

République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed El Bachir Elibrahimi – Bordj Bou Arreridj Faculté  
des Sciences et de la Technologie  
Département Sciences de la Matière

جامعة محمد البشير الإبراهيمي « برج بوعريريج »  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
قسم علوم المادة



# Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLOME DE : Master

**Filière : Physique**  
**Option : Physique des Matériaux**

## THÈME :

**Dépendance en pression des  
propriétés élastiques du  $\text{SiGe}_x\text{C}_{1-x}$**

**Préparé par : Boukhattala Islah**

Soutenu le : --/--/2020

**Devant le jury :**

<b>Président :</b> Latreche Abdelhakim	M.C.A	Université de BBA
<b>Rapporteur :</b> Lebga Noudjoud	M.C.B	Université de BBA
<b>Examineur :</b> Benchiheub Nadjet	M.C.B	Université de BBA

**Année Universitaire 2019-2020**



## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à:*

*A mon père allah yarahmou*

*A ma mère allah yahfadha*

*A mes frères et mes soeurs*

*A toute ma famille*

*A tout mes amis spécialement O. Deffaf, N. Benzouad, Y,*

*Saadaoui, A. Siassi et Z. Bounab.*

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

*I. BOUKHETTALA*



# *Remerciements*

Je remercie " **ALLAH** ", le tout puissant qui m'a donné le courage, la volonté, la santé et la patience afin de réaliser ce modeste travail.

Mes remerciements vont aussi au *Dr M<sup>em</sup> Noudjoud LEBGA* qui a dirigé ce mémoire, en étant toujours à l'écoute et disponible le long de la réalisation de ce travail.

Je remercie aussi *Dr. Mohamed Amine GHEBOULI* Maître de conférences à l'université Mohamed Boudiaf de M'sila pour ses aides.

Je remercie également *les enseignants et tous les étudiants du département de science de la matière*. Un grand merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce manuscrit.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude, et ma grande affection à tous *les membres de ma famille*.

Encore une foi, un énorme merci aux *amis*.

## **Résumé :**

Le travail de cette thèse a pour objectif l'étude des propriétés élastiques d'un alliage semi-conducteurs, cristallisant dans la phase zinc-blende, en utilisant le programme ABINIT, cette étude est basé sur la LDA (l'approximation de la densité locale) associée à la DFT (la théorie de la fonctionnelle de densité).

**Mots clés :** Ab\_initio, alliages, DFT, propriétés élastiques,  $\text{SiGe}_x\text{C}_{1-x}$ .

## **Abstract :**

The work of this thesis is to study the elastic properties of a semiconductor alloy, crystallizing in the zinc-blende phase, using the ABINIT program, this study is based on the LDA (the local density approximation) associated with DFT (the density functional theory).

**Keywords :** Ab\_initio, alloys, DFT, elastic properties,  $\text{SiGe}_x\text{C}_{1-x}$ .

## **الملخص :**

الهدف من موضوع هذه الأطروحة هو دراسة الخصائص المرنة لسبائك أشباه النواقل، التي تتبلور في طور خليط الزنك، باستخدام برنامج ABINIT، وتستند هذه الدراسة على تقريب الكثافة المحلية LDA و المرتبطة بنظرية الكثافة الدالية DFT.

**الكلمات المفتاحية :** Ab\_initio، السبائك، DFT، الخصائص المرنة،  $\text{SiGe}_x\text{C}_{1-x}$ .

# **Table des matières**

# Table des matières

---

## Table des matières

Sommaire .....	i
Liste des figures .....	iii
Liste des tableaux .....	iii

## Sommaire

### **Introduction générale**

Introduction générale.....	1
Bibliographie.....	2

### **Chapitre I : Les Approximation de l'Hamiltonien totale**

I.1. Problème à N corps.....	3
I.1.1. Introduction.....	3
I.1.2. Equation de Schrödinger .....	3
I.1.3. Hamiltonien total du cristal .....	4
I.2. Approximation de Born-Oppenheimer .....	5
I.2.1. Considérations sur les mouvements des noyaux et des électrons.....	6
I.2.2. Factorisation de la fonction d'onde .....	6
I.2.3. Hamiltonien électronique en unités atomiques .....	8
I.3. Approximation de Hartree (orbitale).....	8
I.4. Approximation de Hartree-Fock .....	10
Bibliographie du chapitre I.....	12

### **Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**

II.1. Introduction.....	13
II.2. Modèle de Thomas Fermi .....	13
II.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn (La DFT comme une théorie de plusieurs corps).....	15
-Théorème 1 .....	15
-Théorème 2 .....	15
II.4. L'idée de Kohn et Sham .....	16
II.4.1. Equations de Kohn et Sham .....	17
II.5. Approximation de la densité locale.....	19
II.6. Approximation du gradient généralise .....	20
II.7. Méthode du pseudo-potentiel.....	20
Bibliographie du chapitre II .....	22

