B et cisaillement G , pour les cristaux isotropes, l'indice universel est égal à zéro ($A^U = 0$); l'écart de A^U à zéro définit l'étendue de l'anisotropie d'un cristal. Les résultats énumérés dans le tableau.4.5. pour A^U indiquent que Ba_2P_7Cl , Ba_2P_7Br et Ba_2P_7I ont un certain degré d'anisotropie élastique. Nous ne retrouvons aucune donnée expérimentale ou théorique sur les paramètres élastiques isotropes des trois composés. Donc nos calculs peuvent être employés pour couvrir ce manque de données pour ces composés.

4.7.3 Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et température de Debye

La température de Debye θ_D est le paramètre le plus important qui détermine les caractéristiques thermiques des matériaux, lié à beaucoup de propriétés physiques telles que la chaleur spécifique et la température de fusion, sa formule est donnée par l'expression précédente 3.29. Les vitesses de propagation des ondes élastiques en ces matériaux (voir les expressions 3.26, 3.27 et 3.28) sont, ainsi, fortement dépendant des directions de propagation des ondes élastiques. Les résultats de nos calculs pour les vitesses longitudinale V_L , vitesse transversale V_t , vitesse moyenne V_m , et la température de Debye θ_D sont récapitulés dans le tableau 4.6.

TAB. 4.6 – Densité ρ (en g/cm³), vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne (V_L , V_t , et V_m en m/s) et température de Debye (θ_D en K) pour le monoclinique de phase Zintl Ba_2P_7X ($X=Cl, Br, I$), calculés à 0 GPa.

	ρ	V_L	V_t	V_m	θ_D
Ba_2P_7Cl	3.58	4064.765	2295.016	2552.7483	261.9
Ba_2P_7Br	3.83	3941.122	2221.200	2471.009	252.4
Ba_2P_7I	4.01	3836.089	2208.258	2452.216	247.7

À partir de ce tableau, nous pouvons remarquer la décroissance des vitesses de propagation des ondes acoustiques de Ba_2P_7Cl à Ba_2P_7Br à Ba_2P_7I . On peut dire que la conductivité

acoustique du Ba_2P_7Cl est meilleure que celle des autres composés. La température de Debye θ_D décroît aussi dans l'ordre croissant du paramètre de maille c.-à-d la température de Debye des composés Ba_2P_7X augmente avec la diminution du nombre atomique Z des éléments X : $\theta_D(Ba_2P_7Cl) > \theta_D(Ba_2P_7Br) > \theta_D(Ba_2P_7I)$. Cette décroissance peut être attribuée à l'abaissement des valeurs de B dans le même sens.

4.8 Propriétés élastiques étudiées à pression non nulle

Afin d'étudier l'effet de la pression sur les composés Ba_2P_7Cl , Ba_2P_7Br et Ba_2P_7I en état mono- et polycristallin nous avons calculé en fonction de la pression, l'évolution des constantes élastiques $C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}, C_{12}, C_{13}, C_{15}, C_{23}, C_{25}, C_{35}$ et C_{46} , le rapport de Pugh B_H/G_H , les vitesses d'ondes élastiques isotropes et anisotropes, et la température de Debye, ainsi que tous les autres coefficients liés à l'élasticité du matériau isotrope à savoir le module de Young E , le coefficient de Poisson ν . Les calculs ont été réalisés pour des pressions allant jusqu'à $15GPa$.

4.8.1 Effet de la pression sur les C_{ij}

Les figures 4-2,4-3,4-4,4-5,4-6,et4-7, présentent la variation des 13 constantes élastique indépendantes en fonction de la pression pour les composé monocliniques Ba_2P_7Cl , Ba_2P_7Br et Ba_2P_7I . On peut remarquer que :

la variation de pression externe de 0 à $15GPa$ par palier de $5GPa$ est proportionnelle avec les constantes C_{11}, C_{22} et C_{33} . En effet on observe une augmentation de 64% pour C_{22} par contre les constantes élastiques C_{11}, C_{33} augmente de moins de 64%. Ceci peut être expliqué que les trois composés sont relativement plus compressibles lorsqu'ils sont comprimés dans la direction cristallographique [010] plutôt que dans les directions de [100] et [001]. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats déjà obtenus de l'étude de la dépendance des paramètres de réseau en fonction du pression.

les valeurs obtenues des différentes constantes élastiques croissent avec l'augmentation de la pression et affichent généralement une variation quasi-linéaire dans la gamme de pression considérée, sauf les deux constantes C_{25} et C_{46} que diminuent de façon monotone avec l'aug-

mentation de la pression. Les différentes lignes qui apparaissent dans la figure en question sont obtenues grâce à des ajustements polynomiaux de second ordre des valeurs calculées. De façon générale, les 11 constantes élastiques, sauf les deux constantes C_{25} et C_{46} se caractérisent par une croissance plus ou moins importante.

Les résultats de l'ajustement sont donnés par les expressions suivantes pour les trois composés Ba_2P_7Cl , Ba_2P_7Br et Ba_2P_7I respectivement :

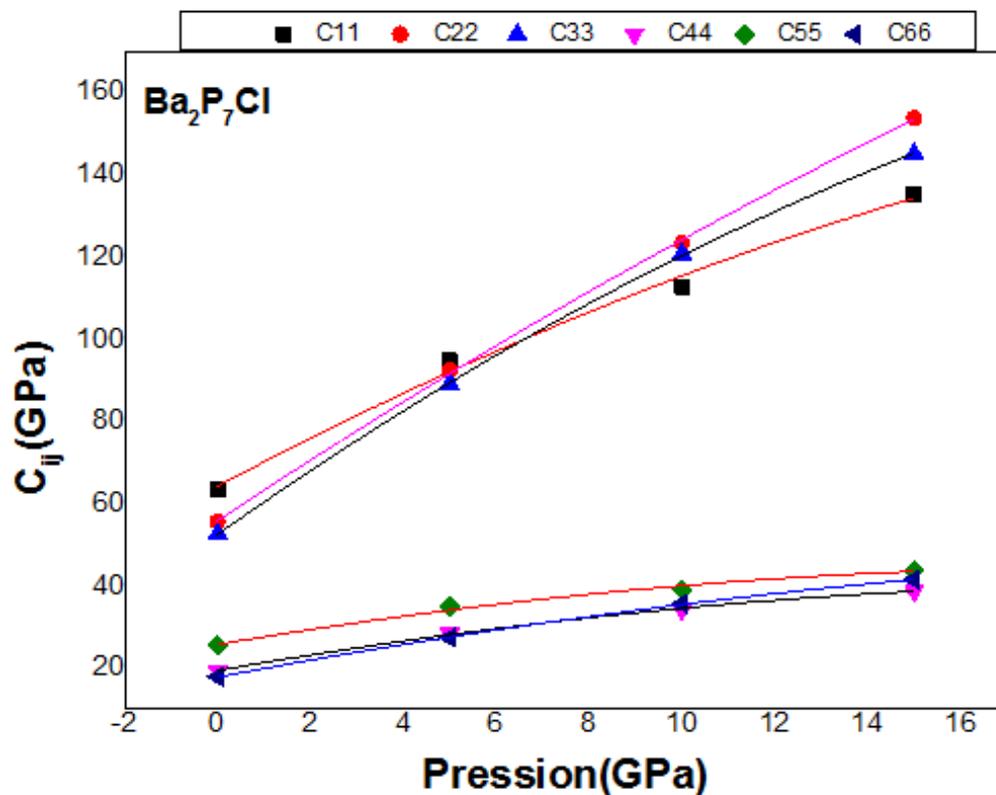


Figure4-9 : Variation des constantes élastiques C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} et C_{66} pour Ba_2P_7Cl

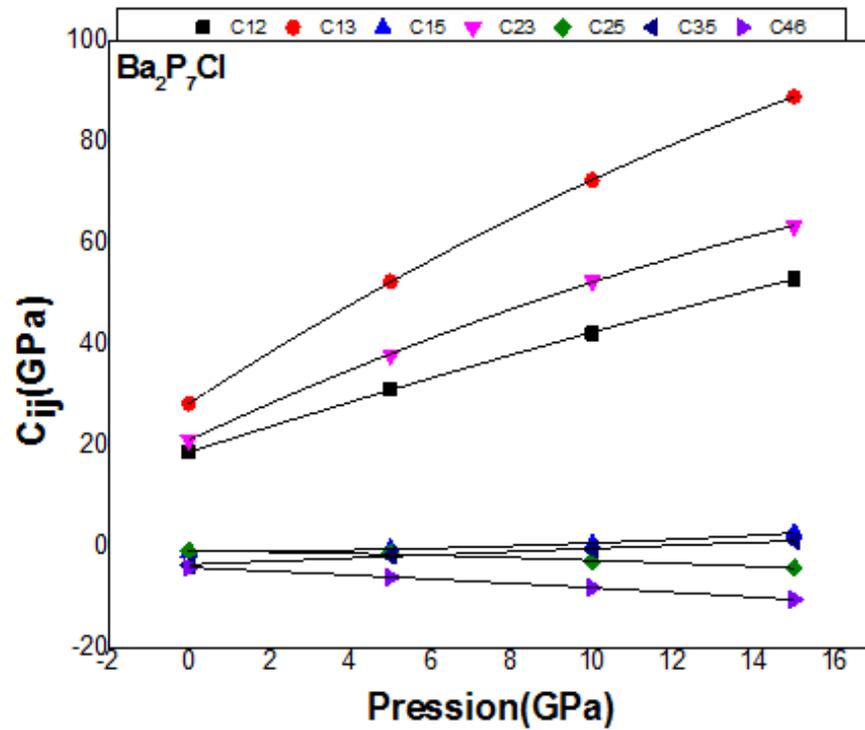


Figure 4-10 : Variation des constantes élastiques C_{12} , C_{13} , C_{15} , C_{23} , C_{25} et C_{46} pour Ba_2P_7Cl

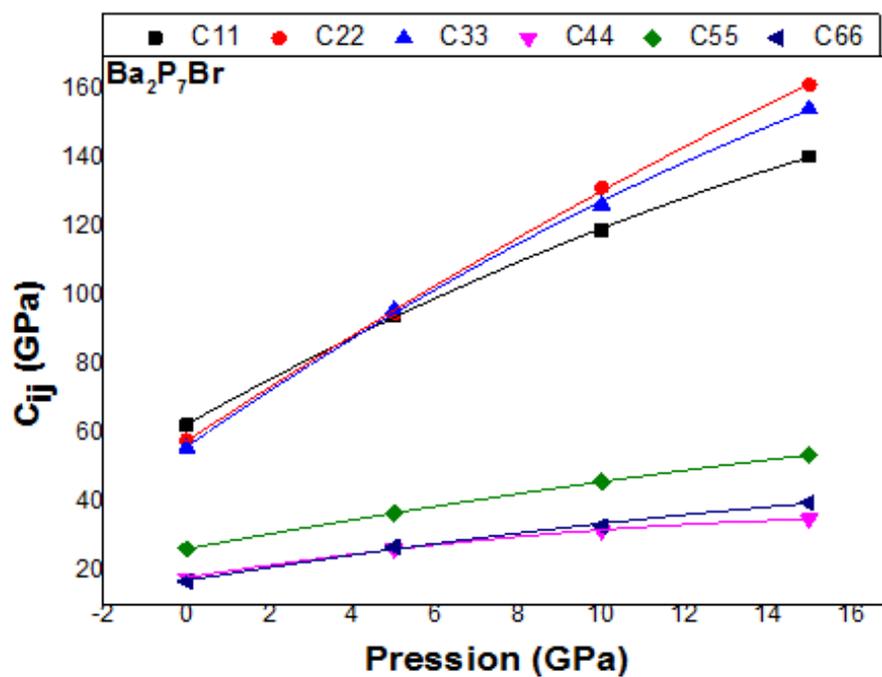


Figure4-11 : Variation des constantes élastiques C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} et C_{66} pour Ba_2P_7Br

