



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

Université 20 août 1955-Skikda

Faculté des Sciences

Département de Physique

N° : DP202304MR

Mémoire de Master

Filière : Physique

Spécialité : Physique des Rayonnements

Thème

Etude, par simulation, de quelques propriétés physiques des composés binaires Mg_2X ($X = C, Si, Ge, Sn$)

Présenté par :

AHMED SISTA Rayane

Soutenu le: 02/06/2023 devant le jury composé de:

F. ANNANE	MCA	Université de Skikda	Président
S. DJELLAB	MCA	Université de Skikda	Rapporteur
L. TAIRI	MRA	CRTI - Cheraga	Co- Rapporteur
S. KADID	MCB	Université de Skikda	Examineur

Année Universitaire : 2022/2023

DEDICACES

*C'est avec une grande émotion,
Je dédier ce modeste travail de fin d'étude*

Au êtres les plus chères :

*Mon père et ma mère qui ont fait de moi
ce qui je suis aujourd'hui et qui ont veillé*

De guider mes pas durant toute ma vie

Par leurs aides, leur grands émotions et

Leur sacrifice.

A toute Ma famille

*et très particulièrement mon **Mari** pour leur soutien*

et leur encouragement.

Remerciements

Nous tenons à remercier dans un premier temps, **ALLAH** de nous avoir donnée la force et la volonté pour accomplir ce travail.

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce à l'aide de plusieurs personnes à qui nous voudrions témoigner toute notre reconnaissance.

Ce travail a été réalisé au laboratoire (LPR) du département de physique de l'université d'Annaba. Je remercie vivement, **Pr. Hocine Merradji** et **Pr. Sebti Ghamid** , Professeurs à l'université d'Annaba qui m'ont accueilli au sein du laboratoire.

Ma profonde gratitude à ma directrice de memoire, **Dr. Sihem Djellab** , qui a dirigé ce travail avec beaucoup de compétence et d'efficacité, en faisant toujours preuve à mon égard de compréhension et de gentillesse. Son expérience, son aide, ses encouragements et ses conseils ont été décisifs dans le développement de ce travail.

Je remercie mon co-encadrant Madame **Latifa Tairi**, Chercheur à l'Unité de Recherche en Mines et Métallurgies URMM-Annaba, de m'avoir aidé et encouragé.

Mes remerciements s'adressent également à Madame **Farida Annane**, Maitre de Conférence A de l'université de Skikda qui m'a fait l'honneur de faire partie du jury de mon memoire.

Je remercie également Madame **Souraia Kadid**, Maitre de Conférence B de l'Université de Skikda d'avoir accepté d'évaluer ce travail et me faire l'honneur de participer au jury.

Nos remerciements également à tous mes amis ,avec qui j'ai divisé tant de moments de la vie, contente et difficile, et qui m'ont aidé à croiser certains essais au cours de cette période.

Table des matières

Table des matières

Résumé	i
Abstract.....	ii
ملخص.....	iii
Nomenclature.....	iv
Listes des tableaux et des figures	v
Introduction générale	1
Chapitre I: La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	
I.1 Introduction.....	6
I.2 Equation de Schrödinger	7
I.3 Approximation de Born Oppenheimer	9
I.4 Approximation de Hartree.....	9
I.5 Approximation de Hartree -Fock.....	10
I.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	11
I.6.1 Principe de La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	12
I.6. 2 Théorèmes de Hohenberg - Kohn.....	12
I.6.3 Equations de Kohn-Sham	13
I.6.4 Le cycle auto-cohérent	16
I.7 Différents types de fonctionnelles	17
I.7.1L'approximation de la densité local (LDA)	17
I.7.2L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	18
Référence.....	20

Chapitre II: La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FPLAPW)

II.1 Introduction:.....	23
II.2 La Méthode des ondes planes augmentées (APW)	23
II.3 La Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	26
II.3.1 Les rôles des énergies de linéarisation E_l	27
II.3.2 Détermination des fonctions de base	28
II.4 Quelques avantages de la méthode FP-LAPW par rapport à la méthode APW	28
II.5 Amélioration de la méthode FP-LAPW	29
II.5.1 Les fenêtres d'énergie multiple.....	29
II.5.2 Méthode LAPW+Lo	30
II.5.3 Méthode APW + 1 o.....	31
II.6 Le code Wien2k	32
Référence	32

Chapitre III Résultats et discussions

III.1 Introduction	36
III.2 Détails de calculs	36
III.3 Propriétés structurales.....	37
III.4 Propriétés électroniques.....	41
III.4.1 Structure de bande.....	42
III.4.2 Densité d'états.....	45
III.5 Propriétés élastiques.....	47
III.5.1. Déformation.....	47
III.5.1.a. Déformation élastique.....	47
III.5.1.b. Déformation plastique.....	47

III.5.2 . Elasticité, loi de Hooke des solides isotropes.....	47
III.5.3. La loi de Hooke généralisée.....	50
III.5.4. Influence des symétries.....	52
III.5.5. Méthode de calcul.....	53
III.5.6. Propriétés élastique des composés Mg_2X ($X = C, Si, Ge, Sn$).....	54
References.....	58
Conclusion générale	61

Résumé :

Dans ce travail nous avons étudié Les propriétés structurales, électroniques et élastiques des composés binaires Mg_2X ($X = C, Si, Ge, Sn$). Cette étude est effectuée en utilisant la méthode du potentiel complet - ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implanté dans le code de calcul WIEN2K. Les paramètres structurels, incluant le paramètre du réseau (a), le module compressibilité (B) et sa dérivée par rapport à la pression (B'), des composés considérés sont calculés en utilisant l'approximation PBE - GGA pour traiter le potentiel d'échange-corrélation. Cette études à montré que les Mg_2X ($X = C, Si, Ge, Sn$) sont des semi-conducteur à faibles gaps. Pour une bonne description du comportement mécanique des matériaux considérés, nous avons calculé d'abord leurs constantes élastiques en état monocristallin, i.e., les constantes élastiques anisotropes C_{ij} . Les valeurs numériques obtenues pour les C_{ij} ont été ensuite employées pour quantifier l'anisotropie élastique des systèmes étudiés et vérifier leurs stabilité mécanique. En utilisant toujours les valeurs des C_{ij} et en se basant sur l'approximation de Voigt-Reuss-Hill, nous avons exploré les propriétés élastiques des composés étudiés en état polycristallin: les modules d'élasticité isotropes (module de compressibilité B , module de cisaillement G , module de Young E et rapport de poisson ν). Les résultats de la présente étude sont comparés avec les données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature scientifique pour tester la fiabilité de nos résultats.

Abstract

In this work we have studied the structural, electronic and elastic properties of binary compounds Mg_2X ($X = C, Si, Ge, Sn$). This study is carried out using the method of full potential - augmented and linearized plane waves (FP-LAPW based on the density functional theory (DFT) implemented in the WIEN2K computer code. The structural parameters, including the structure parameter (a), bulk modulus (B) and its derivative with respect to pressure (B'), of the considered compounds are calculated using the PBE-GGA approximation to deal with the exchange-correlation potential. This study showed that Mg_2X ($X = C, Si, Ge, Sn$) are low gap semiconductors. For a good description of the mechanical behavior of the considered materials, we first calculated their elastic constants in single crystal state, i.e., the anisotropic elastic constants C_{ij} . The numerical values obtained for the C_{ij} were then used to quantify the elastic anisotropy of the systems studied and to verify their mechanical stability. Still using the values of the C_{ij} and based on the Voigt- Reuss-Hill, we explored the elastic properties of the studied compounds in polycrystalline state: the isotropic moduli of elasticity (bulk modulus B , shear modulus G , Young's modulus E and Poisson's ratio ν). The results of the present study are compared with the experimental and theoretical data available in the scientific literature to test the reliability of our results.

ملخص

درسنا في هذا العمل الخصائص التركيبية والإلكترونية والمرونية للمركبات الثنائية (X = Si, C, Ge, Mg₂X). أجريت هذه الدراسة باستخدام طريقة الكمونات الكاملة - الامواج المستوية المعززة والخطية (FP-LAPW) على أساس نظرية دالية الكثافة (DFT) المطبقة في كود WIEN2K. المعاملات الهيكلية ، بما في ذلك ثابت الشبكة (a) ، معامل الانضغاط (B) ومشتقاته فيما يتعلق بالضغط (B') ، للمركبات المدروسة يتم حسابها باستخدام تقريب PBE-GGA للتعامل مع كمون الارتباط و التبادل. أظهر أن Mg₂X (X = C; Si; Ge; Sn) هي أشباه موصلات ذات فجوة منخفضة. للحصول على وصف جيد للسلوك الميكانيكي للمواد المدروسة ، قمنا أولاً بحساب ثوابتهم المرنة في حالة احادي البلورات ، أي الثوابت المرنة متباينة الخواص C_{ij}. كانت القيم العددية التي تم الحصول عليها لـ C_{ij} ثم استخدمت لقياس التباين المرن للأنظمة المدروسة وللتحقق من ثباتها الميكانيكي. لا زلنا باستخدام قيم C_{ij} واستناداً إلى Voigt-Reuss-Hill ، اكتشفنا الخصائص المرنة للمركبات المدروسة في حالة متعدد الكريستالات: معامل المرونة الخواص (معامل الانضغاط B ، معامل القص G ، معامل يونغ E ونسبة بواسون ν). تمت مقارنة نتائج الدراسة الحالية مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة في الأدبيات العلمية لاختبار موثوقية نتائجنا.

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)

LAPW Ondes planes augmentées linéarisées (Linearised augmented Plane Wave)

FP-(L) APW+lo full potential-(Linearised) Augmented Plane Wave plus local orbitals

PBE Perdew-Burke-Ernzerhof

SCF Self Consistent Field

ZB Zone de Brillouin (Brillouin Zone)

EOS Equation d'état (Equation of state)

B₀ Module de compressibilité (Bulk modulus)

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

EXC Energie d'échange-corrélation (Exchange-Correlation energy)

E_F Energie de Fermi (Fermi energy)

G Module de cisaillement (Shear modulus)

E Module de Young (Young Modulus)

v Coefficient de Poisson (Poisson coefficient)

C_{ijkl} Tenseur des constantes élastiques

S_{ijkl} Tenseur des constantes déformabilités

A Facteur d'anisotropie de Zener (Zener anisotropy factor)

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)

Listes des tableaux et des figures

Liste des tableaux :

N°	Titre	page
Tableau III-1	Paramètres structuraux à l'équilibre : paramètre du réseau (a), module de compressibilité (B) et R_{MT} des composés Mg_2X (X = C, Si, Ge, Sn)	40
Tableau III- 2	Gaps énergétiques calculés pour les composés Mg_2X (X= C, Si, Ge, Sn) en utilisant PBE-GGA, mBJ	43
Tableau III- 3	Les constants élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} , le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le rapport B/G, le module de Young E, le coefficient de poisson ν et le paramètre d'anisotropie A pour Mg_2X (X = C, Si, Ge, Sn)	57

Liste des figures :

N°	Titre	Page
Figure I-1	Inter-dependence des équations de Kohn-Sham.	15
Figure I-2	Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.	17
Figure II-1	Représentation de la partition de l'espace suivant l'approximation Muffin-Tin.	23
Figure II-2	Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur	30
Figure II-3	L'organigramme des programmes du code Wien2k	33
Figure III- 1	La structure cristallographique des composés Mg_2X (X = C, Si, Ge, Sn)	37
Figure III-2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés Mg_2X (X= C, Si, Ge, Sn)	39
Figure III-3	Structure de bande d'énergie d'un semi-conducteur a) gap indirect b) gap direct	42
Figure III-4	Structures de bandes des les composés Mg_2X (X= C, Si, Ge, Sn) calculées par PBE-GGA et mBJ	44
Figure III-5	Densités d'états totales et partielles calculées pour Mg_2C , Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn	46
Figure III-6	courbe de d'essai de traction	48
Figure III-7	La traction uniaxiale (suivant x) d'une éprouvette cylindrique.	49

Introduction Générale

Introduction Générale:

En parallèle au développement technologique important, les recherches scientifiques sont accompagnées d'une révolution remarquable des méthodes de calcul dites ab-initio, qui ont la particularité de ne dépendre d'aucun paramètre ajustable expérimentalement. Et grâce à l'accroissement rapide et continu de l'outil informatique et le développement de nouveaux algorithmes plus performants, la simulation numérique des propriétés physico-chimiques des matériaux, de tous types et par l'intermédiaire des calculs de structure électroniques, est devenu possible. En particulier, les simulations quantiques de premiers principes « ab-initio » employant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, Density Functional Theory) développée par Hohenberg-Kohn [1] et Kohn-Sham [2]. La plupart des progrès récents dans ce domaine sont dus à la réussite de la DFT dans la description des systèmes à plusieurs électrons. La caractéristique remarquable de la modélisation de premier principe, à base de DFT est qu'elle peut explorer le comportement physicochimique de la matière, dans des conditions extrêmes inaccessible à l'expérience. Leur caractère prédictif autorise finalement les simulations quantiques de nouveaux matériaux, dans l'attente de la confirmation par l'expérience.