# Table des matières

---

## Chapitre III : Propriétés élastiques

III.1. Introduction.....	23
III.2. Le tenseur des contraintes.....	23
III.3. Le tenseur de déformation.....	24
III.4. La loi de Hooke.....	24
III.5. Notation de Voigt.....	25
III.6. Constantes élastiques pour un cristal à symétrie cubique.....	26
III.6.1. Tenseur des constantes élastiques.....	26
III.6.2. Les constantes et les modules élastiques.....	26
Bibliographie du chapitre III.....	27

## Chapitre IV : Résultats et discussions

IV. 1. Méthode de calcul ab-initio.....	28
IV.2. Propriétés structurales.....	28
IV.3. Les constantes et les modules élastiques.....	30
IV.4. Les Critères de stabilité mécanique du cristal.....	31
Bibliographie du chapitre IV.....	34

## Conclusion générale

Conclusion générale.....	35
--------------------------	----

# Table des matières

---

## Liste des figures

<b>Figure I :</b> Structure cristallin de type diamant (Si, Ge, C, ...)	1
<b>Figure I.1 :</b> mouvement des noyaux et des électrons	6
<b>Figure II.1 :</b> Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel	21
<b>Figure III.1 :</b> les composantes du tenseur des contraintes	23
<b>Figure IV.1 :</b> La variation de constants élastiques en fonction de la pression pour l'alliage SiGe <sub>0.2</sub> C <sub>0.8</sub>	31
<b>Figure IV.2 :</b> La variation des critères de stabilité en fonction de la pression pour l'alliage SiGe <sub>0.2</sub> C <sub>0.8</sub>	33

## Liste des tableaux

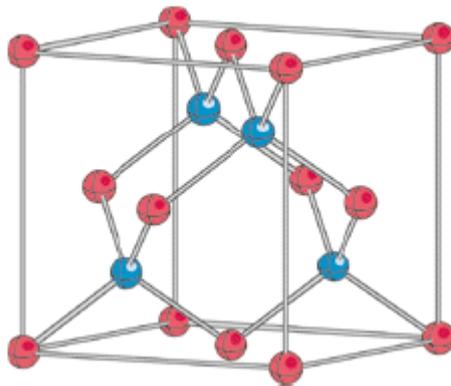
<b>Tableau IV.1 :</b> Le paramètre de maille pour le SiC, SiGe et SiGe <sub>0.2</sub> C <sub>0.8</sub>	29
<b>Tableau IV.2 :</b> Valeurs calculées des constantes élastiques C <sub>11</sub> , C <sub>12</sub> , C <sub>44</sub> , et la pression en (GPa) pour l'alliage SiGe <sub>0.2</sub> C <sub>0.8</sub>	30

# **Introduction générale**

## Introduction générale

La physique des matériaux joue un rôle important dans les applications technologiques actuelles, et ce rôle s'est développé dans de nombreux domaines. En particulier les matériaux semi-conducteurs, qui sont devenus l'un des matériaux technologiques les plus importants, en raison de leurs caractéristiques qui font la base de l'industrie électronique et optoélectronique.

Le silicium et le germanium sont les matériaux semi-conducteurs les plus connus, ils sont totalement miscibles. Ils peuvent former des alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  (ou en abrégé SiGe) d'une grande gamme de compositions. Comme le silicium, le germanium possède une structure cristalline de type diamant (**figure I**) et la similitude de structure et des propriétés chimiques de ces deux matériaux permet la formation d'un alliage binaire  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ .



**Figure I :** Structure cristalline de type diamant (Si, Ge, C, ...).

Dans la structure cristalline du SiGe, les atomes de silicium et de germanium sont répartis aléatoirement et de manière homogène en respectant la composition de l'alliage. En d'autres termes, il s'agit de la structure du silicium dans laquelle certains atomes de Si ont été échangés avec des atomes de Ge, ou inversement.

Une des difficultés intervenant lors de la croissance des couches SiGe est due au désaccord de maille entre le silicium et le germanium. En effet, l'atome de germanium possède un rayon atomique (rayon de Van der Waals) légèrement plus grand que celui de l'atome de silicium. Le paramètre de maille du germanium massif est donc plus élevé que celui du cristal de silicium massif [1]. L'ajout de carbone dans l'alliage binaire permet de diminuer la contrainte causée par la matrice SiGe/Si et de retarder la génération de dislocation d'adaptation. Le volume atomique du carbone est plus faible que celui de l'atome de silicium.

# Introduction générale

---

Le SiGe amène de nombreux avantages par rapport à la technologie tout silicium. Cependant l'addition d'une forte concentration de carbone dans des films SiGe est reconnue pour apporter plusieurs effets avantageux sur les performances des dispositifs.