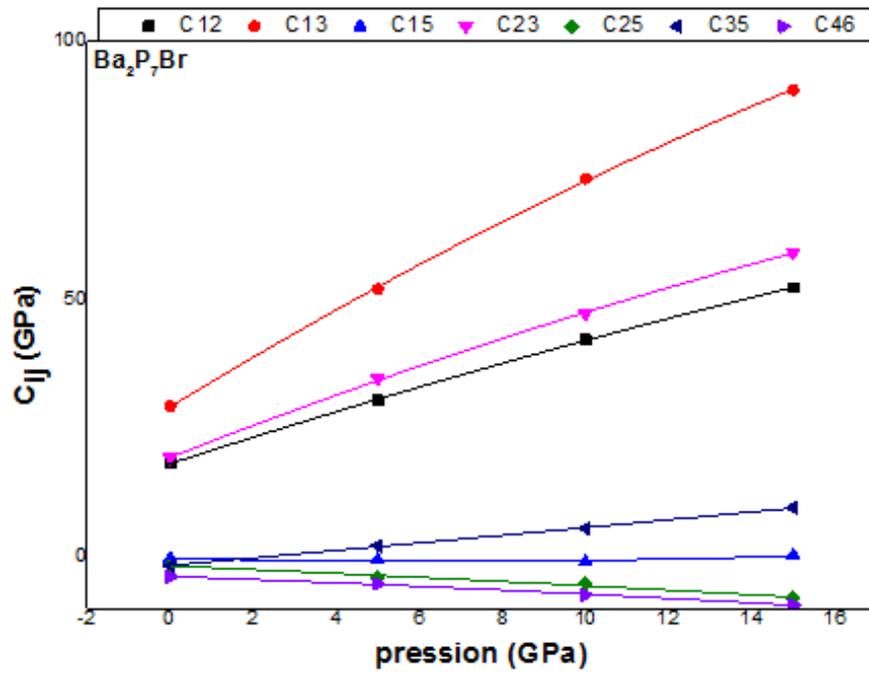


Figure 4-12 : Variation des constantes élastiques

 C_{12} , C_{13} , C_{15} , C_{23} , C_{25} et C_{46} pour Ba_2P_7Br

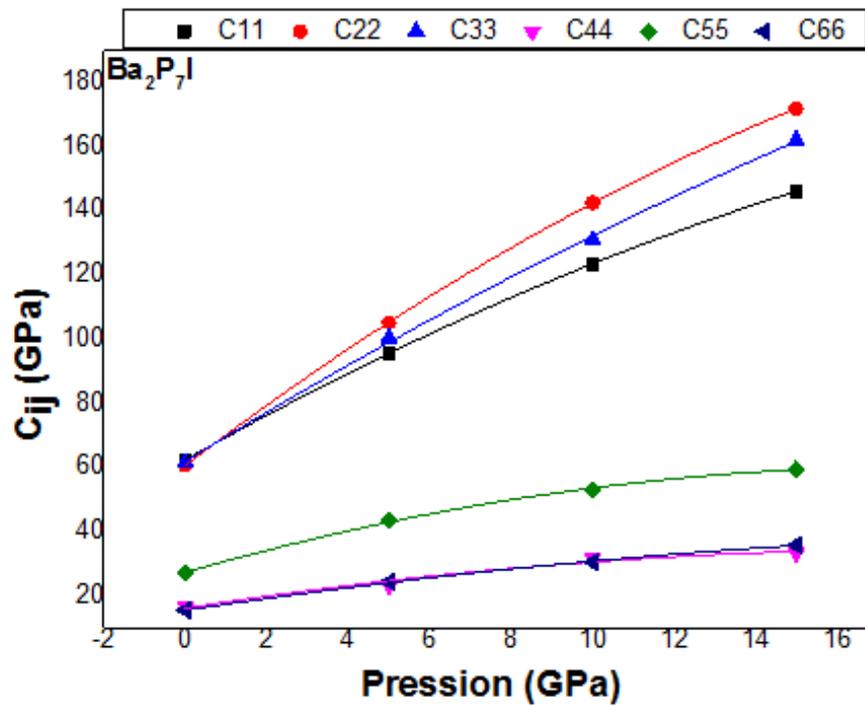


Figure4-13 : Variation des constantes élastiques C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} et C_{66} pour Ba_2P_7I

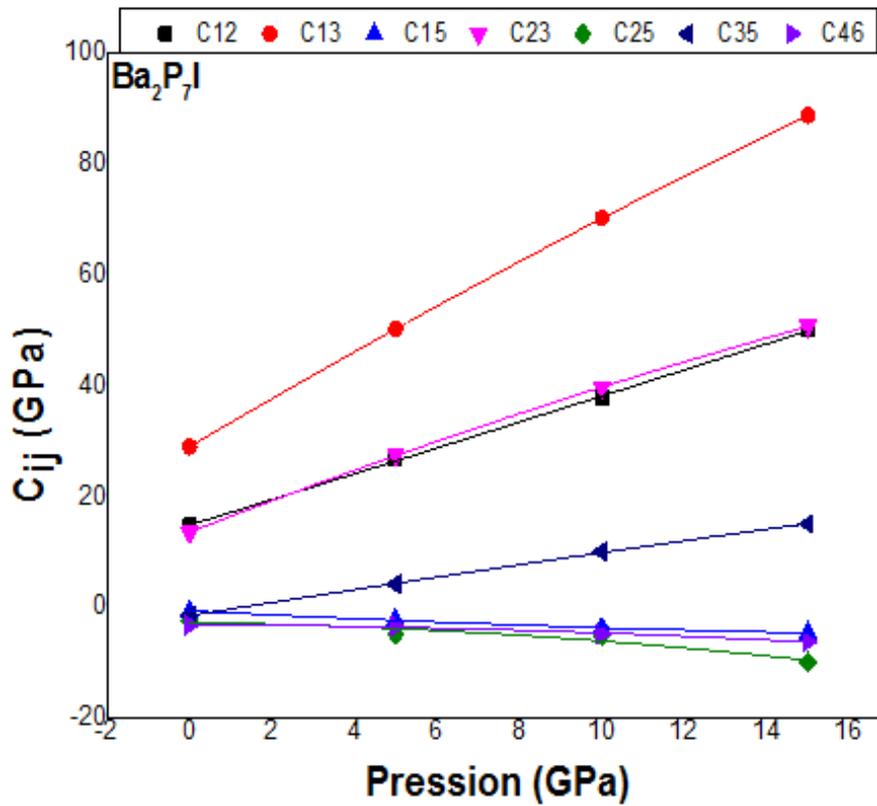


Figure 4-14 : Variation des constantes élastiques C_{12} , C_{13} , C_{15} , C_{23} , C_{25} et C_{46} pour Ba_2P_7I

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{11} = 64.25 + 6.004P - 0.088P^2 \\ C_{22} = 55.89 + 7.47P - 0.065P^2 \\ C_{33} = 52.53 + 7.98P - 0.12P^2 \\ C_{44} = 19.44 + 1.97P - 0.046P^2 \\ C_{55} = 25.77 + 1.91P - 0.048P^2 \\ C_{66} = 17.86 + 2.12P - 0.036P^2 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} C_{12} = 18.76 + 2.53P - 0.017P^2 \\ C_{13} = 28.32 + 5.17P - 0.075P^2 \\ C_{15} = -0.93 + 0.034P + 0.014P^2 \\ C_{23} = 21.11 + 3.69P - 0.056P^2 \\ C_{25} = -0.70 - 0.10P - 0.0086P^2 \\ C_{35} = -3.43 + 0.32P - 6.10^{-4}P^2 \\ C_{46} = -4.00 - 0.35P - 0.0045P^2 \end{array} \right. \quad (4.14)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{11} = 62.62 + 6.75P - 0.10P^2 \\ C_{22} = 57.74 + 7.95P - 0.067P^2 \\ C_{33} = 56.13 + 8.37P - 0.12P^2 \\ C_{44} = 17.94 + 1.90P - 0.05P^2 \\ C_{55} = 26.33 + 2.22P - 0.026P^2 \\ C_{66} = 17.08 + 1.98P - 0.032P^2 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} C_{12} = 18.19 + 2.60P - 0.021P^2 \\ C_{13} = 29.20 + 4.92P - 0.054P^2 \\ C_{15} = -0.15 + 0.189P + 0.014P^2 \\ C_{23} = 19.41 + 3.15P - 0.034P^2 \\ C_{25} = -1.64 - 0.34P - 0.0036P^2 \\ C_{35} = -3.7 - 0.28P - 1.4 \cdot 10^{-3}P^2 \\ C_{46} = -3.7 - 0.28P - 0.006P^2 \end{array} \right. \quad (4.15)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{11} = 62.43 + 7.15P - 0.10P^2 \\ C_{22} = 60.63 + 9.68P - 0.15P^2 \\ C_{33} = 62.016 + 7.78P - 0.076P^2 \\ C_{44} = 16.17 + 1.96P - 0.052P^2 \\ C_{55} = 27.36 + 3.62P - 0.099P^2 \\ C_{66} = 15.56 + 1.89P - 0.036P^2 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} C_{12} = 14.74 + 2.31P + 0.002P^2 \\ C_{13} = 28.91 + 4.39P - 0.028P^2 \\ C_{15} = -0.73 - 0.38P + 0.0079P^2 \\ C_{23} = 13.48 + 2.903P - 0.028P^2 \\ C_{25} = -2.87 - 0.091P - 0.024P^2 \\ C_{35} = -1.59 + 1.19P - 5.5 \cdot 10^{-3}P^2 \\ C_{46} = -3.23 - 0.03P - 0.012P^2 \end{array} \right. \quad (4.16)$$

4.8.2 Stabilité mécanique sous pression

La stabilité mécanique de la structure monoclinique sous l'effet de la pression pour un tel système nécessite que ses 13 constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} , C_{15} , C_{23} , C_{25} , C_{35} et C_{46} réalisent les conditions de stabilité d'expression 3.33. Les valeurs calculées pour le C_{ijs} des composés monocliniques Ba_2P_7X ($X = Cl, Br, I$) dans la plage de pression comprise entre 0 et $15GPa$ obéissent bien à ces conditions, ce qui signifie que ce composé reste mécaniquement stable dans la plage de pression considérée.

4.8.3 Effet de la pression sur les modules d'élasticité isotropes

Dans le but d'étudier la dépendance en pression des modules d'élasticité isotropes B , G et E pour caractériser le comportement élastique des matériaux Ba_2P_7X ($X = Cl, Br, I$) dans l'état polycristallin, on a calculé les variations des B , G et E en fonction de la pression, ces variations $B(P)$, $G(P)$ et $E(P)$ obtenus dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé $GGA(PBEsol)$ pour les trois composés sont illustrées dans les figures 4-15, 4-16 et 4-17.