Ces dernières années, les composés à base de magnésium Mg_2X ($X = Si, Ge, Sn, C$) ont attiré l'attention en raison de leurs applications potentielles comme des dispositifs optoélectroniques luminescents [3-7]. Ces composés sont également importants en raison de leur stabilité thermique élevée, de leur faible densité, de leur excellente compressibilité, de leur disponibilité abondante, de leur nature non toxique et de leur faible cout[8], ils cristallisent dans une structure cubique face centrée avec le groupe d'espace Fm-3m (#225).

L'objectif de cette étude est la contribution à la détermination des propriétés structurales (paramètre du réseau et module de compressibilité), électroniques (gaps, structure de bandes), élastiques (constantes élastiques et modules élastiques) des composés Mg_2X ($X = C, Si, Ge, Sn$) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) basés sur le formalisme de la DFT.

Le présent travail est organisé comme suit:

- **La première partie (Chapitre 1 et 2):** est consacrée à la formalisme de la DFT où nous avons exposé les notions de base et les différentes approximations utilisées dans cette théorie.

- **La deuxième partie (Chapitre 3)**: résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux expérimentaux et théoriques disponibles dans la littérature.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale.

References:

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria (2008).
- [2] O K. Andersen, Phys. Rev. B42 (1975) 3063.
- [3] H. Wango, H. Jin, W. Chu, Y. Guo, J. Alloy. Compd. 499 (2010) 68.
- [4] W. Liu, X. Tan, K. Yin, H. Liu, X. Tang, J. Shi, Q. Zhang, C. Uher, Phys. Rev. Lett. 108 (2012) 166601.
- [5] Y. Liu, W.-C. Hu, D.-J. Li, X.-Q. Zeng, C.-S. Xu, Phys. Scr. 88 (2013) 045302.
- [6] N. Wakabayashi, A.A.Z. Ahmad, Phys. Rev. B 5 (1972) 15.
- [7] R.J. Labotz, D.R. Mason, D.F. Okane, J. Electrochem. Soc. 110 (1963) 127.
- [8] E.N. Nokitin, V.G. Bazanov, V.I. Tarasov, Sov. Phys. Solid State 3 (1962) 2648.

Chapitre I :

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

I.1 Introduction:

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, sigle pour Density Functional theory) est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique, en principe, de manière exacte. Il s'agit de l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique en raison de son application possible à des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines. Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs la DFT (la théorie de la fonctionnelle de la densité) est l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Lewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920 [1]. Mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de Hohenberg et Kohn [1] d'une part et Kohn et Sham [2] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Il s'agit d'une théorie exacte dans son principe qui permet de calculer toutes les propriétés de l'état fondamental de l'énergie. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables, la densité est seulement fonction des trois variables, ce qui réduit considérablement le temps de calculs et permet d'étudier des systèmes de grandes tailles hors de portée des autres méthodes basées sur la fonction d'onde.

Toutes les méthodes présentées dans cette partie ont un objectif commun : résoudre

L'équation de Schrödinger. Pour qu'elle soit aussi proche que possible de la valeur qui exprime un système physique réel L'un des obstacles qui interpelle les physiciens dans le domaine de la matière est la compréhension précise de la régularité des molécules qui composent le cristal

Dans ce chapitre, nous allons exposer brièvement les fondements de la DFT. Nous détaillerons ensuite les différents niveaux d'approximations qui interviennent dans sa mise

en œuvre pratique. Enfin nous présenterons brièvement son implémentation dans un code Wien2k en insistant sur les paramètres contrôlant la précision des résultats

I.2 Equation de Schrödinger:

La description quantique non relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation établie par Erwin Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte (équation à plusieurs corps) qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce problème à plusieurs corps en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger suivante [3] :

$$H_T \psi(\vec{R}_T, \vec{r}, t) = i \frac{\partial \psi(\vec{R}_T, \vec{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{I.1})$$

avec: $\psi(\vec{R}_T, \vec{r}, t)$: est une fonction de toutes les coordonnées nucléaires et électroniques et du temps.

H_T : L'opérateur Hamiltonien de système

\vec{R}_T, \vec{r}, t : représentent les jeux de coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement.

Dans le cas des processus stationnaires, l'équation de Schrödinger est indépendante du temps et se simplifie selon :

$$H_T \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_I) = E \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_I) \quad (\text{I.2})$$

Où E représente l'énergie du système décrit par (\vec{R}_I, \vec{r}_I)

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) :

$$H_T = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{n-e} \quad (\text{I.3})$$

Dans laquelle les termes $T_e, T_n, V_{e-e}, V_{n-n}, V_{n-e}$ correspondent respectivement aux termes suivants :

L'énergie cinétique des électrons de mass m_e :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} \quad (I.4)$$

L'énergie cinétique des noyaux de mass M_n :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} \quad (I.5)$$

Interaction coulombienne répulsive électron-électron :

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

Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau :

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 z_i z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (I.7)$$

Interaction coulombienne attractive noyau-électron :

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (I.8)$$

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

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 z_i z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \right) \psi = E\psi \quad (I.9)$$

Pour un système possédant M atome et N électrons, le problème à traiter est un problème a (N+M) particule en interaction coulombien. A titre d'exemple, un solide comporte typiquement de l'ordre de $\approx 10^{25}$ électrons de valence qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ coulombien de $\approx 10^{24}$ cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. Sous cette forme, l'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. Donc il faut envisager différents niveaux d'approximations. Les trois niveaux principaux de simplification généralement utiliser sont :

- L'approximation de Born Oppenheimer (premier niveau d'approximation)

- L'approximation de Hartree Fock ou le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (deuxième niveau d'approximation)
- Les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation)

I.3 L'approximation de Born Oppenheimer:

Suivant Born et Oppenheimer, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est supérieure à la masse des électrons. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux T_n et l'énergie potentielle noyaux-noyaux V_{n-n} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies [4].

L'hamiltonien devient ce qu'on appelle l'hamiltonien électronique :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{n-e} \quad (\text{I-10})$$

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 r_i}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I-11})$$

Alors l'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme :

$$H_e \Psi = E_e \Psi \quad (\text{I-12})$$

A cause des interaction électrons-électrons la résolution de l'équation de Schrödinger reste encore très complexe à plusieurs corps, donc on recourt à d'autres approximations supplémentaires.

I.4 L'approximation de Hartree:

En 1928, Hartree [5,6] propose une approximation basée sur la notion des électrons indépendants. En tenant compte de cette approximation, le système à N électrons en interaction devient un ensemble d'électrons indépendants, sans corrélation et sans spin, chacun se déplaçant dans le champ moyen créée par les noyaux et les autres électrons du

système. Cette approximation permettant, la fonction d'onde à N électrons est représentée comme le produit des fonctions d'ondes à un électron :

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II-13})$$

L'équation de Schrödinger à N électrons se ramène à N équations de Schrödinger à un électron

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-14})$$

Avec:

$V_{ext}(\vec{r})$: L'interaction attractive entre l'électron et les noyaux.

$V_H(\vec{r})$: Le potentiel d'Hartree.

I.5 L'approximation de Hartree -Fock:

L'approximation de Hartree -Fock [7] remplace le système à N électrons par N système a un seul électron qui se déplace dans un potentiel crée par les noyaux (supposées fixes) et les autres électrons . Elle est basée sur l'approximation orbitalaire qui consiste à écrire la fonction d'onde Ψ à N électrons comme un produit de N fonctions d'onde Ψ_i dépendantes chacune des coordonnées d'un seul électron . Le spin électronique peut être pris en compte en introduisant une fonction de spin qui peut être développée sur la base de deux fonctions caractérisées par le nombre quantique m_s valant $\pm 1/2$. Le produit d'une orbitale et d'une fonction de spin constitue un spin orbital. Cependant la fonction d'onde à N électrons décrite de cette manière ne satisfait pas le principe de Pauli qui stipule que la fonction d'onde d'un système poly-électronique doit être antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons. Le produit de N fonctions mono électronique est symétrique par rapport à une seule permutation. Cette contrainte est levée par la description de la fonction d'onde par un déterminant de Slater construit à partir de N spin orbitales Ψ_i [8].

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I-15})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: Facteur de normalisation.

Le principe variationnel permet alors de calculer cette fonction en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes mono électroniques Ψ_i . On obtient ainsi les équations de Hartree-Fock :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-16})$$

Où $V_H(\vec{r})$ est le potentiel d'Hartree et $V_x(\vec{r})$ est le terme d'échange défini par :

$$V_x \psi(r) = - \sum_{i=j} \int dr \frac{\psi_j(r') \psi_i(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(r) \quad (\text{I-17})$$

Cette approximation de Hartree - Fock conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire. Dans le cas d'un métal, cette méthode conduit à des résultats en contradiction avec l'expérience [9]. On trouve que la densité d'états d'un métal est nulle à la surface de Fermi, ce qui est en totale contradiction avec l'expérience. Ce constat met en évidence un phénomène physique important négligé dans la théorie de Hartree - Fock : c'est la corrélation électronique.

1.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree [10] et Hartree- Fock [11]. En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique trouve son origine dans les travaux de Thomas et Fermi qui ont tentés d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique

selon une fonctionnelle de cette grandeur [12]. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de

Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange – corrélation. Dirac [13] a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

1.6.1 Principe de La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Dans les méthodes Hartree-Fock [4,5] l'énergie du système est exprimée comme une Fonctionnelle de sa fonction d'onde Ψ , alors que pour la théorie de la fonctionnelle de la Densité DFT, le principe fondamental est que toutes les propriétés d'un système à plusieurs Particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de L'état fondamental $\rho_0(r)$. Les origines de cette théorie commencent par les travaux de Thomas et Fermi dans les années 1927 [15,16] qui ont traité le problème à plusieurs corps en Supposant la densité de charge électronique $\rho(r)$ comme une variable de base. C'est en 1964 que Hohenberg et Kohn [17] établissent deux théorèmes qui constituent les bases de cette Théorie (DFT) qui sont décrits ci-après.

1.6.2 Théorèmes de Hohenberg - Kohn:

Les fondements du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont basés sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn [1].

1. Premier théorème:

La densité électronique $\rho_0(\vec{r})$ est associée au niveau fondamental d'un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$, détermine de façon unique (à une constante près) ce potentiel. De ce fait, toutes les propriétés du système et en particulier l'énergie totale de l'état fondamental sont déterminées à partir de $\rho_0(\vec{r})$ La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit .

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (I-18)$$

Où

$\int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$: représente l'interaction noyaux-électrons.

$F[\rho(\vec{r})]$: est une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$ indépendante du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ elle contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie.

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I-19})$$

Où $T[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie cinétique du système électronique.

$V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$: est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree $E_H[\rho(\vec{r})]$ (la répulsion coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

Cette fonctionnelle n'est pas connue de façon exacte car les expressions de l'énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ ne sont pas connues exactement.

2. Deuxième théorème:

Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$

$$\left[\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right]_{\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{I-20})$$

La fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho(\vec{r})]$.

I.6.3 Equations de Kohn-Sham:

La théorie de Kohn-Sham [18] est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction par

un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Le système réel constitué d'électrons en interaction est remplacé par un ensemble de particules fictives et indépendantes évoluant dans un potentiel effectif. Toutes les interactions à N corps étant contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I-21})$$

Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$ par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I-22})$$

Où

T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction

V_H Désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons).

V_{xc} Le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation.