A travers ce travail, nous cherchons à étudier propriétés structurales et élastiques des cristaux (SiC, SiGe, SiGe<sub>0.2</sub>C<sub>0.8</sub>). Cette étude utilise un calcul ab-initio basé sur la théorie DFT et l'approximation de la densité locale LDA.

Dans le premier chapitre on présente les outils théoriques utilisés pour effectuer cette étude. Nous commençons par décrire brièvement l'approximation de Born-Oppenheimer, la théorie de Hartree et celle de Hartree-Fock.

Dans le deuxième chapitre on présente les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (DFT : Density Functional Theory), et on va voir que le résultat le plus important de cette théorie est d'aboutir à une expression de l'énergie totale d'un système comme une fonctionnelle de la densité de charge électronique à l'état fondamental. Nous présentons, aussi la théorie du pseudo-potentiel.

Le troisième chapitre, présente un rappel de la théorie de l'élasticité : les tenseurs de contrainte, de déformation et la loi de Hooke.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons les résultats de nos calculs ab-initio des propriétés structurales et élastiques des composés étudiés (SiC, SiGe, SiGe<sub>0.2</sub>C<sub>0.8</sub>)

Finalement, nous terminons notre manuscrit par une conclusion générale de cette étude.

## Bibliographie

[1] Julien Bouvier, Thèse de doctorat <Etude des épitaxies sélectives des alliages SiGe(C) pour électrode de base des transistors bipolaires performants>, L'institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2010 ; N° d'ordre : 2010 – ISAL – 0085

# **Chapitre I : Les Approximation de l'Hamiltonien totale**

## I.1. Problème à N corps

### I.1.1. Introduction

La description quantique non relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation d'équation de Schrödinger (N-corps) qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue c-à-dire traitement de ce problème en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de cette équation. Mais, les électrons et les noyaux qui constituent le matériau interagissent fortement et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile.

### I.1.2. Equation de Schrödinger

La mécanique quantique postule la dualité onde-particule de la matière et définit une particule comme une onde. En 1926, le physicien autrichien Erwin Schrödinger (1887-1961) a proposé une équation pour déterminer la fonction d'onde d'un système [1].

Le principe de la mécanique quantique repose sur le fait que la fonction d'onde contient toutes les informations sur l'état dynamique du système qu'elle décrit. Cette théorie a été proposée par Schrödinger par analogie avec la théorie ondulatoire de la lumière dans laquelle le carré de l'amplitude d'une onde électromagnétique est interprété comme la densité de présence d'un photon dans une zone d'espace donnée. En effet en mécanique quantique, l'électron n'est pas considéré comme une particule ponctuelle à laquelle on associe une trajectoire, mais est décrit par une fonction d'onde [2].

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourds (noyaux). L'état stationnaire de ces particules est décrit par l'équation de Schrödinger [3] :

$$H\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (\text{I.1})$$

Dans cette formule générale, H est hamiltonien qui inclut tous les termes d'énergie, aussi bien ceux apportés par les noyaux (énergie cinétique et potentielle) que par les électrons.  $\psi$  est la fonction d'onde du système, qui est fonction des coordonnées des noyaux  $\mathbf{R}$  et des électrons  $\mathbf{r}$ . Cette fonction contient toutes les informations relatives au système. E est l'énergie totale du système.

Les valeurs propres de H sont des valeurs observables de cette énergie et les fonctions d'onde Correspondant sont les fonctions propres associées. Déterminer l'expression de la fonction d'onde, c'est donc avoir accès à toutes les propriétés importantes telles la géométrie, les spectres de vibration, les spectres électroniques aussi les charges atomiques et la symétrie électronique du système [2].

### I.1.3. Hamiltonien total du cristal

L'hamiltonien exact du cristal qui résulte de la présence des forces électrostatique d'interaction de répulsion ou d'attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) est écrit comme suit:

$$H = T_n + T_e + U_{nn} + U_{ee} + U_{ne} \quad (\text{I.2})$$

Il comprend toutes les formes d'énergie notamment :

➤ **L'énergie cinétique totale de noyaux :**

$$T_n = \sum_{\alpha=1}^{N_n} T_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{N_n} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M} \right) \quad (\text{I.3})$$

Avec :

$\hbar = h / 2\pi$  ;  $h$  : représente le constant de Planck.

$M$  : La masse du noyau  $\alpha$ .

$N_{\alpha}$  : est le nombre d'atomes dans le cristal.

➤ **L'énergie cinétique totale des électrons :**

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} T_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \quad (\text{I.4})$$

Avec :

$m$  : est la masse de l'électron.

$N_e$  : est le nombre d'électrons

➤ **L'énergie d'interaction des noyaux deux par deux :**

$$U_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} \quad (\text{I.5})$$

Avec :  $Z_\alpha$  et  $Z_\beta$  sont la charge des noyaux  $\alpha$  et  $\beta$ .