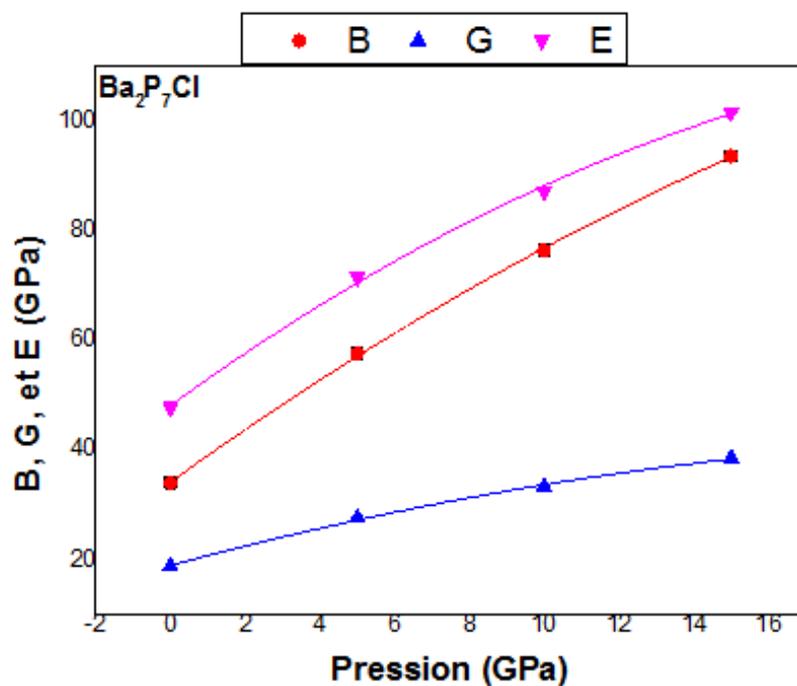


Figure 4-15 : Variation des modules d'élasticité isotropes B , G et E avec la pression pour Ba_2P_7Cl

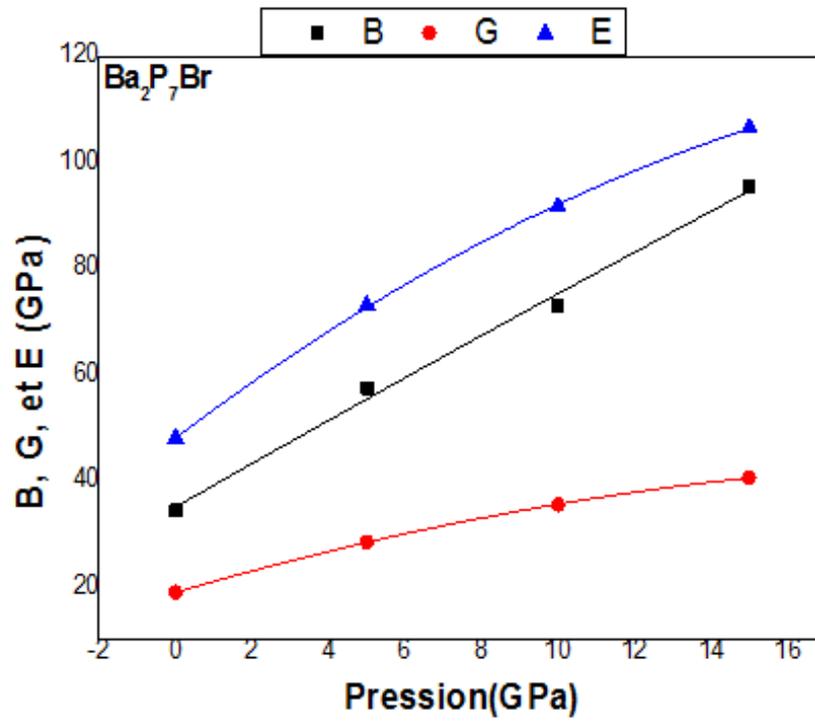


Figure 4-16 : Variation des modules d'élasticité isotropes B, G et E avec la pression pour Ba_2P_7Br

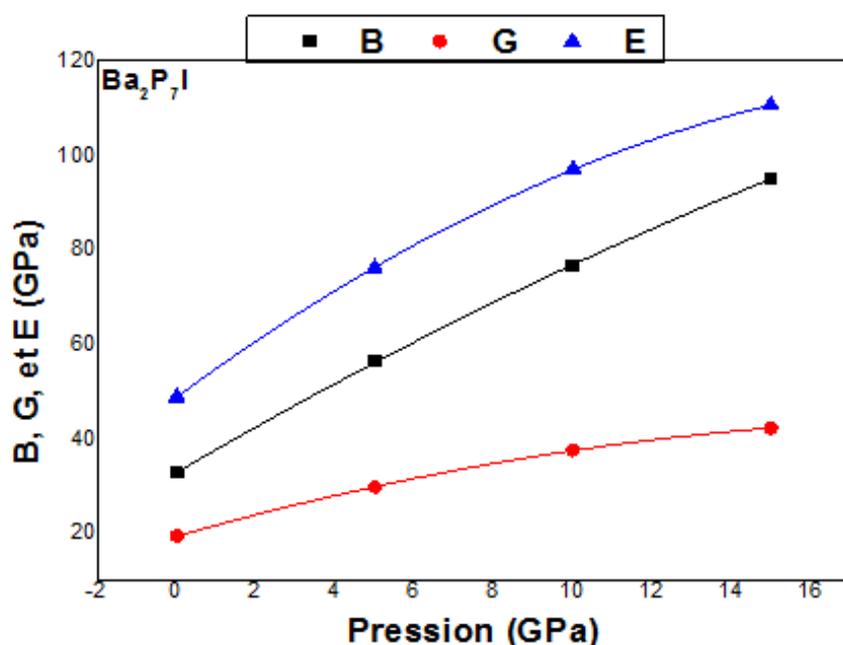


Figure 4-17 : Variation des modules d'élasticité isotropes B , G et E avec la pression pour Ba_2P_7Cl

Sur les trois figures on peut remarquer que les modules d'élasticité isotropes B , G et E des matériaux Ba_2P_7X ($X = Cl, Br, I$) croissent avec l'augmentation de la pression et suivent une variation quasi-linéaire dans la gamme de pression considérée. Les différentes lignes représentées sur les figures 4.15 – 4.17 sont les résultats des lissages des data numériques $B - P$, $G - P$ et $E - P$ à l'aide d'une équation quadratique.

Les résultats du fit quadratique des courbes des B , G et E , peuvent être écrite pour chaque composé par les équations montrées dans le tableau 4.7. Les premières et les deuxièmes dérivées par rapport à la pression des modules d'élasticité isotropes B , G et E sont illustrés dans le tableau 4.8.

La variation du rapport B/G avec la pression pour Ba_2P_7Cl , Ba_2P_7Br , et Ba_2P_7I , est illustrée sur la figure 4-18. Pour les trois composés, on constate une augmentation de B/G avec

TAB. 4.7 – Le fit quadratique des modules d'élasticité isotropes B, G, E, calculés pour le Ba_2P_7X (X=Cl, Br, I).

Ba_2P_7Cl	Ba_2P_7Br	Ba_2P_7I
$B=34.15 + 4.90P - 0.063P^2$	$B=34.99 + 4.12P - 0.01P^2$	$B=33.01 + 4.9P - 0.05P^2$
$G=18.99 + 1.82P - 0.035P^2$	$G=18.90 + 2.10P - 0.044P^2$	$G=19.53 + 2.38P - 0.057P^2$
$E=48.08 + 4.93P - 0.093P^2$	$E=48.03 + 5.43P - 0.10P^2$	$E=48.92 + 6.19P - 0.14P^2$

TAB. 4.8 – Coefficients de pression de premier ordre et de deuxième ordre des modules d'élasticité isotropes B, G, E, calculés pour le Ba_2P_7X (X=Cl, Br, I).

	B		G		E	
	$\frac{\partial B}{\partial P}$	$\frac{\partial^2 B}{\partial P^2} (GPa^{-1})$	$\frac{\partial G}{\partial P}$	$\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} (GPa^{-1})$	$\frac{\partial E}{\partial P}$	$\frac{\partial^2 E}{\partial P^2} (GPa^{-1})$
Ba_2P_7Cl	4.90	-0.063	1.82	-0.035	4.93	-0.093
Ba_2P_7Br	4.12	-0.01	2.10	-0.044	5.43	-0.10
Ba_2P_7I	4.9	-0.05	2.38	-0.05	6.19	-0.14

la pression.

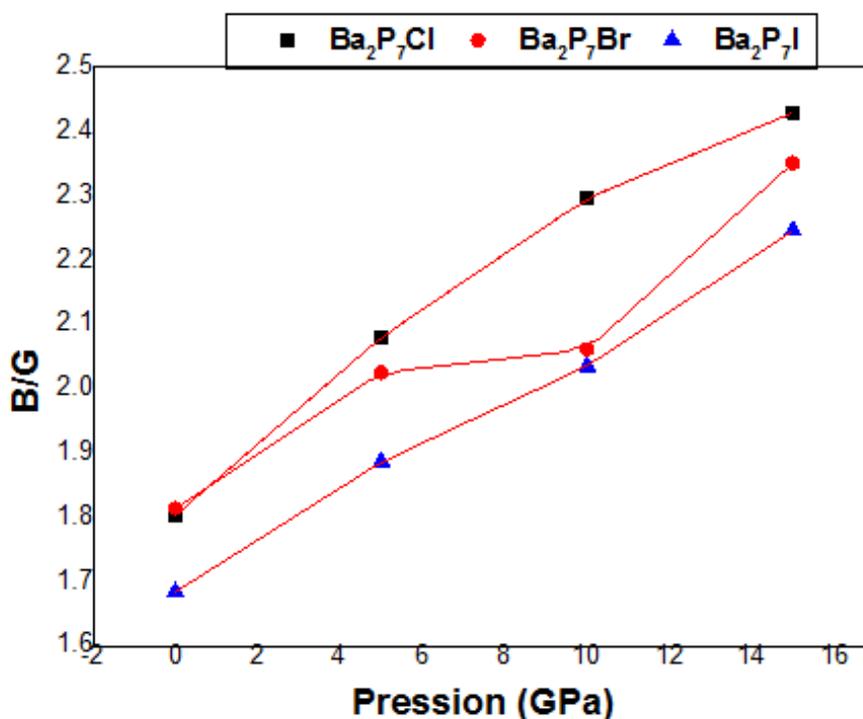


Figure 4-18 : Variation du rapport B/G en pression pour les trois composés

La figure 4-19 montre l'évolution du rapport de Poisson en fonction de la pression allant jusqu'à 15GPa pour les trois matériaux Ba_2P_7Cl , Ba_2P_7Br , et Ba_2P_7I . Nous remarquons que l'augmentation de la pression appliquée affecte considérablement le rapport de Poisson.

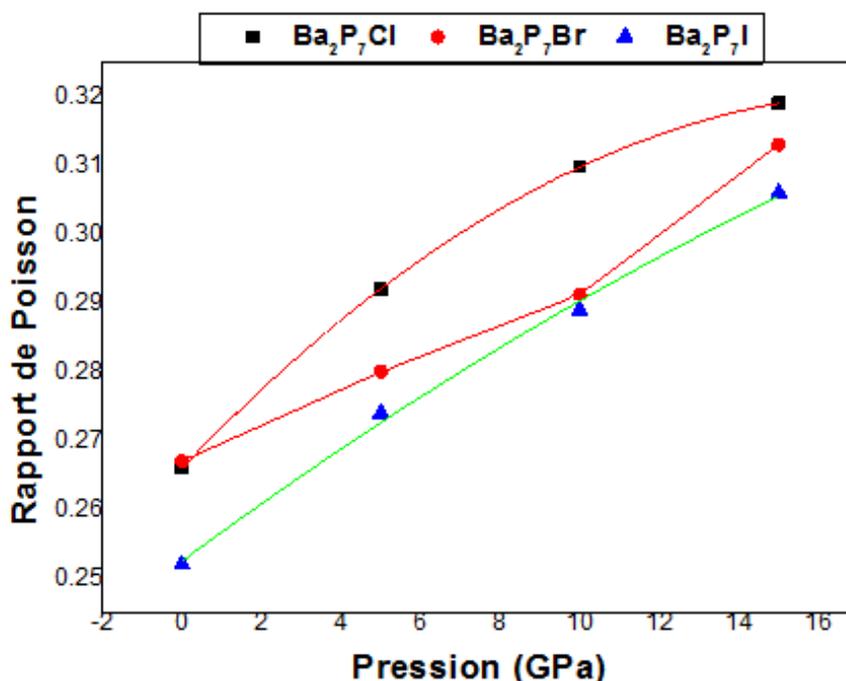


Figure 4-19 : Variation du rapport de poisson en fonction de pression pour les trois composés

4.8.4 Effet de la pression sur la température de Debye et les vitesses moyennes longitudinales et transversales

Notre travail concernant l'effet de la pression sur les propriétés mécanique est terminé par la présentation du comportement de la température de Debye et les vitesses d'ondes sous pression. Les variations des vitesses de propagation des ondes élastiques longitudinale V_L , transversale V_t , moyenne V_m , et la température de Debye θ_D en fonction de la pression hydrostatique pour les trois composés Ba_2P_7Cl , Ba_2P_7Br , et Ba_2P_7I sont illustrées sur les figures 4-20, 4-21, 4-22,

et 4-23.