V_{ext} Inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_H(\rho(\vec{r})) + V_{xc}(\rho(\vec{r})) + V_{ext}(\rho(\vec{r})) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-23})$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{I-24})$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (I-22), appelés équations de Kohn-Sham. La somme des trois termes $V_H + V_{xc} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de r . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{I-25})$$

Alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-26})$$

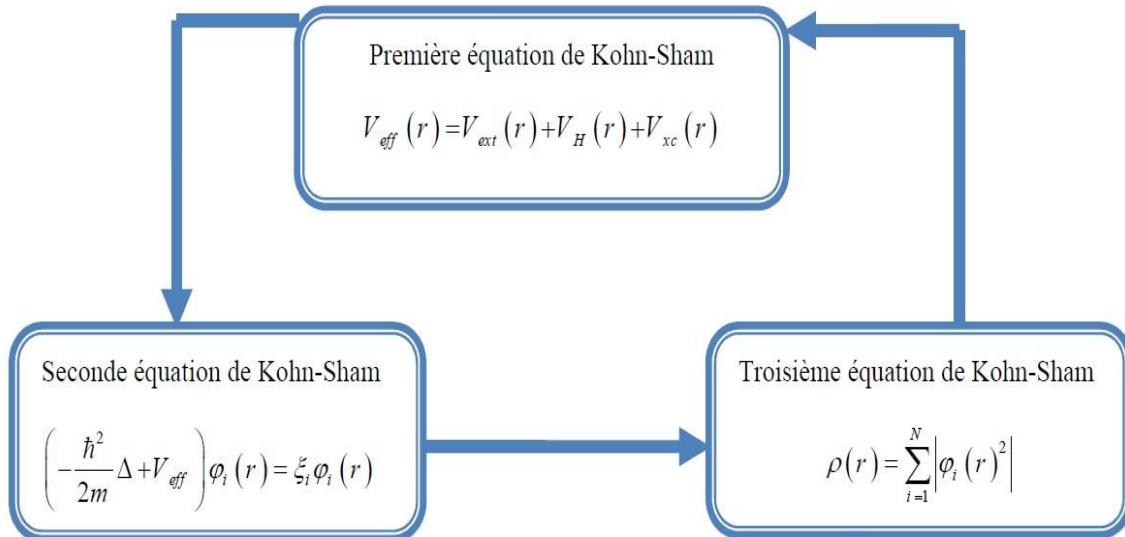


Figure (I.1): Inter-dépendance des équations de Kohn-Sham.

I.6.4 Le cycle auto-cohérent :

L'équation (I-26) doit être résolue d'une façon itérative dans une procédure de cycle auto-cohérent illustré par l'organigramme de la **Figure (I-1)** La procédure débute par la définition d'une densité de départ ρ_{in} (Généralement construite à partir d'une superposition de densités atomiques ($\rho_{in} = \rho_{cristal} = \sum_{at} \rho_{at}$)). Pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - E_i S)C_i = 0 \quad (I-27)$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire. Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (I-28)$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération.

α : paramètre de mélange.

La procédure itérative est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée (teste de convergence sur l'énergie et/ou les charges). L'ensemble de cette procédure est représenté sur la **Figure (I-1)**

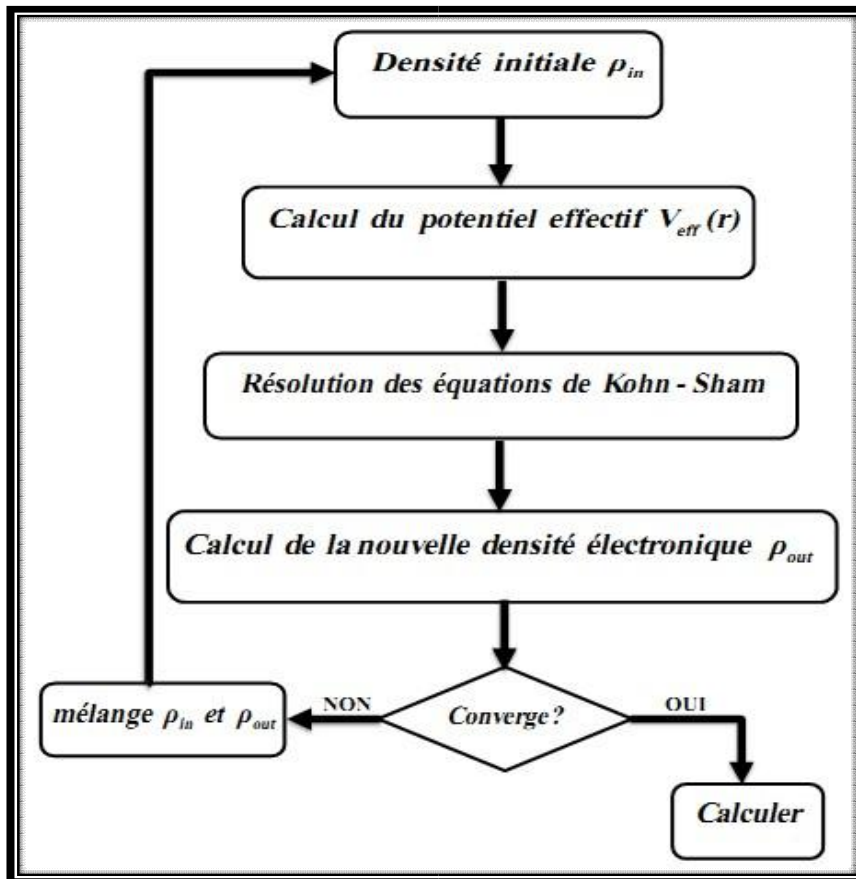


Figure (I-2) : Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de KohnSham.

I.7 Différents types de fonctionnelles:

Comme nous avons dit, tous les termes de l'énergie et leur potentiel associé peuvent être évalués, sauf celui d'échange et de corrélation qui présentent la principale difficulté de la DFT. Il faut alors avoir recours à une approximation pour l'évaluer. Il existe de nombreuses approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Pour cela, trois classes de fonctionnelles sont disponibles.

I.7.1 L'approximation de la densité local (LDA):

L'approximation LDA est l'approximation la plus simple qui présente la continuité de la démarche de Kohn et Sham. L'idée de LDA est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point r . L'approximation LDA consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogène. Elle

varie lentement en fonction de la coordonnée r_1 . Le système est assimilé à un nuage d'électrons de densité constante fluctue assez lentement à l'intérieur du système étudié, alors on suppose qu'elle est localement uniforme. L'énergie d'échange corrélation s'exprime selon l'équation suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (I-29)$$

Où $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons de densité ρ .

Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (I-30)$$

Enfin, le terme $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ de la relation (I-29) peut être approxime par une somme de deux contributions.

Un correspondant au terme d'échange, l'autre au terme de corrélation :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (I-31)$$

Où :

$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})]$: Fonctionnelle d'échange.

$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$: Fonctionnelle de corrélation.

Où le terme d'échange, terme dit < d'échange de Dirac > est donné par [19] :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\rho(\vec{r})\right)^{\frac{1}{3}} \quad (I-32)$$

I.7.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA généralise Gradient Approximation) est une amélioration possible de l'approximation LDA, consiste à rendre la fonctionnelle E_{xc} dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient [20]. Grâce à cette modification, la fonctionnelle E_{xc} rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, la contribution de $E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}) \cdot \nabla \rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{I-33})$$

$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}) \cdot \nabla \rho(\vec{r})]$: représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

La GGA est donnée par différentes paramétrisations, parmi elles celles de Perdew et ses collaborateurs [21, 22].

Référence :

- [1] F. Menzer & B. Zouchoune. Modélisation moléculaire et structure électronique des Composés organométalliques de type à ligands hétéropolycycliques. (2013).
- [2] W. Kohn et L.J.Sham, Phys.Rev.A1133, 140(1965).
- [3] C. Kittel. 5e édition Dunod. (1996).
- [4] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [5] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by step introduction (Instituutvoor Kern-en Starlingsfysica, K. U. Leuven, Belgium), 2002, ISBN 90-807215-1-4
- [6] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [7] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930), 62, 795 (1930).
- [8] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [9] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, "Solid State physics", Saunders College (1976).
- [10] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. 89, 111, 42624 (1928).
- [11] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930) ; 62, 795 (1930).
- [12] L. H. Thomas, Proc.cam.Phil. Soc., 26,376(1930).
- [13] P. M. A. Dirac, Proc. Roy. Soc (Londres), (1929).
- [14] D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. 24 (1928) 89 ; ibid 24 ,111(1928). [15] V. Fock, Z. Physik 61 126-148 (1930). [14] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev.136 (1964) 64.
- [15] L.H.Thomas,Pro. Combridge Philos. Soc. 23,542 (1927) .
- [16]E.Fermi,Z.Phys.48,73 (1928).
- [17] Kerroum Djamel Eddine,« Etude des propriétés structural, électroniques, élastiques et Optiques Des chalcopyrites CuInX_2 ($X=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)»,Mémoire de Magister

en physique, Université des Science et de La Technologie d'Oran Mohamed

Boudiaf,(Algérie),(2013).

[18] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A1133-A1138.140 (1965).

[19] P. A. M. Dirac, “ Noteon exchange phenomena in the Thomas -Fermi atom” Proc.

[20] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. A. Perderson, D. J. Singh and C. Fiolhais, phys Rev. B.46,6671 (1992).

[21] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev.Let.77, 3865 (1996).

[22] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).

[23] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. chem. Phys.124. 221101 (2006)

Chapitre II :

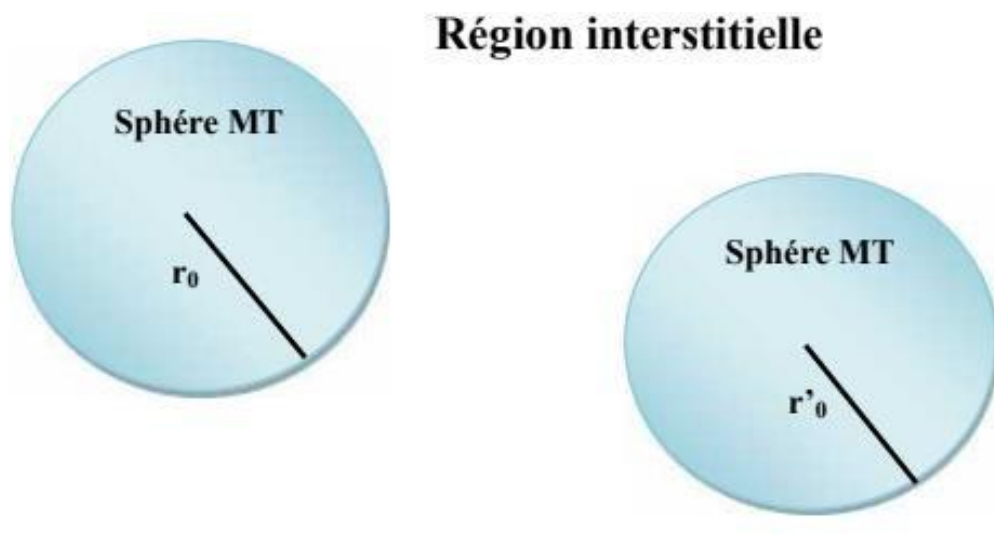
La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

II.1. Introduction:

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de Khon-Sham. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elles on trouve les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [1-2], qui permettent de traiter les métaux de transition. Les méthodes des ondes planes orthogonalités (OPW) et leurs dérivées [2- 3] sont applicables aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [4]. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [5] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales « muffin-tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II.2. La Méthode des ondes planes augmentées (APW):

En 1937, Slater développé la méthode APW (Augmented Plane Wave) [4]. Dans laquelle il a introduit l'approximation muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation suppose que l'espace cristallin est divisée en deux régions, illustré sur la **Figure (II-1)**



Figure(II-1) : Représentation de la partition de l'espace suivant l'approximation Muffin-Tin.

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \\ \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II-1})$$

Où :

R_{MT} : Le rayon de la sphère.

Ω : Le volume de la cellule unitaire.

A_{lm} , C_G : Les coefficients de développement.

Y_{lm} : sont les harmoniques sphériques.

$U_l(r)$ est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale est donnée par:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU(r) = 0 \quad (\text{II-2})$$

Avec :

$V(r)$: Représente le potentiel Muffin-Tin, c'est la composante sphérique du potentiel dans la sphère.

E_l : est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [6] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{II-3})$$

et U_1, U_2 : sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 respectivement.

Dans cette méthode, Slater a utilisé l'approximation muffin-tin pour la description du potentiel cristallin. Il a présenté les fonctions de base selon un choix particulier lié au potentiel MuffinTin en montrant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.

Les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. L'approximation est très bonne pour les matériaux dont la structure est cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les A_{lm} ont été définis en termes des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_{MT})} \sum C_G j_l(|K+G|R_{MT}) Y_{lm}(K+G) \quad (\text{II-4})$$

Avec :

j_l : la fonction de Bessel.

R_{MT} : est le rayon de la sphère.