$R_\alpha, R_\beta$  : définissent les positions des noyaux ( $\alpha$ ) et ( $\beta$ ) respectivement.

$|R_\alpha - R_\beta|$  : est la distance entre le noyau  $\alpha$  et le noyau  $\beta$ .

➤ **L'énergie d'interaction des électrons deux par deux :**

$$U_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} \quad (\text{I.6})$$

$r_i, r_j$  : définissent les positions des électrons (i) et (j) respectivement.

$|r_i - r_j|$  : est la distance entre l'électron i et l'électron j.

➤ **L'énergie d'interaction noyaux-électron :**

$$U_{ne} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_n} U_{i\alpha} \quad (\text{I.7})$$

$|r_i - R_\alpha|$  : est la distance entre l'électron i et le noyau  $\alpha$ .

Alors l'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

$$(T_n + T_e + U_{nn} + U_{ee} + U_{ne})\psi(r_1, r_2 \dots \dots, R_1, R_2 \dots \dots) = E\psi(r_1, r_2 \dots \dots, R_1, R_2 \dots \dots) \quad (\text{I.8})$$

Cette équation contient  $3(Z+1) N_\alpha$  variables. Puisqu'on trouve dans  $1 \text{ cm}^3$  d'un solide cristallin près de  $5 \cdot 10^{22}$  atomes, en posant  $Z=14$  le nombre de variables sera égal à  $2 \cdot 10^{24} / \text{cm}^3$ . Il est plus qu'évident que l'on ne saurait obtenir une solution exacte à cette équation car il s'agit d'un problème à N corps qui n'est résolu qu'en moyennant un certain nombre d'approximation.

## I.2. Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation Schrödinger en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde. Cette

approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois moins de celle du proton). Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux.

### I.2.1. Considérations sur les mouvements des noyaux et des électrons

Le postulat physique sous-jacent à l'approximation de Born-Oppenheimer est que les noyaux sont plus lourds que les électrons, et se déplacent donc beaucoup plus lentement que les électrons.

Dans ces conditions, pour une position donnée de l'ensemble des noyaux, les électrons ajustent leurs positions immédiatement aux positions des noyaux avant que ceux-ci ne bougent à nouveau.

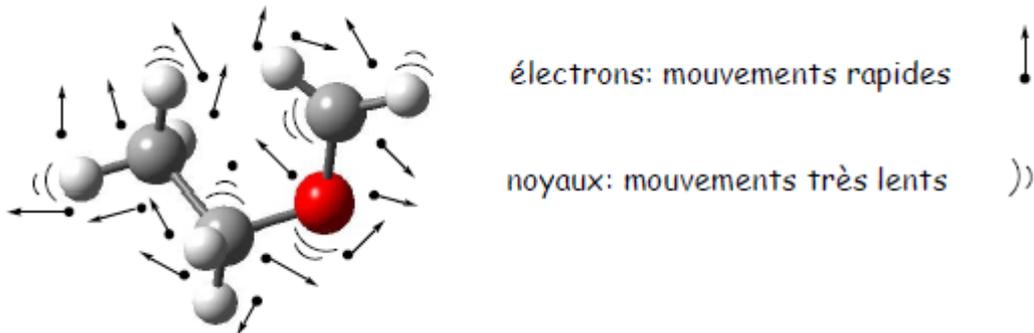


Figure I.1 : mouvement des noyaux et des électrons

### I.2.2. Factorisation de la fonction d'onde

Suivant l'hypothèse de Born-Oppenheimer, on factorise la fonction d'onde totale  $\Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M)$  du système constitué de N noyaux et M électrons sous la forme :

$$\Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M) = \Psi_n(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M; \vec{R}_N) \quad (\text{I.9})$$

Où la fonction d'onde est le produit d'une fonction d'onde qui ne dépend que des coordonnées des noyaux  $\Psi_n$  et d'une fonction d'onde qui dépend des coordonnées des électrons  $\Psi_e$  et paramétriquement des positions des noyaux.  $\vec{R} = \{ \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N \}$

L'équation de Schrödinger devient :

$$\hat{H} \Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M) = E \Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M) \quad (\text{I.10})$$

$$\hat{H} \Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) = E \Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \quad (\text{I.11})$$

$$\left[ \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} \right] \Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) = E \Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \quad (\text{I.12})$$

$$\left[ \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} \right] \Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) + \left[ \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \right] \Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) = \left\{ \left[ \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} \right] \Psi_n(\vec{R}) \right\} \Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) + \left\{ \left[ \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \right] \Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \right\} \Psi_n(\vec{R}) \quad (\text{I.13})$$