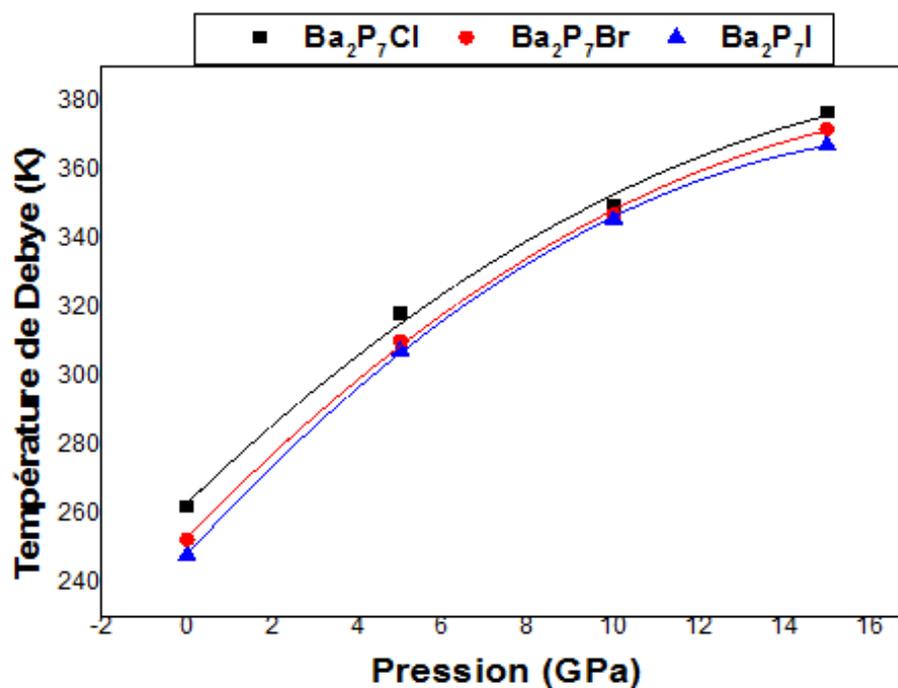


Figure 4-20 : Evolution de la température de Debye avec la pression

La figure 4-20 est montre l'accroissement de la température de Debye avec la pression s'explique par la décroissance du volume des composés étudiés sous l'application de la pression. Le même comportement est présenté par les constantes élastiques anisotrope et isotropes. La température de Debye affiche un comportement sous pression similaire pour les trois composés

on remarque que θ_D augmente de façon non linéaire avec la hausse de la pression.

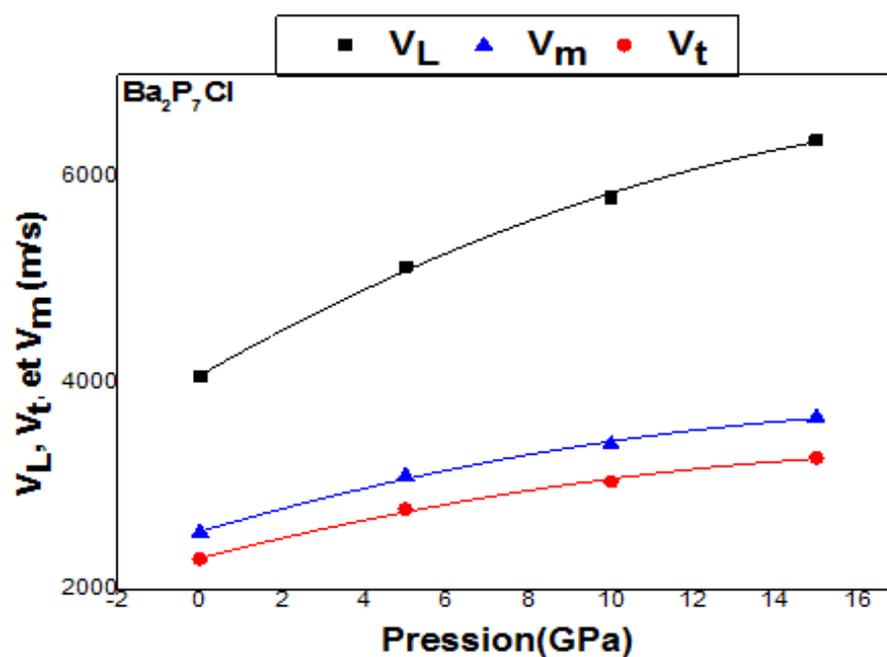


Figure 4-21 : Evolution des vitesses moyennes, longitudinales, et transversales avec la pression pour Ba_2P_7Cl

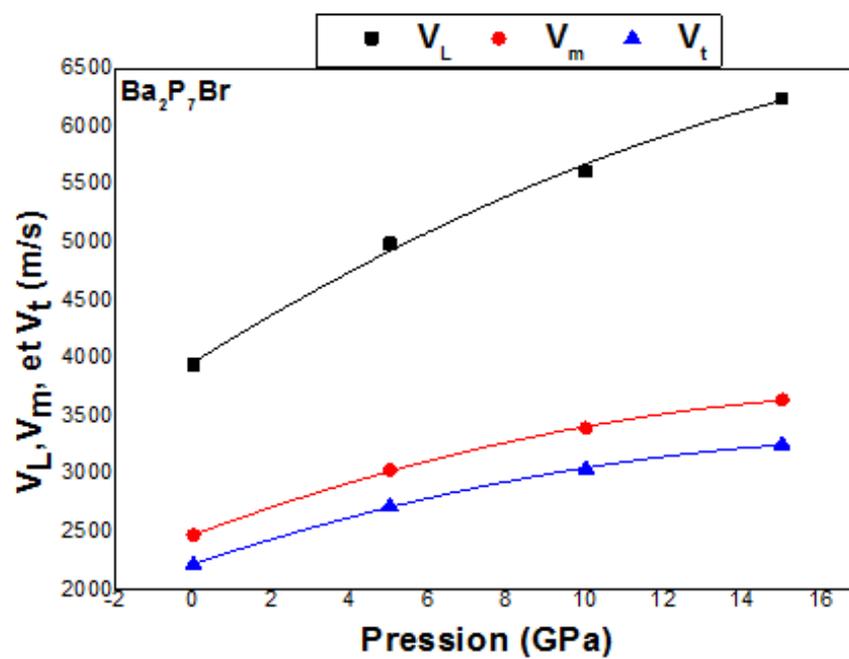


Figure 4-22 : Evolution des vitesses moyennes, longitudinales, et transversales avec la pression pour Ba_2P_7Br

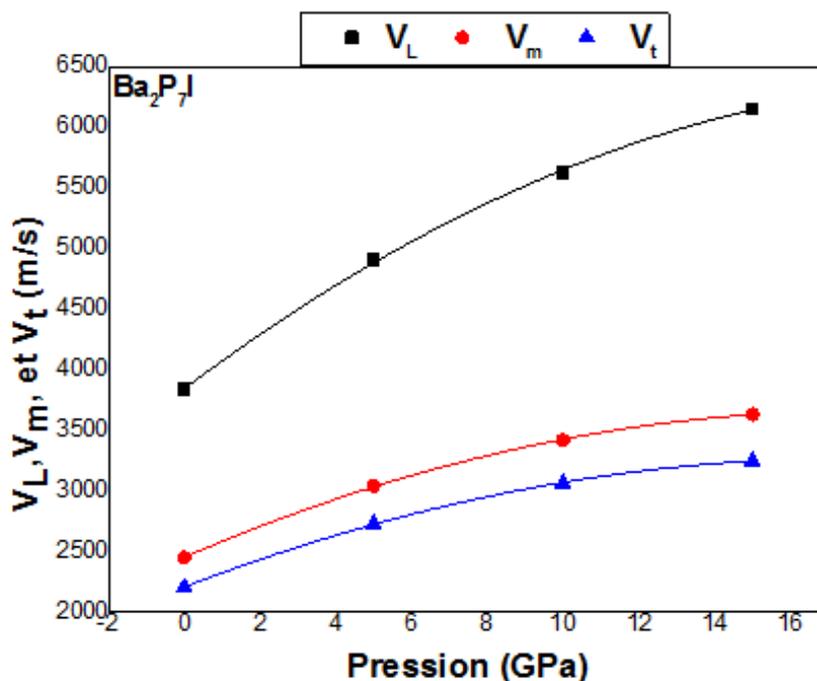


Figure 4-23 : Evolution des vitesses moyennes, longitudinales, et transversales avec la pression pour Ba_2P_7I

Dans les figures 4-21, 4-22 et 4-23, on a constaté que les valeurs des vitesses moyennes longitudinales et transversales V_m , V_L et V_t dans les trois composés croissent avec la croissance de la pression appliquée ; les diagrammes de la température de Debye et les vitesses moyennes, longitudinales, et transversales ont été ajustés à l'équation quadratique $X(P) = X(0) + \frac{\partial X}{\partial P}P + \frac{\partial^2 X}{\partial P^2}$ (les lignes apparaissant sur les figures 4-20, 4-21, 4-22 et 4-23, afin de déterminer les coefficients de pression de premier et de deuxième ordres pour θ_D , V_m , V_L et V_t). Les résultats du fit quadratique des θ_D , V_m , V_L et V_t , peuvent être écrits pour chaque composé par les équations montrées dans le tableau 4.9. Les valeurs obtenues dans le cadre GGA pour les coefficients de pression de premier et de deuxième ordres sont rapportées sur le tableau 4.10.

TAB. 4.9 – Le fit quadratique des vitesses moyennes longitudinales et transversales (en m/s) ainsi la température de Debye (en K) pour le monoclinique de phase Zintl Ba_2P_7X ($X=Cl, Br, I$).

Ba_2P_7Cl	Ba_2P_7Br	Ba_2P_7I
$\theta_D=262.94+11.90P-0.29P^2$	$\theta_D=252.84+12.81P-0.1P^2$	$\theta_D=247.97+13.62P-0.3P^2$
$V_L=4078.73+228.48P-5.15P^2$	$V_L=3963.32+212.21P-4.10P^2$	$V_L=3843.13+234.95P-5.43P^2$
$V_t=2303.9+102.25P-2.52P^2$	$V_t=224.48+112.04P-2.91P^2$	$V_t=2210.31+120.1P-3.39P^2$
$V_m=2562.58+116.03P-2.85P^2$	$V_m=2475.37+125.45P-3.20P^2$	$V_m=2454.65+134.9P-3.76P^2$

TAB. 4.10 – Coefficients de pression de premier ordre(en K/GPa) et de deuxième ordre (en K/GPa²)de température de Debye θ_D , ainsi les Coefficients de pression de premier ordreen (en m/(s.GPa)) et de deuxième ordre (en m/(s.GPa²)) des vitesses moyennes longitudinales et transversales V_m, V_L, V_t calculés pour Ba_2P_7Cl, Ba_2P_7Br et Ba_2P_7I .