Donc les A_{lm} sont déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et les paramètres de l'énergie E_l , sachant que ces derniers sont variation els dans la méthode **APW**. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice G et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (APW).

La méthode **APW** présente quelques difficultés liées à la fonction radiale du fait que les coefficients A_{lm} contiennent le terme $U_l(R)$ au dénominateur. Il est possible de trouver des valeurs de l'énergie E_l à la surface de la sphère MT pour lesquelles la

fonction $U_l(R)$ s'annule, à ce moment les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est le problème de l'asymptote.

Le manque de la liberté de variation due à la fixation de E_l conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation.

Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [7] et Andersen [8]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(R)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode **FP-LAPW**.

II.3 La Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW):

La méthode **FP-LAPW** fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. Cette méthode est une amélioration de la méthode APW développée par Andersen [5] Koelling et Arman [7].

Dans la méthode **FP-LAPW** les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales $U_l Y_{lm}$ et leurs dérivées $\dot{U}_l Y_{lm}$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies exactement comme dans la méthode **APW** avec E_l fixe et la fonction \dot{U}_l doit satisfaire la condition suivante [9]:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + U(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II-5})$$

Les fonctions radiales \dot{U}_l et U_l assurent la continuité avec les ondes planes à la surface de la sphère MT. Les fonctions d'ondes ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode **FP-LAPW** [10], ainsi nous avons :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + \beta_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \\ \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II-6})$$

où : β_{lm} sont les coefficients de la dérivée de fonction par rapport à l'énergie, tel que la A_{lm} pour les fonctions U_l . Comme dans la méthode APW, les fonctions FP-LAPW sont des ondes planes uniquement dans la zone interstitielle et les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l comme suit [11] :

Où : *

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(r) + O(E - E_l)^2 \quad (\text{II-7})$$

Avec : $O(E - E_l)^2$ est l'erreur quadratique en énergie.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais avec une erreur de l'ordre de $(E - E_l)^2$ sur les fonctions d'ondes et de l'ordre de $(E - E_l)^4$ sur les énergies de bandes. Malgré ces inconvénients, les fonctions FP-LAPW forment une bonne base permettant, avec un seul E_l d'obtenir toutes les bandes de valence dans un intervalle d'énergie assez large. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW.

II.3.1 Les rôles des énergies de linéarisation E_l :

Pour obtenir de bons résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie E_l soit au centre de la bande du spectre d'énergie, car comme on a déjà vu, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde, ainsi que dans les énergies de bandes sont de l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et $O(E - E_l)^4$ respectivement. Dans le cas où le paramètre d'énergie E_l est égal à la valeur propre E , la méthode LAPW est réduite à la méthode APW. On peut optimiser le choix de ce paramètre E_l , en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant le paramètre qui donne l'énergie la plus basse [12].

La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ aux états du cœur n'est satisfaite que si ces états du cœur ont le même paramètre d'énergie E_l , donc la méthode LAPW dépend du choix de E_l . Le chevauchement entre

les états du cœur et les bases LAPW conduit à l'apparition de faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes [13].

II.3.2 Détermination des fonctions de base:

La méthode **FP-LAPW** utilise comme base des fonctions radiales à l'intérieur des sphères MT et leurs dérivées avec un paramètre d'énergie E_l et des ondes planes dans la région interstitielle. La construction des fonctions de base de cette méthode se fait en deux étapes essentielles :

1- La détermination des fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$.

Il y a deux types de fonctions radiales, les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

2- La détermination des coefficients A_{lm} et β_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination des moments angulaires l_{\max} et pour la représentation du coefficient G_{\max} des ondes planes dans la sphère MT pour un rayon R_{MT} , tels que : $R_{MT}, G_{\max} = l_{\max}$, ce qui est réalisé en pratique [14].

II.4. Quelques avantages de la méthode FP-LAPW par rapport à la méthode APW :

- ✓ Les énergies des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation dans la méthode **LAPW**. Alors que dans la méthode APW il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- ✓ Dans la méthode **FP-LAPW** le problème d'asymptote ne se pose pas, suite à l'introduction de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie qui garantit le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales.
- ✓ Les fonctions de base de **FP-LAPW** ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variationnelle que celle de la méthode APW.

II.5 Amélioration de la méthode FP-LAPW:

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bandes précises au voisinage des énergies de linéarisation U_i [5]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies U_i au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de U_i n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : Par exemple, les matériaux avec des orbitales d [12, 13] et les éléments des métaux de transition [15,16]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.5.1 Les fenêtres d'énergie multiple:

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtre dont chacune correspond à une énergie E_i . Cette procédure de traitement est illustrée dans la Figure (III-2).

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_i est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions U_i et \dot{U}_i sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence [17].

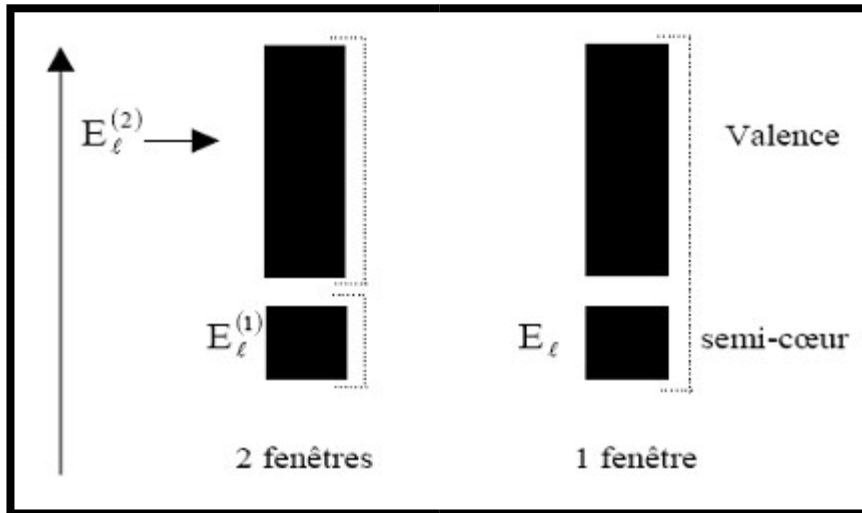


Figure (II-2) : Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.

II.5.2. Méthode LAPW+Lo :

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [18] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ \left[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm} U_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad \text{(III-8)}$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de

la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II.5.3 Méthode APW + I o:

Le problème rencontré dans la méthode (APW) était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode (LAPW+LO) mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes (APW) et (LAPW+LO) acquièrent toutes deux une limitation importante. **Sjösted, Nordström et Singh** [18] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode (APW) et ceux de la méthode (LAPW+LO). Cette méthode est appelée « APW +LO » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode (APW). Elle consiste à utiliser une base (APW) standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver

l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variation elle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « APW +I O » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- Des ondes planes (APW) avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad \text{(III-9)}$$

- Des orbitales locales, mais d'un type différent de celui de la méthode (LAPW+LO) :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad \text{(III-10)}$$

Pour trouver des résultats précis, l'ensemble de la base (APW +I o) semble exiger une taille comparable à la base dans la méthode (APW). C'est moins que dans la méthode (LAPW+LO). On utilise (APW +I o) pour les états qui convergent difficilement

(états f ou d, atomes avec une petite sphère par exemple). Alors la taille de cette base est similaire en taille à celle de la méthode (**APW**), et le calcul converge rapidement.

II.6 Code de calculs Wien2k :

Le code **Wien2k** a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne (Autriche) par Blaha et ses collaborateurs [19]. Il a été distribué pour la première fois en 1990.

Le code **Wien2k** est constitué de différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du **Wien2k** sont illustrés dans le diagramme suivant **Figure (II-3)**.

NN : est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer la valeur du rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bandes, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle auto cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0: Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres (résolution de l'équation de Kohn et Sham).

LAPW2 : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

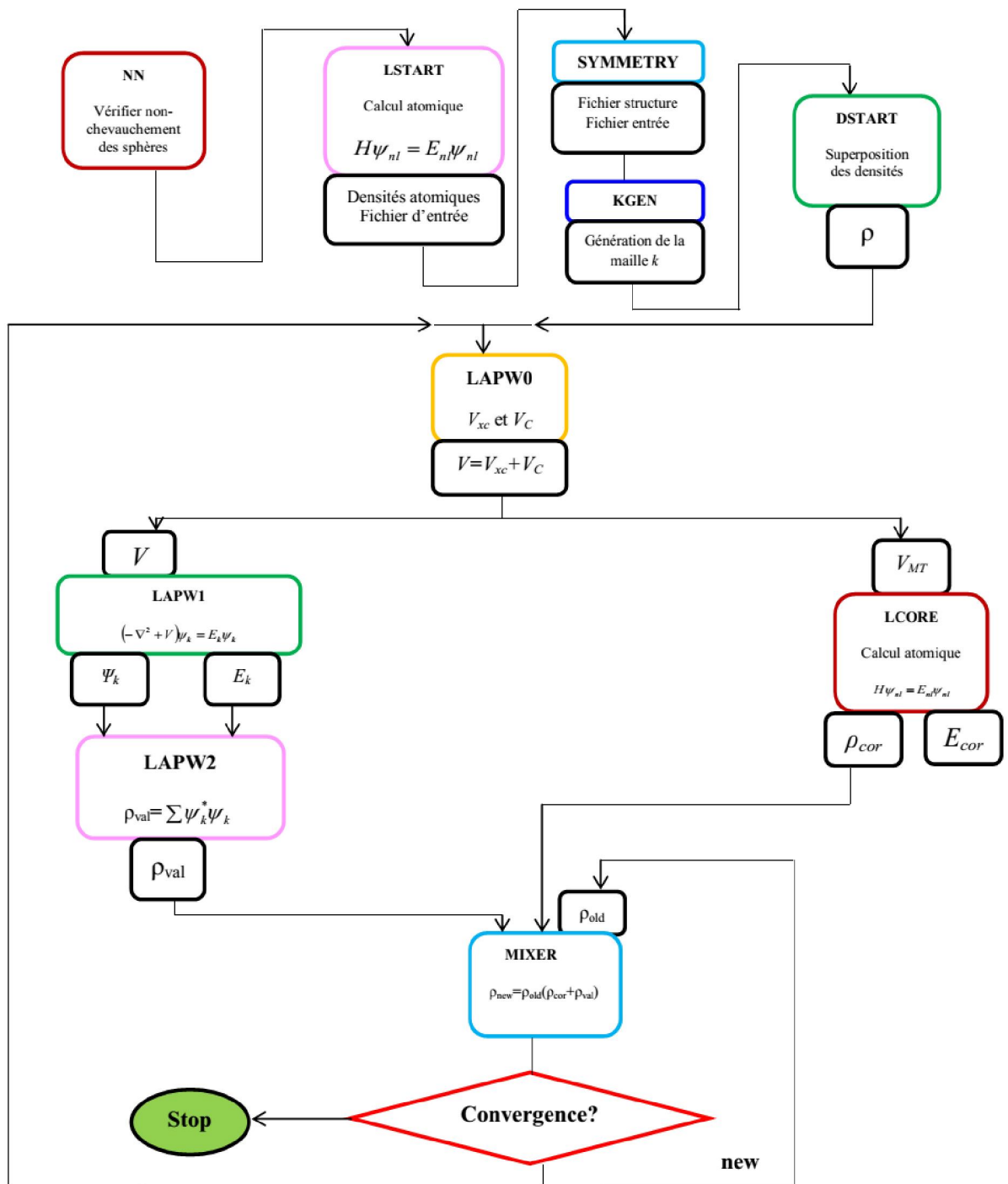


Figure II-3: L'organigramme des programmes du code Wien2k.

Références

- [1] M.L. Doublet, Gallerne 99 : Structure électronique des solides, piriac sur Mer (1999).
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927) 457.
- [3] H.A. Goodwin, Top. Curr. Chem. 234 (2004) 23- 47.
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 846.
- [5] O.K. Andersen, Phys.Rev. B 12, 3060 (1975).
- [6] P. Hohenberg , W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964)864
- [7] D.D. Koelling and G.O. Abrman, J.Phys. F 5, 2041 (1975).
- [8] O.K. Andersen, Phys.Rev. B 12, 3060 (1975).
- [9] R.O.Jones and O.Gunnarson, Rev. Mod. Phys. 61 (1989) 689.
- [10] J.Kübler and V. Eyert, (K.H.J.Buschow VCH Verlagsgesellschaft), Weinheim,1992)
- [11] P.A.M. Dirac. Proc. Cambridge Philos. Soc. 26 (1930) 376.
- [12] Perdew J. P. and Wang Y., Phys. Rev. B. 45 (1992) 13244.
- [13] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B. 43 (1992) 6671.
- [14] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B. 33 (1986) 8800.
- [16] J. P. Perdew in ‘Electronic Structure of Solids’, Academie Verlag, Berlin, (1991) 11.
- [17] F. Tran and P. Blaha , Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [18] D. Singh, Planes waves, pseudopotentials and the LAPW method (1994).
- [19] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna(1997).