Dans cette équation, les ‘ $\{ \}$ ’ indiquent sur quelle fonction d'onde agissent les opérateurs. On écrit alors :

$$\left[ \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} \right] \Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) = \Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \left[ \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} \right] \Psi_n(\vec{R}) + \Psi_n(\vec{R}) \left[ \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \right] \Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) = E \Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \quad (\text{I.14})$$

On divise l'ensemble par  $\Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}; \vec{R})$

$$\Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \frac{\left[ \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} \right] \Psi_n(\vec{R})}{\Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}; \vec{R})} + \Psi_n(\vec{R}) \frac{\left[ \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \right] \Psi_e(\vec{r}; \vec{R})}{\Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}; \vec{R})} \approx \frac{E \Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}; \vec{R})}{\Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}; \vec{R})} = E \quad (\text{I.15})$$

$$\frac{\left[ \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} \right] \Psi_n(\vec{R})}{\Psi_n(\vec{R})} + \frac{\left[ \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \right] \Psi_e(\vec{r}; \vec{R})}{\Psi_e(\vec{r}; \vec{R})} \approx E \quad (\text{I.16})$$

$$\frac{\left[ \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \right] \Psi_e(\vec{r}; \vec{R})}{\Psi_e(\vec{r}; \vec{R})} \approx E - \frac{\left[ \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} \right] \Psi_n(\vec{R})}{\Psi_n(\vec{R})} \quad (\text{I.17})$$

La partie droite de cette égalité ne dépend pas explicitement des coordonnées électroniques  $\vec{r}$  mais uniquement des coordonnées des noyaux. Dans ces conditions, on note

$$E - \frac{\left[ \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} \right] \Psi_n(\vec{R})}{\Psi_n(\vec{R})} = E_e(\vec{R}) \quad (\text{I.18})$$

Soit

$$\frac{\left[ \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \right] \Psi_e(\vec{r}; \vec{R})}{\Psi_e(\vec{r}; \vec{R})} = E_e(\vec{R}) \quad (\text{I.19})$$

### I.2.3. Hamiltonien électronique en unités atomiques

L'opérateur Hamiltonien électronique est :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (\text{I.20})$$

$$\hat{H}_e = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{ij, \neq j=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.21})$$

Si l'on pose :  $\hbar = 1, m_e = 1, |e| = 1$

Cet opérateur prend une expression plus simple :

$$\hat{H}_e = -\sum_{i=1}^{Ne} \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \sum_{i=1}^{Ne} \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{ij, \neq j=1}^{Ne} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.22})$$

On parle d'unités atomiques : l'énergie est alors mesurée en Hartree (1 Hartree = 27.21 eV), les longueurs sont mesurées en Bohr (1 Bohr = 0.529177 Å).

L'approximation de Born-Oppenheimer ne suffit pas seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron, c'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree [4].

### I.3. Approximation de Hartree (orbitale)

La fonction d'onde électronique  $\Psi_e$  est une fonction des coordonnées de tous les électrons du système.

L'approximation orbitale, introduite par Hartree en 1928 consiste à découpler les électrons.

Les simplifications résultantes de l'approximation de Born-Oppenheimer que la fonction d'onde des électrons satisfait à l'équation :

$$\left[ \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \right] \Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M; \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M; \vec{R}) \quad (\text{I.23})$$

Cette dernière équation ne peut être résolue à moins de la réduire à l'équation concernant une seule particule ; il faut donc trouver un moyen qui permettrait de tenir compte des interactions entre les

électrons toute en substituant un système d'électrons indépendants à un système d'électrons en interaction.

Supposons que nous pouvons trouver un champ qui crée à l'emplacement de l'électron  $i$  un champ identique à celui par tous les autres électrons et désignons par  $\Omega_i$  l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ .Il est évidente que cette énergie ne dépend que des coordonnées de l'électron  $i$  considéré,  $\Omega_i = \Omega_i(r_i)$ .

L'énergie d'interaction de toutes ces paires d'électrons du cristal peut être mise sous la forme d'une somme des termes  $\Omega_i$ .

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \rightarrow \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i(r_i) \quad (\text{I.24})$$

L'énergie potentielle  $\Omega_i(r_i)$  d'un électron  $i$  dépend non seulement des mouvements de tous les autres électrons, mais indirectement de son propre mouvement. On peut déduire que ce champ non seulement détermine le mouvement de l'électron ( $i$ ) ; mais il est à son tour une fonction.