	θ_D		V_L		V_t		V_m	
	$\frac{\partial\theta_D}{\partial P}$	$\frac{\partial^2\theta_D}{\partial P^2}$	$\frac{\partial V_L}{\partial P}$	$\frac{\partial^2 V_L}{\partial P^2}$	$\frac{\partial V_t}{\partial P}$	$\frac{\partial^2 V_t}{\partial P^2}$	$\frac{\partial V_m}{\partial P}$	$\frac{\partial^2 V_m}{\partial P^2}$
Ba_2P_7Cl	11.90	-0.29	228.48	-5.15	102.25	-2.52	116.03	-2.85
Ba_2P_7Br	12.81	-0.1	212.21	-2.91	112.04	-2.91	125.45	-3.20
Ba_2P_7I	13.62	-0.3	234.95	-5.43	120.1	-3.39	134.9	-3.76

4.9 Propriétés électroniques

Après l'optimisation de nos matériaux, on s'intéresse dans cette partie aux calculs des propriétés électroniques. Les structures de bandes des composés étudiés $Ba_2P_7Cl, Ba_2P_7Br, Ba_2P_7I$ ont été calculées avec les paramètres de maille théoriques obtenus par l'approximation *GGA*, nous avons calculé, à pression nulle, leurs structures de bandes électroniques, densités d'états électroniques totales (*TDOSs*) et partielles (*PDOSs*), ainsi que l'analyse de population de Mulliken.

4.9.1 Propriétés électroniques à pression nulle

4.9.2 Structure des bandes électroniques

Les figures 4-24, 4-25 et 4-26, représentent les structures de bandes électroniques de Ba_2P_7Cl , Ba_2P_7Br et Ba_2P_7I calculées le long des lignes de hautes symétries de la première zone de Brillouin associée à la structure monoclinique, calculées à 0 *GPa* avec les paramètres de maille obtenus en utilisant *GGA-PBE sol*. Une première comparaison entre les spectres de structure de bandes donnés sur les figures 4-24, 4-25 et 4-26, révèle une topologie similaire pour l'ensemble des trois composés de phase Zintl dans la fenêtre considérée pour l'énergie $[-15; 8eV]$: les matériaux isostructuraux Ba_2P_7X possèdent des structures de bandes électroniques entièrement identiques. On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Les trois composés Ba_2P_7Cl , Ba_2P_7Br et Ba_2P_7I , présentent un gap indirect dont le maximum de la bande de valence (VBM : valence band maximum) est situé au point B et le minimum de la bande de conduction (CBM :

conduction band minimum) se trouvent au point C.

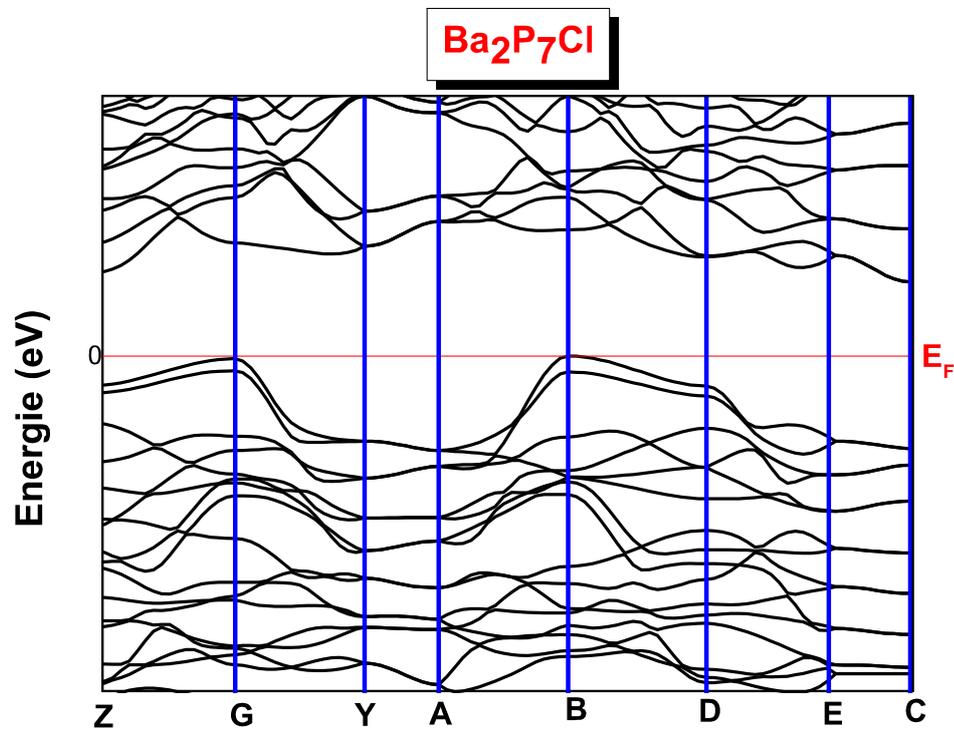
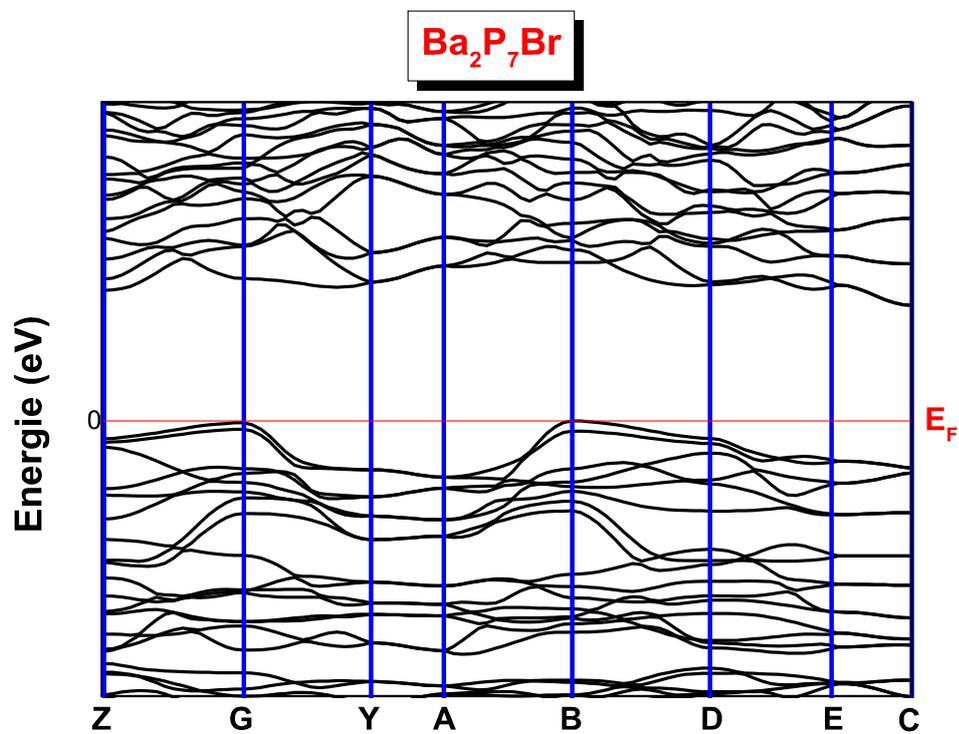
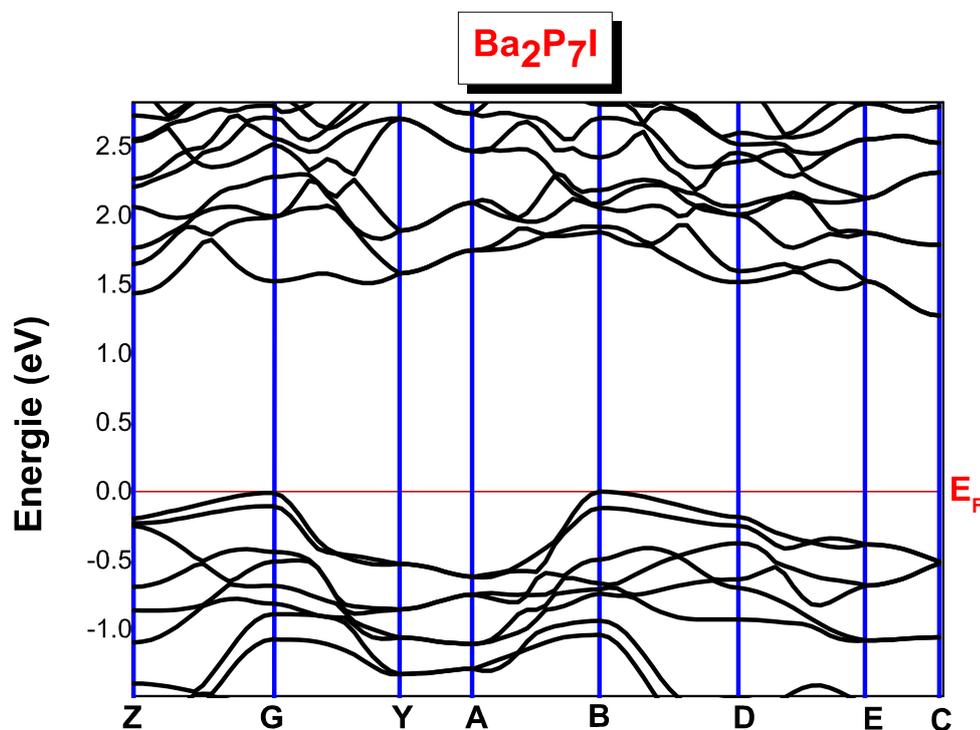


Figure 4-24 : Structure de bandes électroniques pour Ba_2P_7Cl

Figure 4-25 : Structure de bandes électroniques pour Ba_2P_7Br

Figure 4-26 : Structure de bandes électroniques pour Ba_2P_7I

Les valeurs du gap énergétique ainsi que les valeurs des principales énergies de transition inter-bandes suivant les directions de haute symétrie, sont reportées dans le tableau 4.11 et sont comparées aux valeurs expérimentales, mais en remarque après ces résultats que les valeurs du gap sont inférieures aux valeurs expérimentales.

Les valeurs expérimentales pour l'énergie du gap fondamental C – B pour les trois matériaux Ba_2P_7X ($X = Cl, Br$ et I) trouvées dans la référence [2] sont égales à $1.83 eV$ ($X = Cl$), $1.92 eV$ ($X = Br$) et $1.89 eV$ ($X = I$). Ces valeurs sont malheureusement plus grandes que celle de nos calculs de 58.46%, 29.68%, et 31.74% respectivement pour les trois matériaux Ba_2P_7X ($X = Cl, Br$ et I), en utilisant l'approximation de la GGA PBEsol. ce désaccord peut être expliqué par la déficience connue de la DFT pour les semi-conducteurs et les isolants et qui due au fait que la LDA et la GGA , qui sont des approximations bien indiquées pour l'étude de l'état fondamental, rendent très mal compte des états de bord du gap qui sont des états excités. Ce fait est un défaut bien connu dans la $DFT - LDA$ et la $DFT - GGA$, la structure de bande dérivée

d'elles ne peut pas être employée directement pour la comparaison avec l'expérience [110]. Généralement l'écart entre le gap obtenu utilisant la *DFT* pure et le gap expérimental est de l'ordre 50% à 100%. Afin de surmonter cet inconvénient *Juli – Anna Dolyniuk* et *Kirill Kohnir* ont calculé la structure des bandes de ce composé en utilisant l'approximation de sphère atomique *TB-LMTO-ASA* (*tight binding—linear muffin tin orbitals—atomic sphere approximation*). Cette dernière donne des résultats pour les gaps énergétiques très proches de l'expérience. L'approximation *TB-LMTO-ASA* a apporté une nette amélioration au gap énergétique avec une valeur de 1.71 eV ($X = Cl$), 1.86 eV ($X = Br$) et 1.91 eV ($X = I$) et qui est en bon accord avec celle trouvée expérimentalement 1.83 eV ($X = Cl$), 1.92 eV ($X = Br$) et 1.89 eV ($X = I$) [2]. Ces résultats indiquent que les trois composés monocliniques de phase Zintl sont des semi-conducteurs avec une large gap.

4.9.3 Densité d'états électroniques

La densité d'état électronique comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Les densités d'états partielles nous permettent de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Afin d'arriver à une compréhension plus approfondie des contributions principales des orbitales dans les structures de bandes électroniques des composés Ba_2P_7Cl , Ba_2P_7Br et Ba_2P_7I , nous avons calculé les densités d'états électroniques totales (*TDOS : total density of state*) ainsi que les densités d'états partiels (*PDOS : partial density of state*) en utilisant l'approximation *GGA PBEsol*. Le niveau de Fermi est pris comme étant l'origine des énergies (voir Fig 4-27, 4-28, 4-29).