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Introduction

Au cours de ce chapitre, nous présentons et discutons les résultats de calculs des propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité des composés Mg_2X ($X = C, Si, Ge, Sn$), les propriétés électroniques telle que la structure de bandes et les propriétés élastiques et mécaniques telles que les constantes élastiques et les modules mécaniques. Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) implantée dans le code WIEN2K dans le cadre des approximations PBE-GGA et TB-mBJ.

III.2 Détails de calculs

Dans ce travail, les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [1] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2] implantée dans le code WIEN2K [3]. Le potentiel d'échange et de corrélation a été décrit par l'approximation du gradient généralisé (PBE - GGA) paramétrée par Perdew- Burke-Ernzerhof [4]. La base de la fonction d'onde utilisée est composée de fonctions radiales et d'ondes planes. Dans la méthode FP-LAPW la maille est divisée en deux régions, les sphères atomiques (nommées Muffin-tin sphères) de rayon R_{MT} centrées sur les noyaux qui sont remplacés par une fonction radiale et la région interstitielle située entre les sphères, décrites par des ondes planes. A l'intérieur des sphères les harmoniques sphériques sont développées avec un moment angulaire de coupure $L_{max}=10$. L'énergie de coupure des ondes planes de la région interstitielle est choisie de sorte que $R_{MT}K_{max}=7$ (R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère MT, K_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres). La valeur maximale du vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges a été limitée à $G_{max}=12 \text{ Ryd}^{1/2}$. La relaxation interne des structures a été calculée pendant l'optimisation du volume en minimisant les forces de Hellman-Feynman jusqu'à ce que leurs valeurs deviennent inférieures à $1 \text{ mRy} / \text{a.u.}$ et l'énergie séparant les états de valence et ceux du cœur à -6 Ry . Le processus des calculs itératifs se répète jusqu'à ce que la convergence de l'énergie totale soit stable à moins de $\Delta E=10^{-5} \text{ Ryd}$.

Afin de déterminer la structure de bandes électroniques d'un tel matériau, un calcul de l'énergie à un point (single-point energy calculation) est d'abord effectué pour déterminer la densité self-consistante de l'état fondamental. Le nombre de points « k » optés dans la première zone de Brillouin est égale à 1000, qui correspondent à 47 points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin. Ceci fixe la forme de l'Hamiltonien de Kohn- Sham, qui est

résolu pour donner les valeurs propres de Kohn-Sham correspondantes. Les valeurs propres obtenues par la résolution des équations de Kohn-Sham permettent de générer des diagrammes de structure de bandes d'énergie et de la densité d'états électroniques.

III.3 Propriétés structurales:

La plus importante étape dans notre travail est l'optimisations des paramètres structuraux, c.-à-d. trouver le paramètre du réseau à l'équilibre a et le module de compressibilité B des composés Mg_2X ($X = C, Si, Ge, Sn$). Les composés Mg_2X cristallisent dans la structure cubique à face centrés et adoptent le groupe d'espace $Fm-3m$ [5-10] dans la notation internationale d'Herman-Mauguinou N° 225 dans les tableaux internationaux de la cristallographie [13]. Notons que la lettre F symbolise une structure cubique à face centré, la lettre m signifie une invariance par une symétrie selon un plan (miroir), donc équivalente à une inversion d'ordre 2, la structure Mg_2X possède une inversion d'ordre 3 autour de la diagonale (plan $\{110\}$).

La maille primitive contient 4 unités formulaire. Les positions des atomes Mg est $8c$ $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ et les X occupent les positions $4a$ $(0, 0, 0)$. La structure Mg_2X ($X = C, Si, Ge, Sn$) est représentée schématiquement sur la figure (III-1).

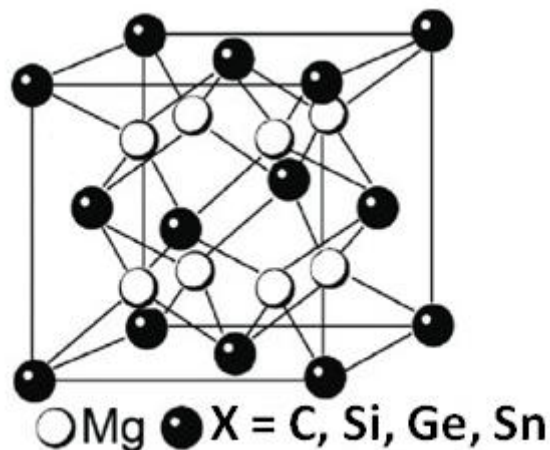


Figure (III-1): La structure cristallographique des composés Mg_2X ($X = C, Si, Ge, Sn$)

Avant de commencer le calcul il faut assuré qu'il n'y a pas le chevauchement entre les zones de cœur et la région interstitielle, autrement dit il faut vérifier que cette condition est satisfaite:

$$R_{MT}(Mg)+R_{MT}(X) < \text{N-N distance}$$

avec : R_{MT} Le rayon de la sphère Muffin-Tin.

N-N distance : la distance entre le plus proche voisin.

X: C, Si, Ge, Sn

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du volume(V)de la maille primitive (compression et dilatation). C'est la raison pour laquelle nous avons effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du volume prises au voisinage du volume expérimental:

$$V_x = V_{exp} + x\%V_{exp} \Rightarrow a_x^3 = a_{exp}^3 + \frac{x}{100} a_{exp}^3$$

$$\Rightarrow a_x = a_{exp} \sqrt[3]{1 + \frac{x}{100}}$$

Les valeurs $E(V)$ sont ensuite ajustées à une équation d'état semi-empirique. Dans ce travail, l'ajustement a été réalisé en utilisant l'équation de Murnaghan [12] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0)$$

E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume d'équilibre, B et B' sont le module de compressibilité (ou module de rigidité) et sa dérivée par rapport à la pression. B caractérise la résistance du système à une compression hydrostatique et est défini par l'équation :

$$B = -V \frac{dP}{dV} = V \frac{d^2E}{dV^2}$$

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$. Les courbes donnant la variation de l'énergie totale en fonction du volume dans la structure

cubique à faces centrées des composés Mg_2X (C, Si, Ge, Sn) selon l'approximation PBE-GGA sont présentées dans la figure (III-2)

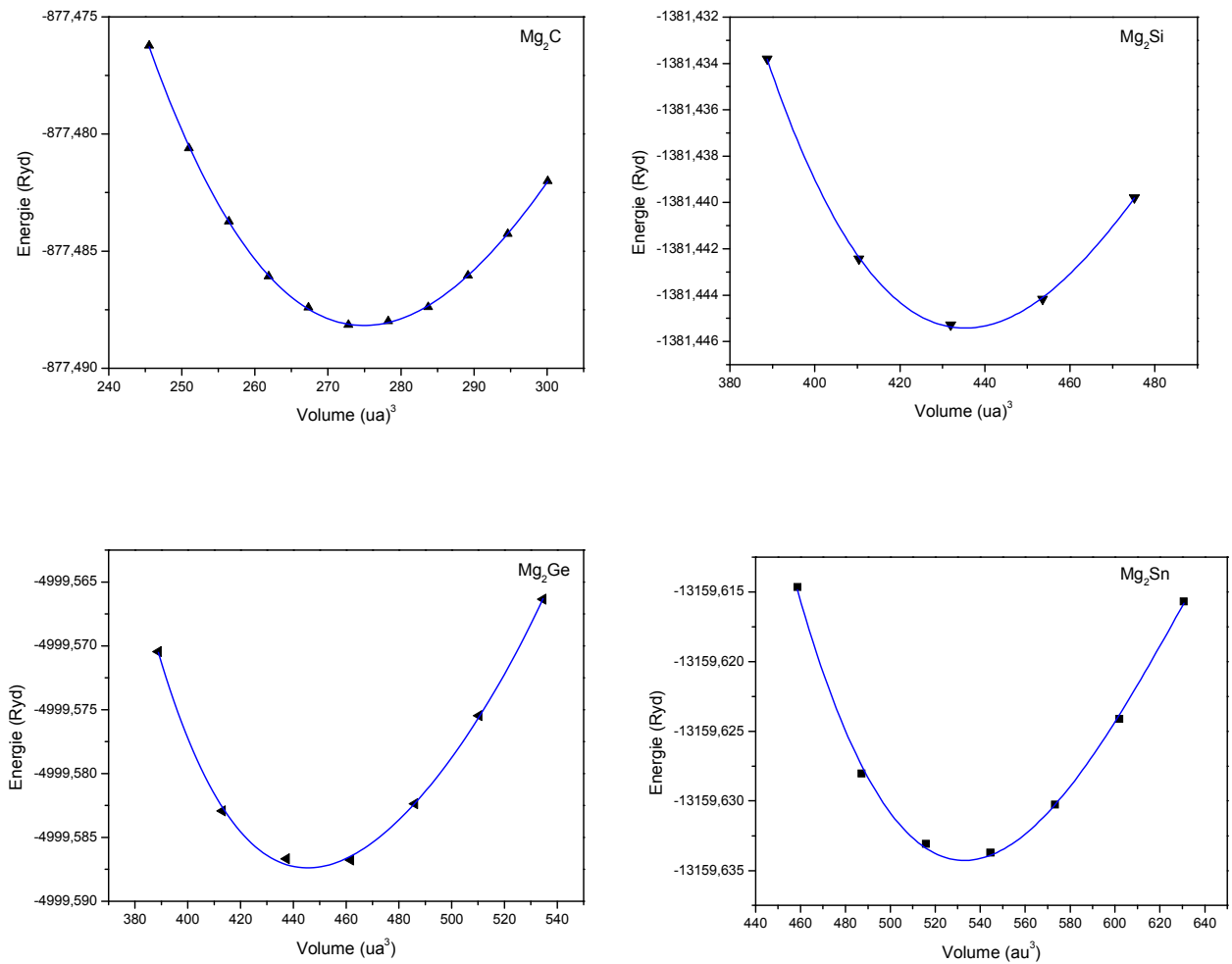


Figure (III-2): Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés Mg_2X ($X= C, Si, Ge, Sn$)

Les paramètres structuraux calculés (a), le module de compressibilité (B) sa dérivée en pression (B') et R_{MT} pour les composés Mg_2X ($X=C, Si, Ge, Sn$) comparés avec d'autres calculs théoriques et données expérimentales sont rassemblés dans le tableau (III-1)

Composés	Paramètre	Ce travail	Résultat exp.	Autres cal.	R _{MT} (ua)	N-N distance
Mg ₂ C	a (Å)	5.4624	5.448 ^a	5.448 ^a 5.466 ^a	Mg: 2.19 C:1.98	4.60187
	B (GPa)	91.2231		87 ^a 87.9 ^a		
	B'	4.0546		5.1 ^a 4.02 ^a		
Mg ₂ Si	a (Å)	6.3670	6.353 ^b	6.350 ^d	Mg:2.25 Si:2.5	5.36378
	B (GPa)	53.8201				
	B'	5.0001				
Mg ₂ Ge	a (Å)	6.4201	6.398 ^c	6.353 ^e 6.318 ^g	Mg:2.5 Ge:2.4	5.01693
	B (GPa)	50.3435		52.57 ^e 55.10 ^g		
	B'	5.1665		3.97 ^e		
Mg ₂ Sn	a (Å)	6.8073	6.760 ^c	6.694 ^e 6.52 ^f	Mg:2.5 Sn:2.47	5.30079
	B (GPa)	41.1140		44.74 ^e 47.4 ^f		
	B'	5.1134		3.97 ^e 4.098 ^f		

^aRef [5], ^bRef [6], ^cRef [7], ^dRef [8], ^eRef [9], ^f Ref [10], ^g Ref [11].

Tableau (III-1) : Paramètres structuraux à l'équilibre : paramètre du réseau (a), module de compressibilité (B) et R_{MT} des composés Mg₂X (X = C, Si, Ge, Sn).