Admettant que la valeur de ce champ soit déjà déterminée, nous pourrons alors mettre Hamiltonien  $H_e$  sous la forme :

$$\hat{H}_e = \left[ \sum_{i=1}^{N_e} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} U_{ij} + \sum_{i=1}^{N_e} \left( \sum_{\alpha=1}^{N_n} U_{i\alpha} \right) \right] = \sum_{i=1}^{N_e} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i(r_i) + \sum_{i=1}^{N_e} \left( \sum_{\alpha=1}^{N_n} U_{i\alpha} \right) = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{H}_i \quad (\text{I.25})$$

Où :  $\hat{H}_i$  l'Hamiltonien correspondant à l'électron  $i$  :

$$\hat{H}_i = \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \Omega_i(r_i) + U_i(r_i) \quad (\text{I.26})$$

Puisque l'hamiltonien maintenant ne comprend plus de terme représentant l'énergie d'interaction entre électrons, la fonction d'onde électronique à la forme d'un produit de fonction d'onde de chacun des électrons ; et l'énergie de ce système est par conséquent égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\psi_e(r_1, r_2, r_3 \dots, r_n) = \prod_{i=1}^{N_e} \psi_i(r_i) \quad (\text{I.27})$$

$$E_e = \sum_{i=1}^{N_e} E_i \quad (\text{I.28})$$

Ceci montre que la mise en œuvre du champ self consistant permet de réduire le problème de plusieurs électrons à celui seul électron.

En écrivant l'équation de Schrödinger de la partie électronique de l'hamiltonien sous les deux formes équivalentes, équation (I.24), compte tenu du fait que  $\Omega_i(r_i)$  ne doit être fonction que des coordonnées de l'électron (i) en multipliant par  $\psi_e^*$  et en intégrant par rapport aux coordonnées de tous les électrons, on obtient :

$$\sum_{i=1}^{N_e} \int \psi_e^* \Omega_i(r_i) \psi_e dr_e = \sum_{i=1}^{N_e} \int \psi_e^* \frac{1}{2} \sum_{j(j \neq i)} U_{ij} \psi_e dr_e \quad (\text{I.29})$$

Avec :  $\psi_e = \prod_i \psi_i(r_i) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3) \dots$  et  $dr_e = dr_1 dr_2 dr_3 \dots$

Nous trouvons :

$$\Omega_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \frac{|\psi_j(r_j)|^2 e^2}{|r_i - r_j|} dr_j \quad (\text{I.30})$$

Le sens physique de cette équation est le suivant :

$|\psi_j(r_j)|^2 e$  Représente la densité de charge du nuage électronique j en un point de coordonnée  $r_j$  .

Le produit  $\int |\psi_j(r_j)|^2 e^2 dr_j$  est l'élément de charge électronique qui détermine le potentiel au point  $r_j$ , en intégrant par rapport à toutes coordonnées de l'électron j.

L'équation définissant les fonctions  $\psi_i(r_j)$  devient :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \psi_i(r_j) + \left[ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int |\psi_j(r_j)|^2 \frac{e^2}{r_{ij}} dr_j \right] \psi_i(r_j) + U_i(r_i, R_1^0, R_2^0 \dots) \psi_i(r_j) = E_i \psi_i(r_j) \quad (\text{I.31})$$

Cette équation, dite de **Hartree** est une équation intégral-différentielle dont la solution ne peut être trouvée que par approximation successives [5].

#### I.4. Approximation de Hartree-Fock

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit. Ainsi peut-on présenter la différence entre l'énergie du système multiélectronique réel et celle obtenue dans l'approximation de Hartree comme celle qui représente le reste des interactions électroniques. Une des interactions manquantes est l'échange. C'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde électronique  $\Psi_e$  (que nous désignerons dorénavant uniquement par la lettre  $\Psi$ ) par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système a N corps (électrons) par l'égalité :

$$\Psi(r_1, \dots, r_a, \dots, r_b, \dots, r_N) = -\Psi(r_1, \dots, r_b, \dots, r_a, \dots, r_N) \quad (\text{I.32})$$

Dans laquelle ont été interverties les positions de a et de b. Ceci est parce que les électrons sont des Fermions (spin 1/2) et obéissent à une distribution de Fermi-Dirac.

Ceci ne peut être obtenu avec un produit simple de fonctions comme celui donné dans l'approximation de Hartree.

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Psi(r_1)\Psi(r_2)\dots\Psi(r_N) \quad (\text{I.33})$$

Une généralisation permettant d'incorporer l'antisymétrie est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater. Ce déterminant comprend des fonctions d'onde mono-électroniques comme un produit de toutes les fonctions de Hartree dans lesquelles des permutations de  $\mathbf{r}_i$  modulées des poids  $\pm 1$  sont effectuées de manière au principe d'exclusion de Pauli (eq I.32).

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un «déterminant de Slater».

$$\psi_e(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \psi_1(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \psi_2(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{N_e}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_{N_e}(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{I.34})$$

Où:  $\vec{\sigma}$  représente le spin.