Les figures 4-27, 4-28 et 4-29, présentent les contributions atomiques (les *PDOS*) à la densité d'états totale des monocliniques Ba_2P_7Cl , Ba_2P_7Br et Ba_2P_7I respectivement, calculées par la *GGA PBEsol*. On remarque que les densités d'états calculées pour les composés Ba_2P_7Cl , Ba_2P_7Br et Ba_2P_7I sont caractérisées par des graphiques de densités d'états électroniques très semblables, indiquant ainsi la ressemblance de leurs propriétés électroniques et les propriétés de liaisons chimiques.

Les densités d'états partielles (*PDOS*) représentées dans les figures 4.27, 4.28 et 4.29 pour

TAB. 4.11 – Energies des transitions (bandes interdites) (en eV) suivant les directions de haute symétrie de la 1ZB de Ba_2P_7Cl , Ba_2P_7Br et Ba_2P_7I , calculées à 0 GPa en employant la GGA PBEsol.

		Ba_2P_7Cl		Ba_2P_7Br		Ba_2P_7I	
		Nos calculs	Exp [2]	Nos calculs	Exp [2]	Nos calculs	Exp [2]
Z-Z	-	1.15	-	1.72	-	1.59	-
G-G	-	1.18	-	1.69	-	1.54	-
Y-Y	-	1.97	-	2.19	-	2.07	-
A-A	-	2.31	-	2.44	-	2.34	-
B-B	-	1.28	-	1.83	-	1.88	-
D-D	-	1.31	-	1.77	-	1.69	-
E-E	-	1.79	-	2.01	-	1.89	-
C-C	-	1.68	-	1.89	-	1.78	-
G-Z	-	0.89	-	1.55	-	1.44	-
B-Z	-	0.87	-	1.52	-	1.43	-
G-E	-	1.02	-	1.60	-	1.52	-
B-E	-	0.99	-	1.57	-	1.51	-
G-C	-	0.78	-	1.38	-	1.30	-
B-C	E_g	0.76	1.83	1.35	1.92	1.29	1.89

les atomes Ba , P , et X ($X = Cl, Br$, et I) de trois composées Ba_2P_7X , montrent que la bande de valence est dominée par la contribution des orbitales $3p$ de phosphore P et une norme contribution des orbitales halogène X et baryum Ba , tandis que la bande de conduction est dominée par les états p de baryum Ba et phosphore P . La plus basse bande de valence qui est située dans la gamme $-27.5 eV$ à $-26.36 eV$, provient presque entièrement des états de Ba (s), alors que la partie supérieure localisée entre $-5.22 eV$ et $0 eV$ résulte principalement par la contribution des états de phosphore P ($3p$) avec une faible contribution des états de halogène X ($4p$). La principale contribution des orbitales p de halogènes X à la bande de valence est située entre -1.3 et $-3.5 eV$. Le bas de la bande de conduction est constitué d'orbitales p de phosphore P et d'orbitales d de baryum Ba avec des contributions négligeables d'orbitales

d'halogènes X .

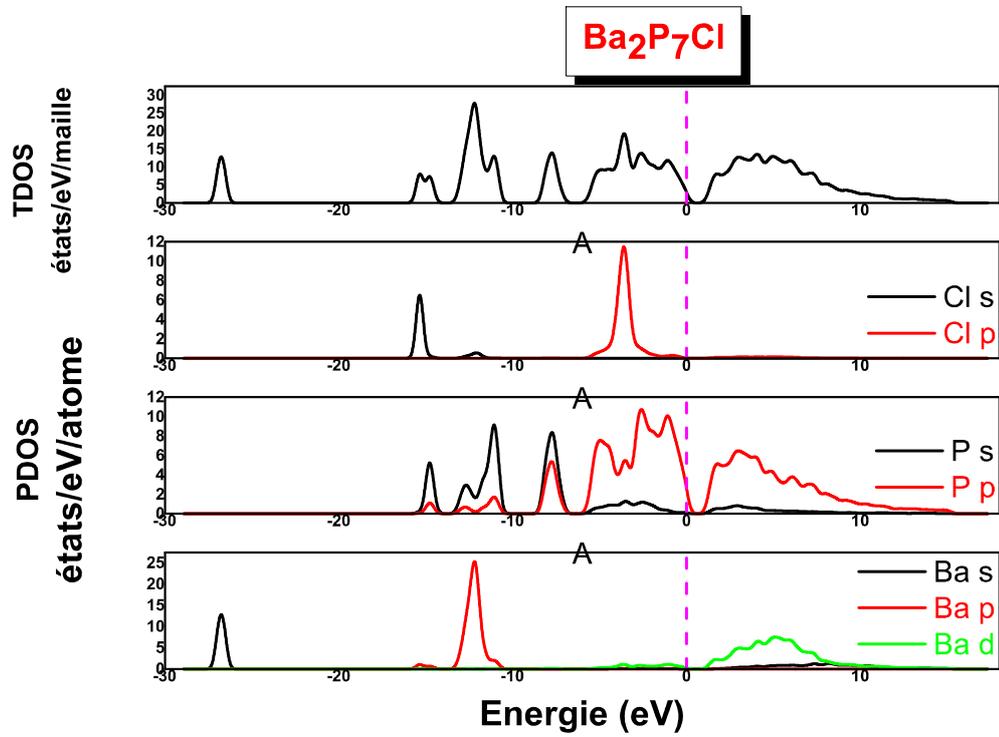


Figure 4-27 : Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour Ba_2P_7Cl

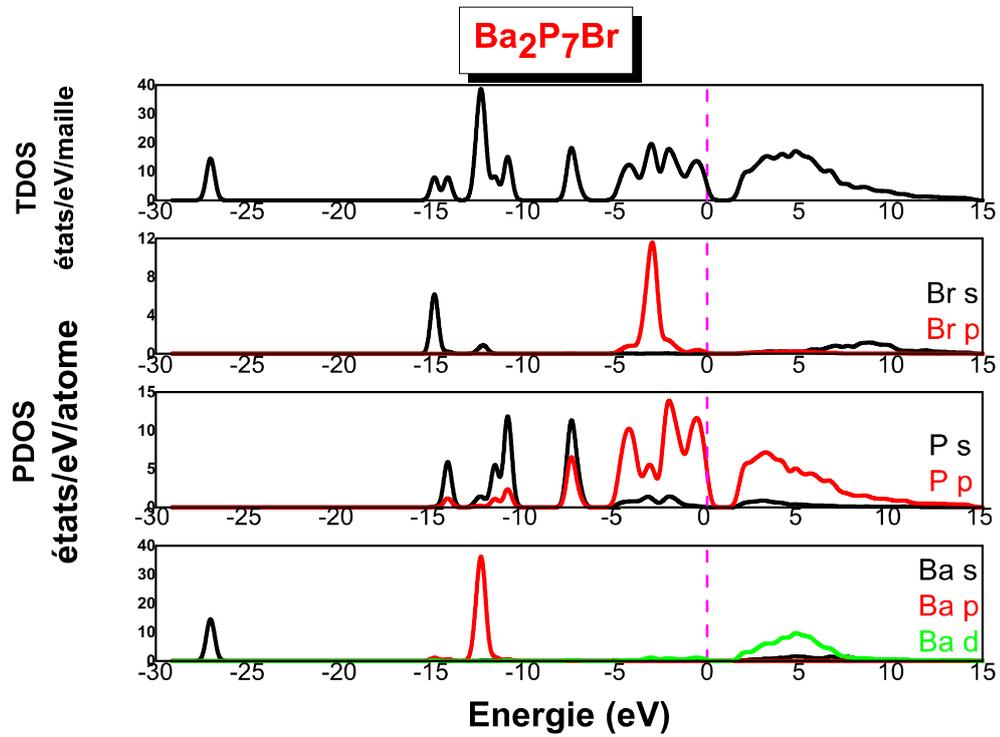


Figure 4-27 : Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour Ba_2P_7Br

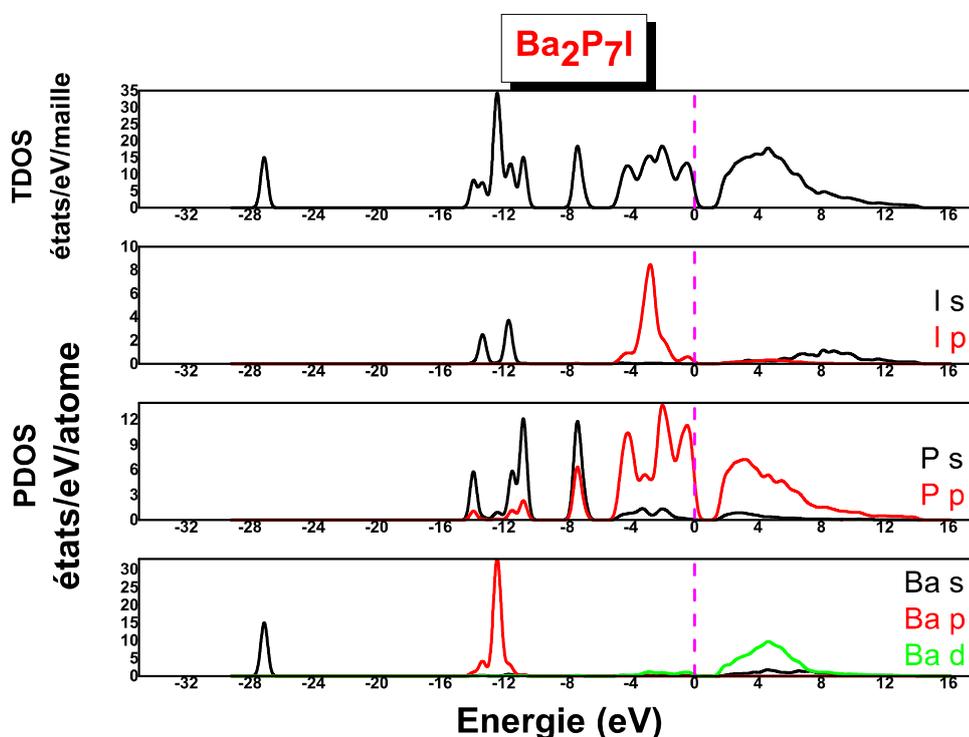


Figure 4-29 : Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour Ba_2P_7I

Les composés Ba_2P_7Cl et Ba_2P_7I , sont iso-structuraux à Ba_2P_7Cl , sa formule équilibrée par la charge est $(Ba^{2+})_2 (P_7^{3-}) X^-$. Le groupe P_7^{3-} est constitué de cinq atomes de phosphore symétrique comme illustré dans la figure 4-30, ce groupe contient quatre atomes de phosphore ($P1, P2, P5$) à trois liaisons et trois atomes de phosphore ($P3, P4$) à deux liaisons. Ainsi, la charge totale de P_7^{3-} est -3 , les longueurs de la liaison dans le group P_7^{3-} dans les trois composés Ba_2P_7Cl , Ba_2P_7Br et Ba_2P_7I sont reportées dans le tableau 4.12 et sont comparées aux valeurs expérimentaux. les résultats obtenus concernant Les longueurs de la liaison dans le group P_7^{3-}

sont en bon accord avec ceux trouvés par les deux références [2, 94].