A partir du tableau (III-1) nous pouvons constaté que la GGA légèrement surestime le paramètre du réseau comparativement à la valeur expérimental. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats obtenus souvent par les calculs à base de DFT; il est bien connu qu'en général la GGA surestime les paramètres structuraux, par contre la LDA les sous-estime. Les erreurs relatives entre les paramètres du réseau calculés et ceux obtenues expérimentalement sont de l'ordre de 0.26%, 0.22%, 0.35% et 0.70% pour Mg₂C, Mg₂Si, Mg₂Ge et Mg₂Sn respectivement. On peut noter aussi que le paramètre du réseau a augmente en allant de Mg₂C à Mg₂Sn. Ceci est essentiellement dû à la différence de taille entre les anions $R(C^{-4}) = 0.77\text{Å}$, $R(Si^{-4}) = 1.11\text{Å}$, $R(Ge^{-4}) = 1.22\text{Å}$ et $R(Sn^{-4}) = 1.41\text{Å}$. Par contre le

module de compressibilité B diminue en allant de Mg_2C à Mg_2Sn . c'est-à-dire dans le sens inverse du variation de la valeur du paramètre du réseau a , ce qui est en bon accord avec la relation connue entre le module de compressibilité et le volume $B \propto V^{-1}$.

III.4 Propriétés électroniques:

Dans un solide, les niveaux d'énergie permis sont confinés dans une bande dont la largeur dépend du cristal et du recouvrement des orbitales atomiques. C.-à-d., à partir la structure de bandes d'un solide on peut distinguer les bandes d'énergie permises et les bandes d'énergie interdites. Les bandes d'énergie se remplissent selon la loi statistique de Fermi, à 0 K, les électrons occupent tous les niveaux d'énergie inférieure à l'énergie de Fermi (bande de valence). La bande de conduction est inoccupée et est séparée de celle précédente par une bande d'énergie interdite de largeur E_g . Selon la répartition des bande de valence et de conduction, on peut expliquer schématiquement les différences de comportement électrique entre un isolant, un semi-conducteur et un conducteur.

En physique des semi-conducteurs, il existe deux type de la bande interdite(dit gap), une bande interdite directe et une bande interdite indirecte (Figure III-3). Un semi-conducteur a un gap direct lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction correspondent au même vecteur d'onde k (le vecteur k est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin). Un semi-conducteur est à un gap indirect si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde k . La distinction entre les semi-conducteur à gap direct et indirect est très important notamment dans les processus radiatif (d'absorption ou d'émission).

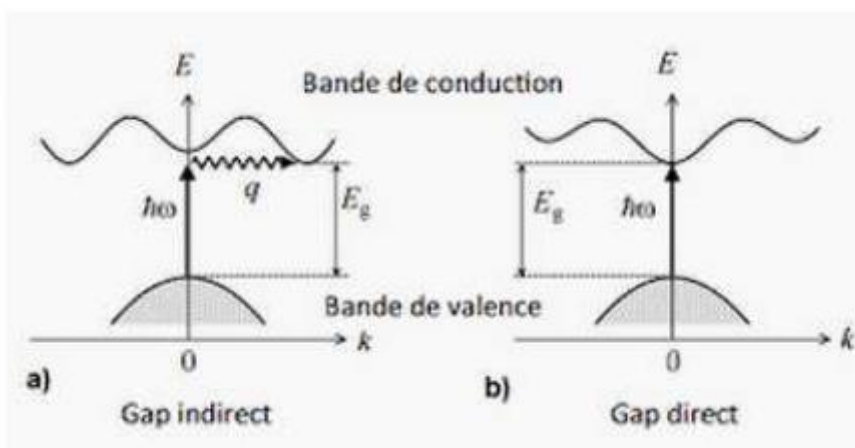


Figure (III-3): Structure de bande d'énergie d'un semi-conducteur a) gap indirect
b) gap direct

Nous étudions dans cette partie les propriétés électroniques des composés binaires Mg_2X ($X = C, Si, Ge, Sn$). Cette étude est focalisée sur le calcul des structures de bande et les densités d'états afin de déterminer les gaps énergétiques des matériaux étudiés et comprendre le caractère des liaisons atomiques dans ces composés.

III.4.1- Structure de bande:

Dans notre étude, nous calculons les bandes d'énergies des composés binaires Mg_2X ($X = C, Si, Ge, Sn$) le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, en utilisant les deux approximations PBE-GGA et mBJ-GGA (mBJ: modified Becke-Johnson). Les paramètres du réseau utilisés dans ces calculs sont ceux optimisés par le calcul auto-cohérent réalisé précédemment.

Les structures de bande sont calculées le long des directions de haute symétrie W, L, Γ , X, W et K dans la zone de Brillouin et sont illustrées sur la figure (III-4)

Les composés Mg_2X ($X = C, Si, Ge, Sn$) ont un comportement semi-conducteur, Ils possèdent un gap indirect ($\Gamma \rightarrow X$), le maximum de la bande de valence se situe au point Γ et le minimum de la bande de conduction se situe au point X.

Les résultats numériques des gaps énergétiques obtenus pour ces composés sont rassemblés dans le tableau (III-2), ils sont comparés à d'autres travaux expérimentaux et théoriques publiés. Il est clair d'après ce tableau, que les gaps calculés par l'approximation PBE-GGA sont sous-estimés comparativement à ceux déterminés expérimentalement, ceci est un comportement bien connu de la PBE-GGA.

L'approximation mBJ-GGA a été introduite dans nos calculs en plus de la PBE-GGA dans le but d'améliorer les valeurs des gaps énergétiques, sachant que l'approximation mBJ donne des valeurs comparables à celles de l'expérimental. En appliquant l'approximation mBJ, nous constatons clairement que les valeurs des gaps sont améliorées et qui se rapprochent des valeurs expérimentales. Donc l'approximation mBJ a résolu le problème lié aux gaps calculés. Les structures de bandes calculées par les différentes approximations (mBJ et GGA) ont la même allure, ce qui montre que l'approximation mBJ n'affecte pas la nature des bandes, elle a une influence sur les valeurs des gaps énergétiques.

Composés	E_g(eV) PBE-GGA	E_g (eV) approximation mBJ	E_gexp. (eV)	Autres cal. (eV)
Mg₂C	0.74	1.49309	-	
Mg₂Si	0.26696	0.59850	0.77 ^a	
Mg₂Ge	0.22645	0.66215	0.74 ^a	0.61 ^b
Mg₂Sn	0	0.14315	0.35 ^a	

^a Ref [14] ^b Ref [15]

Tableau (III-2) : Gaps énergétiques calculés pour les composés Mg₂X (X= C, Si, Ge, Sn) en utilisant PBE-GGA, mBJ

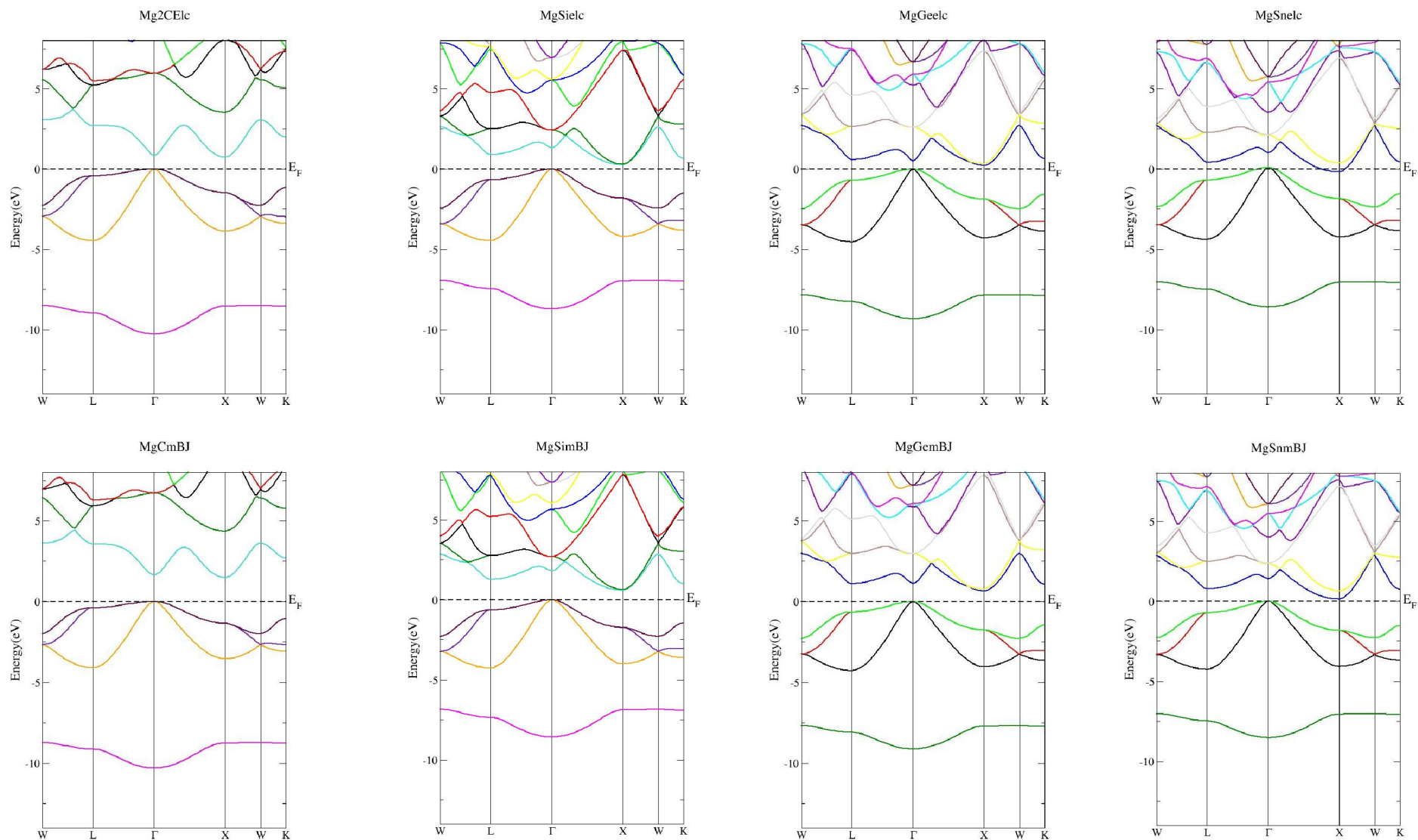


Figure (III-4): Structures de bandes des les composés Mg_2X ($X= C, Si, Ge, Sn$) calculées par PBE-GGA et mBJ.

III.4.2- Densité d'états:

La densité d'état électronique DOS (Density Of State) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes qui renseignent sur le comportement et le caractère électronique du système. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes constitutifs. Les densités d'états partielles sont déduites à partir de la densité d'états totale, projetées sur les orbitales atomiques de chaque composé (les états s, p, d). Notons ici que les configurations électroniques des éléments chimiques étudiés est:

Mg: $[\text{Ne}]3s^2$ C: $[\text{He}]2s^22p^2$ Si: $[\text{Ne}]3s^23p^2$ Ge: $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^2$ Ge: $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$

Nous présentons les résultats en se limitant à l'approximation PBE-GGA. Les densités d'états totales et partielles projetées, pour toutes les composés Mg_2X (X= C, Si, Ge, Sn) sont illustrées sur la figure (III-5)

On remarque que la bande de valence des composés Mg_2X (X= C, Si, Ge, Sn) est composée de deux Zones:

- Loin du niveau de Fermi, cette région est formée par l'hybridation des électrons des orbitales s des atomes Mg et X (X= C, Si, Ge, Sn).
- Près du niveau de Fermi, Les Liaisons chimiques sont dues principalement à une hybridation entre les électrons s de Mg et les orbitales p de X (X= C, Si, Ge, Sn).

La bande de conduction est composée d'un mélange d'orbitales s, p et d des les atomes constitutifs de composé Mg_2X (X= C, Si, Ge, Sn).