La fonction  $\Psi$  donnée par l'équation (I.34) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \Psi_i(r) + V_N(r)\Psi_i(r) + V_H(r)\Psi_i(r) - \sum_j \left[ \int \int \int \frac{\Psi_j^*(r')\Psi_i(r')}{|r-r'|} d^3r' \right] \Psi_j(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{I.35})$$

Les équations de Hartree-Fock (I.35) diffèrent de celles de Hartree par le terme d'échange (dernier terme avant le signe d'égalité).

La complexité ajoutée par la prise en compte de l'échange est considérable. Elle rend les calculs de type Hartree-Fock difficiles à mener pour des systèmes dépassant les petits ensembles de molécules [6].

**Bibliographie du chapitre I**

- [1] O. Diels, K. Alder, *Justus Liebig Ann. Chem.* 98, 460 (1928).
- [2] Pascal le Floch, *Introduction à la chimie moléculaire par la théorie des orbitales frontières*, Éditeur Ecole polytechnique, 2006.
- [3] T. Morita, K. Kikuchi, I. Nomura, and K. Kishino; *J. Electron. Mater.* 25, 425 (1996).
- [4] Marie-Pierre Gageot, *Interaction dans la matière et méthodes théoriques de chimie quantique*, 2008/2009.
- [5] James D. Patterson, Bernard C. Bailey. *Solide-states physics introduction to the theory*, Springer, 2010.
- [6] M. Adel F. Al Alam, Thèse docteur "modilisation au sein de la DFT des proprietes des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques". Université Sciences et Technologie – Bordeaux I, 2009. Français.

# **Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**

## II.1. Introduction

Initiée en 1926 par Thomas et Fermi, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes quantiques les plus couramment utilisées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination de la structure électronique de la matière. C'est une méthode dite du premier principe. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées, indépendantes des mesures expérimentales : pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduction de paramètres ajustés par l'expérience. Pour ce faire, elle a recourt à des approximations comme par exemple l'approximation de Born-Oppenheimer et elle repose sur un certain nombre de résultats formels essentiellement les théorèmes de Hohenberg, Kohn et Sham. La DFT permet de traiter des systèmes de taille importante avec une bonne précision dans la mesure où elle permet une excellente prise en compte des interactions électroniques [1].

## II.2. Modèle de Thomas Fermi

Les premiers modèles de fonctionnelle de la densité sont apparus les années 30, c'est-à-dire bien avant la justification théorique apportée par Hohenberg et Kohn. [1]

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité tire ses origines du modèle de Thomas-Fermi, développé par Thomas [2] (1903-1992) et Enrico Fermi [3] (1901-1954) en 1927. La méthode de Thomas-Fermi repose sur un modèle statistique afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome. La base mathématique utilisée était de postuler que les électrons sont distribués de manière uniforme dans l'espace des phases, avec deux électrons dans chaque  $h^3$  de volume. Pour chaque élément de coordonnées de l'espace volumique  $d^3r$  il est possible de remplir une sphère d'espace de mouvement jusqu'au mouvement de Fermi.

$$V_f = \left(\frac{4}{3}\right)\pi p_f^3(r) \quad (\text{II.1})$$

$p_f(r)$  : L'impulsion de Fermi (ou quantité de mouvement de Fermi)

La mise en équation du nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace des phases donne :

$$\rho(r) = \frac{8\pi}{3h^3} p_f^3(r) \quad (\text{II.2})$$

La résolution de cette équation pour  $p_f$  et sa substitution dans la formule de l'énergie cinétique classique conduit directement à l'obtention d'une énergie cinétique, représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$T_{TF}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int [\rho(r)]^{5/3} d^3r \quad (\text{II.3})$$

De cette manière, il leur a été possible de calculer l'énergie d'un atome, en utilisant cette fonctionnelle d'énergie cinétique combinée avec l'expression classique des interactions noyau-électron et électron-électron qui peuvent eux aussi être exprimées en termes de densité électronique.

$$E_{TF}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int [\rho(r)]^{5/3} d^3r + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (\text{II.4})$$

Bien que cela soit une importante première étape, la précision de l'équation de Thomas-Fermi reste cependant limitée, par ce que la fonctionnelle de l'énergie cinétique résultante est approximée mais aussi par ce que cette méthode ne tient pas compte de l'énergie d'échange d'un atome, conséquence du principe de Pauli, ni de la corrélation électronique. Une fonctionnelle d'échange énergétique fut ajoutée par Paul Dirac (1902-1984) en 1930.

Cependant, la méthode de Thomas-Fermi-Dirac reste relativement imprécise pour la plupart des applications, la plus grande source d'erreur provenant de l'écriture de l'énergie cinétique qui peut toutefois être améliorée en y ajoutant la correction proposée en 1935 par Carl Von Weizsäcker (1912-2007) qui prend en compte le gradient de la densité dans l'expression de la fonctionnelle de l'énergie cinétique :

$$T_W[\rho] = \frac{1}{8} \frac{\hbar^2}{m} \int \frac{|\nabla\rho(r)|^2}{\rho(r)} dr \quad (\text{II.5})$$

La méthode de Thomas-Fermi a été notamment utilisée pour les équations d'états des éléments chimiques mais sa portée ne peut être guère plus étendue. Edward Teller (1908-2003) a en effet montré en 1962 que la théorie de Thomas-Fermi était incapable de décrire la liaison moléculaire [4].