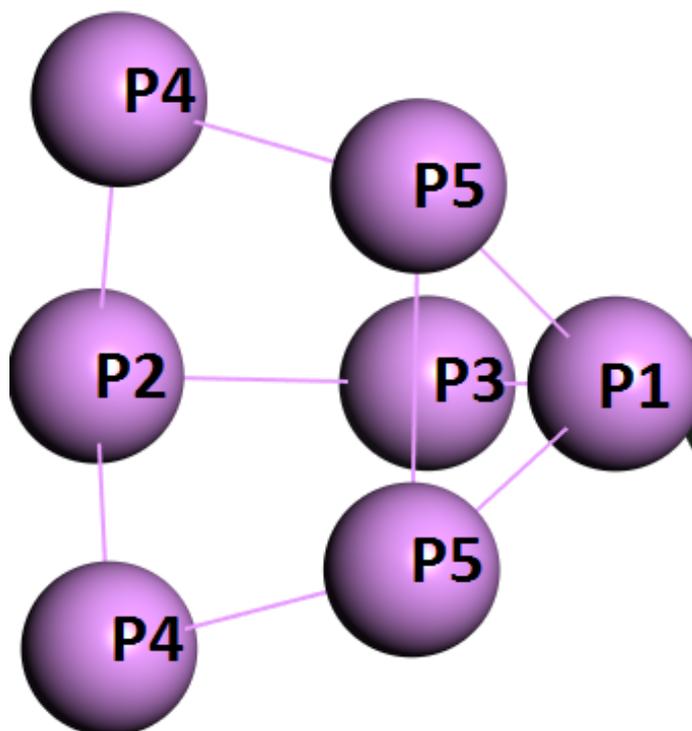


Figure 4-30 : La structure du groupe P_7^{3-}

TAB. 4.12 – La longueur de la liaison P-P (en Å^0) dans les structures cristallines de $\text{Ba}_2\text{P}_7\text{Cl}$, $\text{Ba}_2\text{P}_7\text{Br}$ et $\text{Ba}_2\text{P}_7\text{I}$, calculées à 0 GPa en employant la GGA PBEsol.

Distence	$\text{Ba}_2\text{P}_7\text{Cl}$			$\text{Ba}_2\text{P}_7\text{Br}$		$\text{Ba}_2\text{P}_7\text{I}$	
	Nos calculs	Exp [2]	Exp [94]	Nos calculs	Exp [2]	Nos calculs	Exp [2]
P1-P3	-	2.156	2.154	-	2.155	-	2.156
P1-P5	2.207	2.229	2.225	2.241	2.230	2.272	2.233
P2-P3	2.148	2.188	2.182	2.201	2.185	2.24	2.188
P2-P4	2.139	2.170	2.167	2.164	2.170	2.186	2.180
P4-P5	2.112	2.143	2.141	2.13	2.143	2.154	2.154
P5-P5	2.324	2.345	2.341	2.343	2.339	2.364	2.340

4.9.4 Analyse de la population de Mulliken

Le caractère ionique d'un matériau peut être lié au transfert de charge entre les cations et les anions qui le constituent. Pour cette raison, afin d'explorer les liaisons chimiques des trois matériaux Ba_2P_7X , nous avons calculé la charge transférée entre les cations et les anions de chacun des trois composés en se basant sur l'analyse de population de Mulliken. Les résultats des calculs charges partielles des orbitales, charge totale pour chaque atome et la charge transférée entre les constituants des trois monocliniques, sont rassemblés dans le tableau 4.13. Ce tableau montre que les charges transfèrent de Ba vers X ($Cl/Br/I$) et P . Les calculs effectués utilisant la *GGA PBEsol* ont montré que, pour Ba_2P_7Cl les deux atomes Ba transfère une charge égale à 0.97, et 1.06 respectivement où les sept atomes $P1, P2, P3, P4, P4, P5, P5$ reçoit 0.06, 0.14, 0.33, 0.28, 0.28, 0.15, 0.15 respectivement de la charge totale transférée par les deux atomes de Ba , et Cl reçoit une charge de 0.62. Pour Ba_2P_7Br les deux atomes Ba transfère des charges égales à 0.95, et 0.82 respectivement où les sept atomes $P1, P2, P3, P4, P4, P5, P5$ reçoit 0.09, 0.14, 0.40, 0.39, 0.39, 0.18, 0.18 de la charge totale transférée par les deux atomes de Ba , et Br reçoit 0. Dans le cas de Ba_2P_7I les deux atomes Ba transfère une charge égale 0.90, 0.68 respectivement où les sept atomes $P1, P2, P3, P4, P4, P5, P5$ reçoit 0.09, 0.13, 0.41, 0.40, 0.40, 0.18, 0.18 de la charge totale transférée par les deux atomes de Ba , et I transfère une charge égale à 0.21. Il est à noter ici que les atomes halogène X ($Cl / Br / I$) manque un électron et les trois atomes de phosphore ($P3, P4$ et $P4$) ont manqué trois électrons pour que leurs couches externes (la couche de valence) soient complètes, par contre chaque atome de barium $Ba1$ et $Ba2$ possède deux électrons supplémentaires dans sa dernière couche électronique. Ainsi, les matériaux considérés possèdent l'état de valence $(Ba^{2+})_2 (P_7^{3-}) X^-$.

La valence ionique effective (effective ionic valence) vérifie le caractère ionique d'un matériau ; qui est définie par la différence entre la charge ionique formelle et la charge de Mulliken. Une valeur de zéro indique une liaison purement ionique, tandis que les valeurs supérieures à zéro indiquent des niveaux croissants de covalence [111]. Dans nos matériaux l'état de valence formelle est $(Ba^{2+})_2 (P_7^{3-}) X^-$, et les résultats des calculs *GGA PBEsol* suggèrent les états de valence effectifs $Ba^{0.97+} Ba^{1.06+} (P_7^{1.39-}) Cl^{0.62-}$, $Ba^{0.95+} Ba^{0.82+} (P_7^{1.77-}) Br^0$ et $Ba^{0.90+} Ba^{1.68+} (P_7^{1.79-}) I^{0.21+}$, à partir de ces résultats, on déduit que les liaisons de Ba_2P_7Cl , Ba_2P_7Br et

Ba_2P_7I ne sont pas purement ioniques. La valence ionique effective de chaque atome Ba égale à la différence entre sa charge formelle qui est égale à 2 électrons et la charge transférée de ces atomes. Par conséquent, la valence ionique effective des deux cations Ba , calculée, égale $(1.03e, 0.94e)$, $(1.05e, 1.18e)$ et $(1.1e, 1.32e)$, respectivement dans Ba_2P_7Cl , Ba_2P_7Br et Ba_2P_7I . Ces valeurs révèlent un degré important de covalence pour ces composés monocliniques.

TAB. 4.13 – Charges partielles et totales et charges transférées pour Ba_2P_7Cl , Ba_2P_7Br et Ba_2P_7I , issues de l'analyse de population de Mulliken.

		$s(e)$	$p(e)$	$d(e)$	$Totale(e)$	$charge(e)$
Ba_2P_7Cl	Ba_1	1.95	6.05	1.02	9.03	0.97
	Ba_2	1.95	6.04	0.95	8.94	1.06
	P_1	1.76	3.30	0	5.06	-0.06
	P_2	1.71	3.43	0	5.14	-0.14
	P_3	1.79	3.55	0	5.33	-0.33
	P_4	1.78	3.50	0	5.28	-0.28
	P_4	1.78	3.50	0	5.28	-0.28
	P_5	1.78	3.37	0	5.15	-0.15
	P_5	1.78	3.37	0	5.15	-0.15
	Cl	2	5.62	0	7.62	-0.62
Ba_2P_7Br	Ba_1	2.16	6.03	0.86	9.05	0.95
	Ba_2	2.28	6.03	0.88	9.18	0.82
	P_1	1.76	3.33	0	5.09	-0.09
	P_2	1.72	3.42	0	5.14	-0.14
	P_3	1.79	3.62	0	5.40	-0.40
	P_4	1.79	3.60	0	5.39	-0.39
	P_4	1.79	3.60	0	5.39	-0.39
	P_5	1.78	3.39	0	5.18	-0.18
	P_5	1.78	3.39	0	5.18	-0.18
	Br	1.46	5.55	0	7.00	-0.00
Ba_2P_7I	Ba_1	2.20	6.03	0.88	9.10	0.90
	Ba_2	2.31	6.03	0.99	9.32	0.68
	P_1	1.77	3.32	0	5.09	-0.09
	P_2	1.73	3.41	0	5.13	-0.13
	P_3	1.79	3.61	0	5.41	-0.41
	P_4	1.80	3.60	0	5.40	-0.40
	P_4	1.80	3.60	0	5.40	-0.40
	P_5	1.79	3.38	0	5.18	-0.18
	P_5	1.79	3.38	0	5.18	-0.18
	I	1.41	5.38	0	6.79	0.21

Conclusion

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude ab-initio sur les propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés ternaires de la forme Ba_2P_7X où ($X=Cl, Br, I$), qui se cristallisent dans la structure monoclinique et appartiennent au groupe $P2_1 / m$ ($N^\circ 11$), en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudopotentiels à ondes planes comme sont implémentées dans le code *CASTEP*. Les diverses propriétés étudiées ont été calculées en utilisant l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof *GGA PBEsol* pour traitant l'énergie d'échange et de corrélation. Dans un premier temps, une optimisation géométrique précise a été réalisée sur la structure cristalline, puis les propriétés structurales, élastiques et électroniques des trois matériaux Ba_2P_7Cl , Ba_2P_7Br et Ba_2P_7I respectivement ont été calculées en détail. Les résultats de notre étude peuvent être résumés comme suit :

- Les paramètres de réseau calculés avec *GGA PBEsol* pour Ba_2P_7Cl , Ba_2P_7Br et Ba_2P_7I sont en bon accord avec les mesures expérimentales existantes.

- Les constantes élastiques monocristallins C_{ijs} calculés de Ba_2P_7X ($X = Cl, Br, I$) à pression $0GPa$ avec *GGA PBEsol* répondent au critère de stabilité mécanique. Nos calculs ont montré que les trois composés sont plus résistif à la compression uniaxiale comparée au cisaillement.

- Les constantes élastiques et d'autres grandeurs apparentées telles que le module de Young, le module de cisaillement, le coefficient de Poisson, le facteur d'anisotropie, les vitesses du son et la température de Debye ont été calculées et estimées dans le présent travail. Ces modules sont vérifient la proportionnalité inverse avec le volume.

- Les constantes élastiques de trois phases monocristallines et polycristallines de Ba_2P_7X ont été estimées. Nos calculs ont montré que les composés Ba_2P_7X présentent une anisotropie

élastique notable.

- En calculant les rapports B/G et basant sur la suggestion de Pugh, on a montré que Ba_2P_7Cl et Ba_2P_7Br doivent être classés comme matériaux ductiles, et Ba_2P_7I comme matériau fragile.

- Les valeurs obtenues pour le coefficient de Poisson ont révélé la présence de la liaison ionique ce qu'est en accord avec les résultats extraits de l'étude de la structure électronique de ces systèmes.

- Le module de compressibilité calculé à partir des constantes élastiques monocristallines C_{ijs} est en parfait accord avec celui estimé par l'ajustement EOS . Ce résultat montre la fiabilité de nos calculs.

- Les calculs effectués sur la structure électronique, à travers la structure de bandes électroniques et les densités d'états électroniques totales ($TDOSs$) et partielles ($PDOSs$), ont montré que les trois composés monoclinique de phase Zintl Ba_2P_7Cl , Ba_2P_7Br et Ba_2P_7I sont des semi conducteurs de large bande.

- L'analyse de population de Mulliken, et aussi l'analyse des spectres de densités d'états atomiques ($PDOS$), nous avons montré que les liaisons chimiques dans les trois composés se décrivent par une mixture de liaisons covalente-ionique.

Nous pensons pour la suite de ce travail à essayer d'entamer une étude expérimentale de quelques propriétés élastiques et thermodynamiques afin de pouvoir faire une confrontation avec nos résultats théoriques.