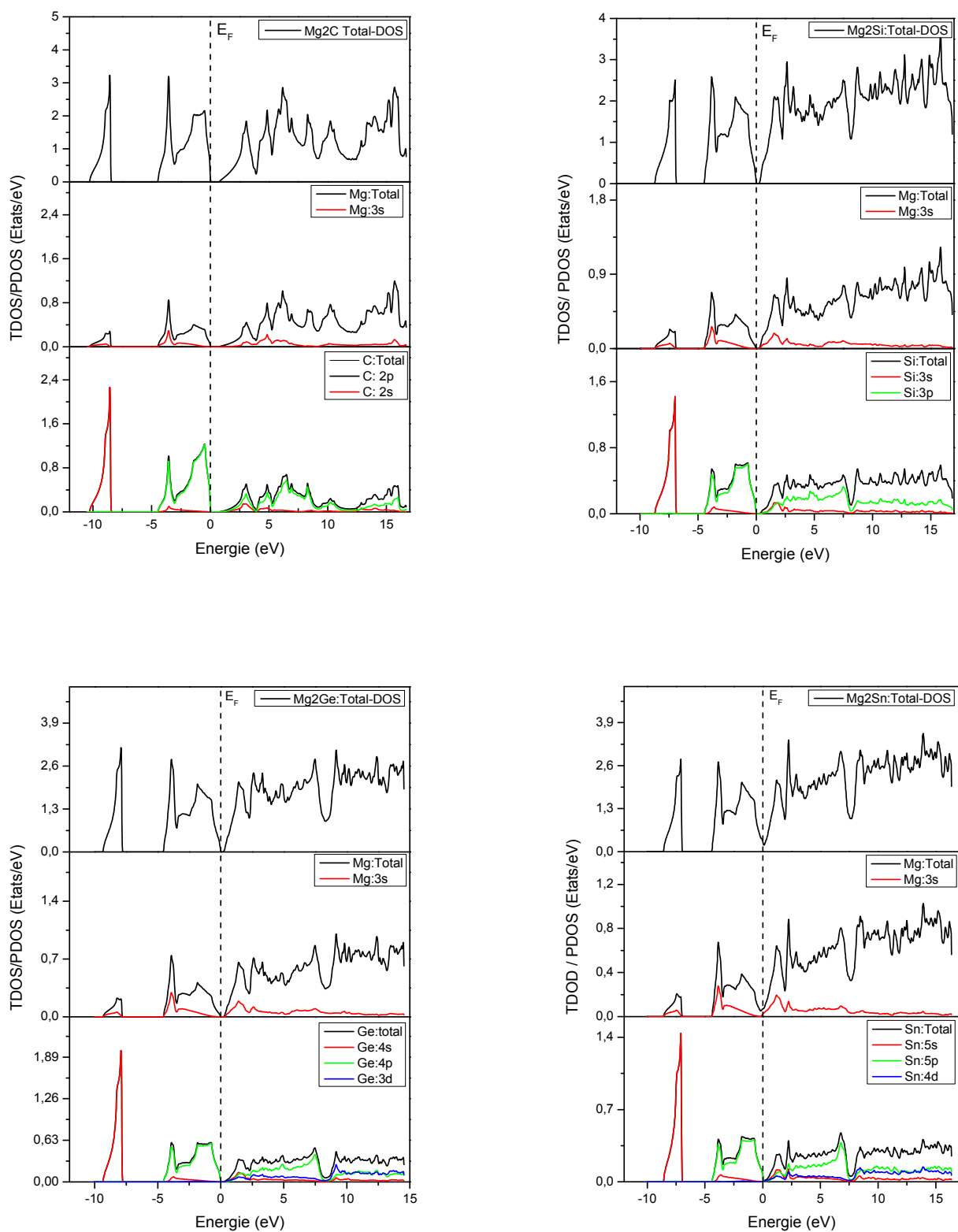


Figure (III-5) : Densités d'états totales et partielles calculées pour Mg₂C, Mg₂Si, Mg₂Ge et Mg₂Sn.

III.5 Propriétés élastiques:

Les propriétés élastiques des solides sont liées à plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide, telles que l'équation d'état (EOS), la chaleur spécifique, la dilatation thermique, la température de Debye, le point de fusion. A partir des constantes élastiques, on peut obtenir des informations sur les caractéristiques des liaisons entre les plans atomiques adjacents, et sur le caractère anisotrope de la liaison et de la stabilité structurale.

III.5.1. Déformation:

La déformation est une modification du volume, ou de la forme d'un solide sous l'action des forces extérieures sans que sa masse change. On distingue deux formes de déformation:

III.5.1.a. Déformation élastique:

Déformation réversible du matériau. Quand les forces sont appliquées sur l'objet, celui-ci change de forme, mais retrouve sa forme initiale quand les forces extérieures sont retirées comme le caoutchouc.

III.5.1.b. Déformation plastique:

Déformation irréversible du matériau. Quand les forces appliquées sur l'objet dépassent une certaine limite, celui-ci change de forme, mais ne retrouve pas sa forme initiale quand les forces extérieures sont retirées.

III.5.2 . Elasticité, loi de Hooke des solides isotropes:

Les propriétés élastiques d'un matériau sont décrites par une relation constitutive liant les déformations et les contraintes. Une approximation très largement utilisée est celle de la réponse linéaire introduite par Hooke (1678) valable dans la limite des faibles déformations, et pour les matériaux isotropes (Un matériau est dit isotrope si ces propriétés mécaniques ne dépendent pas de la direction choisie), cette approximation suppose la proportionnalité entre contrainte et déformation. La courbe de déformation d'un solide isotrope traduit la relation entre les contraintes mécaniques (σ) et les déformations (ϵ), sa forme typique pour la traction uniaxiale d'une éprouvette cylindrique est montrée dans la figure(III-6)

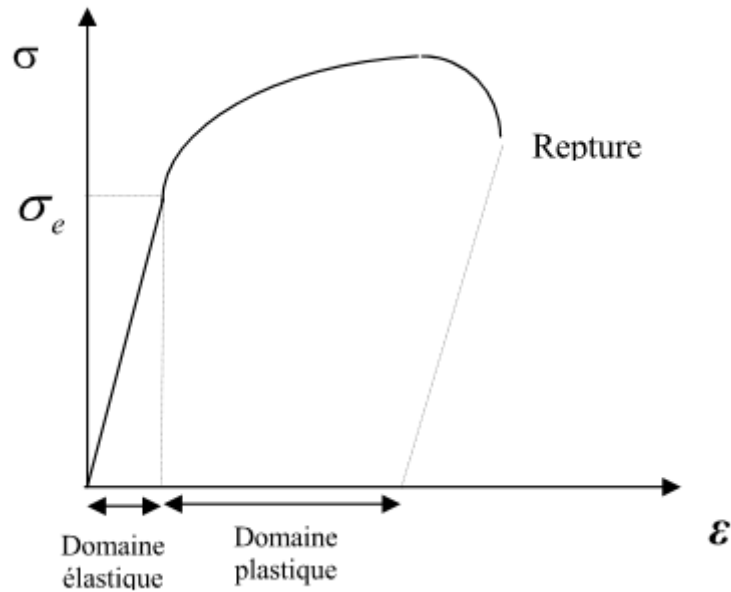


Figure (III-6): Courbe de d'essai de traction.

-Domaine $\sigma < \sigma_e$: domaine élastique, relation linéaire entre σ et ϵ .

-Domaine $\sigma > \sigma_e$: domaine plastique, relation non linéaire entre σ et ϵ .

Dans le domaine élastique, on a la relation suivante: $\epsilon = S \sigma$

tel que: ϵ est la déformation, σ est la contrainte et S étant une constante, appelée coefficient d'élasticité.

Pour la traction uniaxiale (suivant ox) d'une éprouvette cylindrique (solide isotrope), on observe l'allongement sur l'axe x et la compression dans les directions transversales. La déformation sur l'axe ox est caractérisée par le module de Young E qui mesure la résistance du solide au changement de sa longueur.

$$E = \frac{\sigma x}{\epsilon x} = \frac{\sigma}{(l - l_0)/l_0}$$

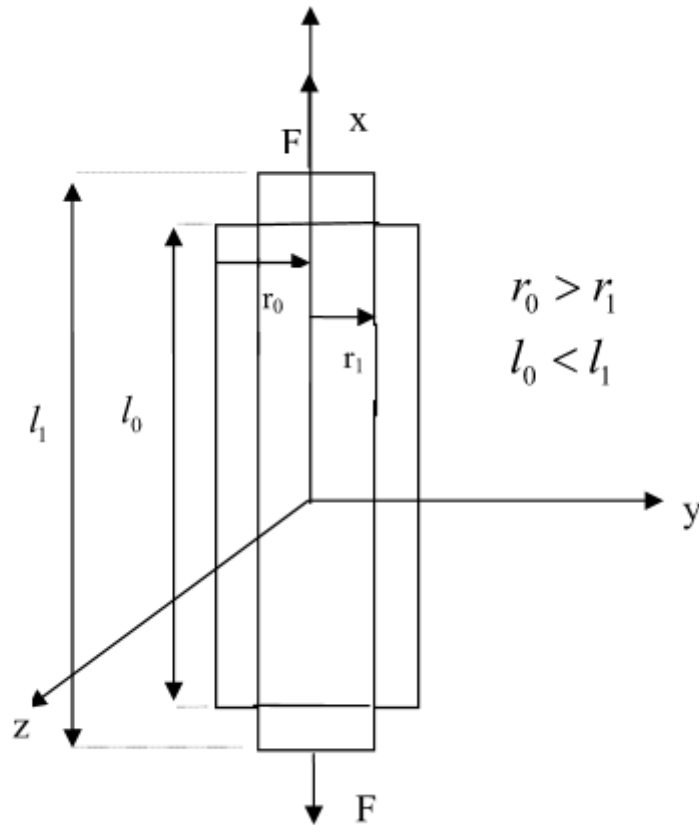


Figure (III-7) : La traction uniaxiale (suivant x) d'une éprouvette cylindrique.

La déformation transversale est caractérisée par le coefficient de Poisson ν . Ce coefficient permet de caractériser la traction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.

On définit le module de cisaillement G qui mesure la résistance au mouvement de glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ces derniers.

Dans le cas isotrope, le ν permet de relier directement le module de cisaillement G au module de Young E par la relation suivante:

$$G = \frac{E}{2(1 - \nu)}$$

Le module de compressibilité B mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrostatique.

$$B = -V \frac{dP}{dV} = V \frac{d^2 E}{dV^2}$$

Où P est la pression appliqué et V le volume du solide.

III.5.3. La loi de Hooke généralisée:

Nous avons vu qu'une contrainte homogène et une déformation homogène peuvent être représentées, en général, par un tenseur de rang 2, si l'on applique à un cristal une contrainte σ_{ij} , la déformation homogène ε_{ij} qui en résulte est telle que chaque composante est liée aux composantes de la contrainte par une relation linéaire. On obtient des relations de type :

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad \text{est la loi de Hooke}$$

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{k,l} S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad \text{est la loi de Hooke inverse}$$

Par exemple:

$$\sigma_{11} = C_{1111} \varepsilon_{11} + C_{1112} \varepsilon_{12} + C_{1113} \varepsilon_{13} + C_{1121} \varepsilon_{21} + C_{1122} \varepsilon_{22} + C_{1123} \varepsilon_{23} + C_{1131} \varepsilon_{31} + \dots$$

C_{ijkl} (i, j, k et l variant de 1 à 3) sont les composantes du tenseur de rigidité. Il existe huit équations semblables pour les huit composantes de σ_{ij} , donc il y a 81 coefficients C_{ijkl} et S_{ijkl} . Les valeurs des composantes du champ des contraintes et celles de la déformation étant symétriques par rapport aux deux indices ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ et $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$), on trouve que les 81 coefficients C (ou S) ne prennent en réalité que 36 valeurs distinctes. En outre, l'application du premier principe de la thermodynamique à l'expression de l'énergie stockée les ramène à 21 coefficients de valeur indépendantes. Les composantes C_{ijkl} et S_{ijkl} deviennent C_{ij} et S_{ij} par la transformation des indices suivants (notation de Voigt):

Tenseur (ij, kl)	11	22	33	23	32	13	31	12	21
Matrice (I, J)	1	2	3	4	4	5	5	6	6

Ainsi le tenseur des contraintes $[\sigma]$ devient un vecteur σ_i tel que:

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \Rightarrow (\sigma) = \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix}$$

Et le tenseur des déformations devient:

$$[\varepsilon] = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \Rightarrow (\varepsilon) = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix}$$

Pour les coefficients C_{ijkl} , on contracte les deux premiers indices et les deux derniers indices suivant la même correspondance que le tenseur des contraintes σ :

$$C_{1122} \rightarrow C_{12} = C_{21}$$

$$C_{1323} \rightarrow C_{54} = C_{45}$$

Pour les coefficients S_{ijkl} , on contracte encore les indices deux à deux mais en plus on pose:

$$S_{ijkl} = S_{mn} \quad \text{Si } m \text{ et } n = 1, 2 \text{ ou } 3$$

$$S_{ijkl} = \frac{1}{2} S_{mn} \quad \text{Si } m \text{ ou } n = 1, 2 \text{ ou } 3$$

$$S_{ijkl} = \frac{1}{4} S_{mn} \quad \text{Si } m \text{ et } n = 4, 5 \text{ ou } 6$$

Avec ces conventions, on a toujours des relations de la forme:

$$\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j \quad (i, j = 1, 2, 3, \dots, 6)$$

$$\varepsilon_i = S_{ij} \sigma_j \quad (i, j = 1, 2, 3, \dots, 6)$$

On obtient pour les C_{ij} :

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

Pour les S_{ij} :

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

III.5.4. Influence des symétries:

Les éléments de symétrie du cristal réduisent encore le nombre des variables indépendantes C_{ij} et S_{ij} . Pour les cristaux de symétrie cubique, le tenseur des constantes élastiques se simplifie par symétrie. Donc, on ne trouve que trois valeurs distinctes C_{11} , C_{12} et C_{44} et S_{11} , S_{12} et S_{44} .

$$(S_{ij}) = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{pmatrix}$$

$$(C_{ij}) = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix}$$

III.5.5. Méthode de calcul:

Nos calculs des constantes élastiques à partir de l'énergie totale repose sur la méthode développée par M. Mehl [29].

Pour calculer la différence $C_{11} - C_{12}$, on applique un tenseur de contrainte orthorhombique à volume conservé de la forme suivante:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{1 - \delta^2} \end{pmatrix}$$

Où δ est la contrainte appliquée.

L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale:

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V\delta^2 + O[\delta^4]$$

Avec $E(0)$ est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte), V est le volume de la cellule unitaire.

Par ailleurs, pour un cristal cubique, le module de compressibilité est lié aux constantes C_{ij} suivant l'équation:

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}$$

Pour le coefficient C_{44} , on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé donné par l'expression suivant:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{4 - \delta^2} \end{pmatrix}$$

La forme finale de ce tenseur diagonale est donnée par:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{4 - \delta^2} \end{pmatrix}$$

L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale:

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2} C_{44} V \delta^2 + O[\delta^4]$$

De cette manière on peut déterminer facilement les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44}

III.5.6. Propriétés élastique des composés

Mg₂X (X = C, Si, Ge, Sn):

Nous avons déjà mentionnés que la structure cubique de Mg₂X (X = C, Si, Ge, Sn) est caractérisée par trois constantes élastiques indépendantes $C_{11}=C_{22}=C_{33}$, $C_{12}=C_{23}=C_{31}$, $C_{44}=C_{55}=C_{66}$. Pour une structure cubique élastiquement stable, les trois constantes élastiques doivent satisfaire aux critères de stabilité mécanique de Born [23]:

$$C_{11} - C_{12} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad B > 0$$

Le tableau(III-3) regroupe les valeurs des constantes élastiques calculées pour les composés Mg₂X (X = C, Si, Ge, Sn). De nos constantes élastiques calculées, nous pouvons conclure que la structure cubique de nos composés est mécaniquement stable.

Les constantes diagonales C_{ii} avec $i \leq 3$ peuvent être désignés comme les constantes élastiques longitudinales, C_{ij} avec $i \geq 4$ peut être appelé les constantes élastiques de cisaillement. C_{ij}

avec $i \neq j < 3$ sont désignés comme étant les constantes hors diagonale, et enfin, C_{ij} avec $i \leq 3$ et $j > 3$, qui mesurent la déformation de cisaillement produite par une contrainte longitudinale, peuvent être appelés les constantes élastiques mixtes [24].

On remarque que $C_{11} > C_{44}$ pour tous les composés Mg_2X , signifiant qu'ils sont plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement. Le composé Mg_2C présente les plus grandes valeurs de C_{11} et C_{44} , ceci indique que Mg_2C est plus rigide parmi les composés étudiés mais il est caractérisé par la plus faible valeur C_{12} .

À partir des résultats des constantes élastiques (C_{ij}), le module de compressibilité (B), le module de Young (E), le module de cisaillement (G) et le coefficient de Poisson (ν) ont été déterminés en utilisant l'approximation de Voigt – Reuss – Hill [25-27].

La méthode de Voigt suppose que les déformations sont uniformes dans un agrégat et que les contraintes sont discontinues. Cependant, la méthode de Reuss suppose que les contraintes sont considérées comme continues et les contraintes discontinues. En conséquence, les forces entre les grains ne seront pas en équilibre. Ensuite, Hill a recommandé qu'une estimation pratique des modules polycristallins (G et B) puisse être bien décrite par un moyen arithmétique des deux approximations (Voigt et Reuss).

Selon l'approximation Voigt – Reuss – Hill, le module de cisaillement dans le système cubique est donné par:

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})}$$

$$G = G_H = \frac{G_V + G_R}{2}$$

Cependant, le module de compressibilité B est le même dans les deux approximations (de Voigt et de Reuss) dans le système cubique et il est donné par:

$$B = B_H = B_R = B_V = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}$$

Le module de Young (E) et le coefficient de Poisson (ν) peuvent être calculés à l'aide du module de cisaillement de Hill (G) et du module de compressibilité (B), et ils sont donnés par:

$$E = \frac{9BG}{3B + G}$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}$$

Nos résultats concernant les modules élastiques des composés Mg_2X ($X = C, Si, Ge, Sn$) sont énumérés dans le tableau III-3. D'après ces résultats, on voit clairement que B obtenu dans ce calcul est de même ordre de grandeur que B trouvé lors de l'optimisation de la structure, ceci prouve la validité de nos calculs. nous remarquons aussi que nos valeurs des modules élastiques calculées (B, G, E, ν) sont proches des valeurs trouvées dans la littérature sauf pour G de Mg_2Si . Cette différence est due à la grande écart entre notre valeur de C_{44} et la même constante élastique trouvée par Liu Na-Na et al. [8]. Les modules élastiques Mg_2C sont plus grands que ceux de Mg_2Si, Mg_2Ge et Mg_2Sn , donc Mg_2C est plus résistant à la traction et au cisaillement que les autres composés étudiés. Les composés étudiés sont caractérisés par des valeurs du module de Young élevées suggèrent que nos matériaux sont relativement rigides. Nous pouvons calculer le rapport (B/G) pour mesurer la ductilité d'un matériau [28]. La valeur critique; 1.75; sépare les matériaux ductiles et les matériaux fragiles. Si $B/G > 1.75$ le matériau se comporte d'une manière ductile, sinon le matériau se comporte de manière fragile. Dans notre cas, les deux composés Mg_2C et Mg_2Ge sont des matériaux fragiles alors que Mg_2Si et Mg_2Sn sont des matériaux ductiles.

Enfin, le paramètre d'anisotropie élastique est calculé à partir des constantes élastiques par:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}$$

La valeur de A pour un cristal isotrope est égale à 1, donc tous les écarts par rapport à 1 indiquent une anisotropie qui est une mesure du degré de anisotropie élastique du cristal. Nos résultats (Voir tableau III-3) présentent $A \neq 1$ pour tous les composés qui présentent un comportement anisotrope des paramètres élastiques.

	Mg ₂ C		Mg ₂ Si		Mg ₂ Ge		Mg ₂ Sn	
	Ce travail	Autres cal.	Ce travail	Autres cal.	Ce travail	Autres cal.	Ce travail	Autres cal.
C ₁₁ (GPa)	241.8669	276.3 ^a	95.6505	118.82 ^b 121.2 ^d	93.8499	118.1 ^d	62.7957	81.10 ^b 79.4 ^c
C ₁₂ (GPa)	0.6103	-1.3 ^a	33.6605	22.27 ^b 23.7 ^d	22.2075	23.6 ^d	27.7589	20.16 ^b 22.2 ^c
C ₄₄ (GPa)	36.8759	44.2 ^a	11.4637	44.96 ^b 49.5 ^d	30.7502	48.0 ^d	24.0598	34.85 ^b 33.4 ^c
B(GPa)	81.029	91.2 ^a	54.323	54.45 ^b 56.2 ^d	46.088	55.1 ^d	39.437	43.73 ^b
G _V (GPa)	70.376	88.6 ^a	19.276		32.778		21.442	
G _R (GPa)	51.054	72.7 ^a	15.326		32.595		20.933	
G(GPa)	60.715	80.7 ^a	17.301	46.25 ^b 49.2 ^d	32.686	47.7 ^d	21.187	31.7 ^b
B/G	1.33	1.13 ^a	3.14		1.41		1.86	
E (GPa)	145.743	187 ^a	46.921	113.5 ^d	79.309	111.1 ^d	53.907	69.15 ^b
ν	0.200	0.158 ^a	0.356	0.161 ^d	0.213	0.164 ^d	0.272	0.24 ^b
A	1.79		0.37		0.86		1.37	

^a Ref [20], ^b Ref [8], ^c Ref [21], ^d Ref [22]

Tableau (III-3): Les constants élastiques C₁₁, C₁₂, C₄₄, le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le rapport B/G, le module de Young E, le coefficient de poisson ν et le paramètre d'anisotropie A pour Mg₂X (X = C, Si, Ge, Sn).

References:

- [1] O K. Andersen, Phys. Rev. B42 (1975) 3063.
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B136 (1964) 864.
W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) 1133.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria (2008).
- [4] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [5] Oleksandr O. Kurakevych, Timothy A. Strobel, Duck Young Kim, and George D. Cody, Angew. Chem. Int. Ed. 52(2013) 8930. DOI : 10.1002/anie.201303463.
- [6] Schulz T, Ruffel M and Pixius K., Powder Technology, 105 (1999) 149.
- [7] R. Janot, F. Cuevas, M. Latroche, A. Percheron, Intermetallics 14 (2006) 163.
- [8] Liu Na-Na, Song Ren-Bo, and Du Da-Wei, Chinese Physics B, 18(05) (2009) 1979.
- [9] Fei Yu , Jiu-Xun Sun , Tai-Hong Chen, Physica B 406 (2011) 1789.
- [10] J.L. Corkill, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 48 (1993) 17138.
- [11] J.I. Tani, H. Kido, Comput. Mater. Sci. 42 (2008) 531.
- [12] S. Hule and D. A. Keen, Phys. Rev. B50, 5868 (1994).
- [13] Sporken R., Xhonneux P., Caudano R., Delrue J., J. Vacuum Science and Technology A, Vacuum Surfaces and Films, 6(3) (1988) 1565.
- [14] Vladimir K. Zaitsev, Grigoriy N. Isachenko and Alexander T. Burkov, Chapter 11 from the book thermoelectrics for power generation- a look at trends in technology, 2016 DOI: 10.5772/65864
- [15] I. Yücel, J. Physics and Chemistry of solids 160(2022)110351. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2021.110351>
- [20] J. Jalilian, M. Naseri, Optik - Inter. J. for Light and Electron Optics, (2017), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.02.036>
- [21] ARUNSINGH, B. DAYAL, J. Phys. C: Solid St. Phys., 3 (1970) 2037.

- [22] Jun-ichi Tani, HiroyasuKido, Computational Materials Science, 42 (2008) 531.
- [23] M. Born, 'Proceedings of the Cambridge Philosophical Society: Mathematical and Physical Sciences', Volumes 1 à 50, Editor: Cambridge Philosophical Society, 36(1940) 160.
- [24] B. B . Karki, L. Stixrude, R. M. Wentzcovitch, Reviews of Geophysics, 39 (4) (2001)507
- [25] W. Voigt , Teubner, Leipzig, (1928).
- [26] A. Reuss, Z. Angew. Math. Mech. 9 (1929) 49.
- [27] R. Hill, Proc. Phys. Soc. London 65(1952) 350
- [28] S.F. Pugh, Phil. Mag. 45 (1954) 823.
- [29] M. Mehl. J. Phys. Rev. B. 47 (1933) 2493.

Conclusion générale

Conclusion générale

Après avoir réalisé ce mémoire, on va souligner l'intérêt et l'origine de notre travail par cette conclusion.

Cette étude a été réalisée par l'approximation (GGA) implémenté dans le code wien2k. Elle consiste une étude des propriétés structurales et électroniques (structures des bandes et les densités d'états) des matériaux Mg_2X ($X = C, Si, Ge, Sn$). Pour les propriétés structurales, les valeurs calculées des paramètres du réseau à l'équilibre, les modules de compressibilité et leurs premières dérivées sont trouvés en bon accord avec ceux calculés par l'expérimentale et d'autres travaux théoriques. Pour les propriétés électroniques, tous les composés possèdent un gap d'énergie indirect ($\Gamma \rightarrow X$), le maximum de la bande de valence se situent au point Γ et le minimum de la bande de conduction se situent au point X . Dans cette étude nous avons, aussi, déterminé les propriétés élastiques des composés où nous avons discuté la ductilité et la fragilité de ces matériaux.