Bibliographie

- [1] S. Dell, N. J. Vogelaar, M. Ho Douglas, and A. Robert Pascal, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 6421-6422, 1998.
- [2] J.A. Dolyniuk, K. Kovnir, *Crystals*, 3, 431-442, 2013.
- [3] V. Manriquez, W. Hönlé, H.G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 539, 95–109, 1986.
- [4] W. Dahlmann, H.G. von Schnering, *Naturwissenschaften*, 60, 429–429, 1973.
- [5] M. Eschen, W. Jeitschko, *J. of Solid State Chemistry* 165, 238–246, 2002.
- [6] F. Kraus, N. Korber, *Chem. Eur. J.*, 11, 5945 – 5959, 2005.
- [7] G. J. Miller, M.W. Schmidt, F. Wang, T.S. You, *Struct. Bond.*, 139, 1–55, 2011.
- [8] E. Zintl, Dullenkopf, *W. Z. Phys. Chem.*, B16, 183, 1932.
- [9] E. Zintl, Brauer, *G. Z. Phys. Chem.* B20, 245, 1933.
- [10] E. Zintl, *Angew. Chem.*, 52, 1, 1939
- [11] G.V. Sin'ko, *Phys. Rev. B* 77, 104118, 2008.
- [12] Z. Zhijiao, W. Feng, Z. Zhou, W. Jianjun, A. Xinyou, L. Guo, R. Weiyi, *Phys. B* 406, 737, 2011.
- [13] E. Schrödinger, *Phys. Rev.* 28, 1049, 1926.
- [14] D. Born and Oppenheimer, *J.R. Ann. Phys. Rev.* 84, 457, 1927.
- [15] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 24 : 89, 1928.
- [16] V. Fock. *Z. Phys.*, 61 :126, 1930.
- [17] K. Haddadi, Thèse de doctorat, université Sétif, 2013.
- [18] N. Richard, CEA/DAM-Direction Ile de France, 2002.

-
- [19] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542, 1928.
- [20] E. Fermi. Z. Phys, 48 : i 3, 1928.
- [21] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B, 136, 864, 1964.
- [22] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133, 1965.
- [23] P. Geerlings, F. De Proft, and W. Langenaeker, Chem. Rev., 103, 1793, 2003.
- [24] S.Chabbal. Thèse de doctorat, université de Toulouse 2010.
- [25] R. M. Martin, Electronic structure Basic Theory and Practical Methods, Cambridge University Press, UK 2004.
- [26] E. Betranhndy, Thèse de doctorat, université Bordeaux 1, 2005.
- [27] P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc, 26, 376, 1930.
- [28] J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385, 1951.
- [29] K. Schwarz, Phys. Rev. B 5, 2466, 1972.
- [30] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566, 1980.
- [31] G. Ortiz et P. Ballone. Phys. Rev. B, 50(3), 1994.
- [32] A.D .Becke, Phys. Rev. A, 38, 3098, 1988.
- [33] J. P. Perdew, "In Electronic Structure of Solids '91" ; Ziesche P.and Eschrig H, 1991.
- [34] J. P. Perdew, Phys. Rev. B. 33, 8822, 1986.
- [35] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B. 37, 785, 1988.
- [36] E. Betranhandy, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux (France), 2005.
- [37] C. Frayret, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux (France), 2004.
- [38] M.C.Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys.64, 1045, 1992.
- [39] F. Bloch. Z. Phys., 59, 208, 1929.
- [40] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Physique du solide, EDP Sciences, France, 2002.
- [41] H.T. Diep, Physique de la matière condensée, Dunod, Paris, 2003.
- [42] A. Bedjaoui, Thèse Université Sétif, 2011.

- [43] D. J. Shadi and M. L. Cohn. *Phys. Rev. B*, 8, 5747, 1973.
- [44] J. D. Joannopoulos and M. L. Cohn. *J. Phys. C*, 6 :1572, 1973.
- [45] R. A. Evarestov and V. P. Smirnov, *Phys. Status Solidi*, 119 :9, 1983.
- [46] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, 13 :5188, 1976.
- [47] C. Escure, Thèse de doctorat, Université Toulouse III, 2010.
- [48] E. Fermi, *Il Nuovo Cimento* 11, 157, 1934.
- [49] D. R. Hamman, M. Schlüter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43, 1494, 1981.
- [50] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41, 7892-7895, 1990.
- [51] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter. *Phys. Rev B.* 54. 1703, 1996.
- [52] C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter. *Phys. Rev. B*, 58 :3641, 1998.
- [53] Y. Pouillon, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg I, 2002.
- [54] P. E. Blöchl, "Projector augmented-wave method," *Physical Review B*, vol. 50, no. 24, p. 17953, 1994.
- [55] G. Kresse and D. Joubert, "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method," *Physical Review B*, vol. 59, no. 3, p. 1758, 1999.
- [56] C. Hajlaoui, Etude des propriétés structurales et électroniques des nanofil semiconducteurs III-V, Thèse de doctorat, Université européenne de Bretagne, 2014.
- [57] J. P. Perdew, Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", *Phys. Rev.*, B 45, 13244-13249, 1992.
- [58] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* , 77 :3865, 1996.
- [59] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation", *Phys. Rev. B*, 46, 6671-6687, 1992.
- [60] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, 54, 11169, 1996.
- [61] N. Marzari, D. Vanderbilt, M. C. Payne, *Phys. Rev. Lett.* 79, 1337, 1997.
- [62] R. P. Feynman. Forces in molecules. *Phys. Rev.*, 56 :340, 1939.
- [63] H. Hellmann. *Einführung in die Quantumchemie*, Leipzig : Franz Deuticke. 285, 1937.

- [64] E. Schreiber, O. L. Anderson et N. Soga, Elastic constants and their measurement (McGraw-Hill, Inc, USA, 1973.
- [65] Oganov AR, Brodholt JP, Price GD. EMU Notes in Mineralogy, vol. 4, p. 83-170 [Chapter 5], 2002.
- [66] M. F. Ashby et D. R. H. Jones, matériaux propriétés et applications, Dunod, Paris 1998.
- [67] C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide. Dunod, 1972.
- [68] J. F. Nye, Propriétés physiques des cristaux. Dunod. 1961.
- [69] S. Daoud, Thèse de doctorat, Université de Sétif 1, 2013.
- [70] S. Adachi, Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors, John Wiley & Sons, New York, 2005.
- [71] D. J. Green, An introduction to the mechanical properties of ceramics. Cambridge University press. 1998.
- [72] R. Hill, The elastic behavior of a crystalline aggregate, Proc. Phys. Soc. A 65, 349-354, 1952.
- [73] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik (Textbook of crystal physics), Teubner, Leipzig, 1928.
- [74] A. Reuss and Z. Angew, Math. Mech. 9(1), 49, 1929.
- [75] Z. Wu, E. Zhao, H. Xiang, X. Hao, X. Liu, J. Meng, et al., Phys. Rev. B B76, 054115, 2007.
- [76] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Linear optical properties of solids within the full potential linearized augmented plane wave method, Comput. Phys. Commun. 175, 1- 14, 2006.
- [77] M. Hebbache and M. Zemzemi, Phys. Rev. B 70, 224107, 2004.
- [78] F. Birch, Finite strain isotherm and velocities for single crystal and polycrystalline NaCl at high pressure and 300 K, J. Geophys. Res. B 83, 1257-1268, 1978.
- [79] C.L. Fu, K.M. Ho, First-principles calculation of the equilibrium ground-state properties of transition metals : Applications to Nb and Mo, Phys. Rev. B 28, 54807, 1983.
- [80] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressure, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 30, 244-247, 1944.

- [81] F. Birch, Finite elastic strain of cubic crystals, *Phys. Rev.* 71, 809-16, 1947.
- [82] P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi and B. Johansson, *J. Appl. Phys.* 84, p.4891, 1998.
- [83] H. Chung, W.R. Buessem, in : F.W. Vahldiek, S.A. Mersol (Eds.), *Anisotropy in Single Crystal Refractory Compound*, Plenum, New York, 1968.
- [84] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, Universal Elastic Anisotropy Index, *Phys. Rev.Lett.* 101, 055504-4, 2008.
- [85] O.L. Anderson, A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants, *J. Phys. Chem. Solids* 24, 909-917, 1963.
- [86] E. Schreiber, O.I. Anderson, N. Soga, *Elastic constants and their measurements*, McGraw-Hill Companies, New York, 1974.
- [87] A. Mujica, Angel Rubio, A. Munoz, and R. J. Needs, *Rev. Mod. Phys.* 75 (3), 863, 2003.
- [88] J. P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earths Interior*, (Cambridge Topics in Mineral Physics), second ed., Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- [89] M. Born, *Proc. Camb. Philos. Soc.* 36, 160, 1940.
- [90] G.V. Sin'ko and N.A. Smirnov, *J. Phys. : Condens. Matter* 14, p.6989, 2002.
- [91] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 23, 1833, 1955.
- [92] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, *Z. Kristallogr.* 220, 567, 2005.
- [93] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 10, 136406, 2008.
- [94] H.G. Von Schnering, G. Menge, Dibariumheptaphosphidchlorid $\text{Ba}_2\text{P}_7\text{Cl}$, eine Verbindung mit dem polycyclischen Anion P_7^{3-} . *Z. Anorg. Allg. Chem.* 481, 33-40, 1981.
- [95] M.M. Wu, L. Wen, B.Y. Tang, L.M. Peng and W.J. Ding, *J. Alloys Compd.* 506, p.412, 2010.
- [96] F. Birch, Finite elastic strain of cubic crystals, *Phys. Rev.* 71, 809-16, 1947.
- [97] C.L. Fu, K.M. Ho, First-principles calculation of the equilibrium ground-state properties of transition metals : Applications to Nb and Mo, *Phys. Rev. B* 28, 54807, 1983.
- [98] F. Birch, Finite strain isotherm and velocities for single crystal and polycrystalline NaCl at high pressure and 300 K, *J. Geophys. Res. B* 83, 1257-1268, 1978.

- [99] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Linear optical properties of solids within the full potential linearized augmented plane wave method, *Comput. Phys. Commun.* 175, 1- 14, 2006.
- [100] J. H. Westbrook, R. L. Fleischer, by John Wiley & Sons Ltd, Baffins Lane, Chichester, West Sussex PO 19 IUD, England, 2000.
- [101] M. Born et K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, édité par Clarendon, Oxford, 1956.
- [102] N. Guechi , A. Bouhemadou , R. Khenata , S. Bin-Omran , M. Chegaar , Y. Al-Douri ,A. Bourzami , *Solid State Sciences* 29, 12-23, 2014.
- [103] K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, Ab initio investigation of the structural, elastic and electronic properties of the anti-perovskite TiNCa_3 , *Solid State Commun.* 150, 932-937, 2010.
- [104] A. Bouhemadou, G. Uğur, Ş. Uğur, S. Al-Essa, M.A. Ghebouli, R. Khenata, S. Bin-Omran, Y. Al-Douri, Elastic and thermodynamic properties of ZnSc_2S_4 and CdSc_2S_4 compounds under pressure and temperature effects, *Compt. Mat. Sci.* 70, 107-113, 2013.
- [105] S. Appalakondaiah, G. Vaitheeswarm, S. Lebègue, N.E. Christensen, A. Savane, *Phys. Rev. B* 86, 035105, 2012.
- [106] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnádi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov, L. Hultman. *Phy. Rev. B* 79, 125122, 2009.
- [107] J. haines, J. Leger, G. Bocquillon. *Annu. Rev. Mater. Res.* 31, 1, 2001.
- [108] S.F. Pugh, Relations between the elastic moduli and plastic properties of polycrystalline pure metals, *Philos. Mag.* 45, 823-843, 1954.
- [109] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, Universal Elastic Anisotropy Index, *Phys. Rev.Lett.* 101, 055504-4, 2008.
- [110] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, Ali. H. Reshak, H. Baltache, M. Rabah, *Comput. Mater. Sci.* 38, 29, 2006.
- [111] M.D. Segall, R. Shah, C.J. Pickard, and M.C. Payne, *Phys. Rev. B* 54, 16317, 1996.