### II.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn (La DFT comme une théorie de plusieurs corps)

En mécanique quantique, si l'on connaît le nombre d'électrons d'un système  $N$  et le potentiel externe auquel il est soumis (l'attraction électron- noyaux), la fonction d'onde de l'état fondamental et la densité électronique associée sont déterminées. La réciproque fut démontrée en 1964. C'est le premier théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [5] :

La DFT repose sur le double théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [6], qui s'applique à tout système de  $N$  électrons interagissant dans un potentiel externe  $V^{ext}(r)$  et dont l'état fondamental (appelle GS pour ground-state) est non dégénéré.

**Théorème 1:** la densité électronique  $\rho(r)$  du système dans son état fondamental non dégénéré, détermine de manière unique le potentiel externe  $V^{ext}(r)$ .

$$\rho(r) = N \int \Psi_{GS}^*(r, r_2, r_3, \dots, r_N) \Psi_{GS}(r, r_2, r_3, \dots, r_N) dr dr_2 dr_3 \dots dr_N \quad (\text{II.6})$$

Dans le terme « unique » nous devons comprendre « unique à une constante additive près ». En effet, la fonction d'onde GS du système, et par conséquent la densité de charge, ne sont pas modifiées si une constante est ajoutée au potentiel externe.

D'après ce théorème, la variable de base du problème n'est plus nécessairement la fonction d'onde ; la variable de base est désormais la densité électronique. Ceci conduit à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn.

**Théorème 2:** il existe une fonctionnelle universelle de la densité,  $F(\rho)$  indépendante du potentiel externe  $V^{ext}(r)$ , qui s'écrit

$$F[\rho] \equiv \langle \Psi_{GS}^{[\rho]} | T + V^{ee} | \Psi_{GS}^{[\rho]} \rangle = T[\rho] + V^{ee}[\rho] \quad (\text{II.7})$$

Où  $T[\rho]$  et  $V^{ee}[\rho]$  sont respectivement les fonctionnelles de la densité relatives à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron.

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité, qui s'écrit :

$$E \equiv E[\rho] = F[\rho] + \int V^{ext}(r) \rho(r) dr \quad (\text{II.8})$$

Et dont les propriétés sont :

a) La valeur minimale de  $E[\rho]$  ou  $\rho(r)$  est normalisée par

$$\int \rho(r)dr = N \quad (\text{II.9})$$

Où :

N: nombre d'électrons dans son état fondamental

Est obtenue pour la densité électronique de l'état fondamental (**eq II.6**). En d'autres termes, la vraie densité électronique de l'état fondamental est celle qui minimise  $F(\rho)$  Cette propriété est aussi connue sous le nom de principe variationnel de Hohenberg et Kohn. Le fait que l'énergie totale est variation elle constitue la clé de l'utilité de la DFT.

b) La valeur minimale de la fonctionnelle ainsi obtenue est l'énergie totale de l'état fondamental du système.

Remarque : Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ont été énoncés pour des systèmes non polarisés en spin, mais leur extension à des systèmes polarisés en spin est immédiate : E et les propriétés de l'état fondamental deviennent des fonctionnelles des deux densités de spin down et spin up :

$$E \equiv E[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] \quad (\text{II.10})$$

Par ces théorèmes, Hohenberg et Kohn déplacent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique. La DFT dit que, si l'on connaît la forme de la fonctionnelle, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe donné. Tout le problème réside donc maintenant dans la formulation de cette fonctionnelle  $F(\rho)$  En particulier, il n'y a pas d'expression analytique pour  $T(\rho)$  la fonctionnelle de la densité de l'énergie cinétique du système des N électrons en interaction.

#### II.4. L'idée de Kohn et Sham

En s'appuyant sur le fait que les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont valides quel que soit le système, Kohn et Sham ont eu l'idée, en 1965 [7], de considérer un système fictif de N électrons indépendants ( $V^{ee} = 0$ ), dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les N orbitales  $\psi_i$  des électrons, et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction.

La densité électronique s'exprime alors en fonction des orbitales  $\psi_i$  :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{II.11})$$

L'intérêt de l'introduction de ce système fictif est que l'on peut désormais exprimer la fonctionnelle de l'énergie cinétique en fonction des orbitales  $\psi_i$ :

$$T_s[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(r) \nabla^2 \psi_i(r) dr \quad (\text{II.12})$$

A partir de la densité (eq II.11), on peut définir la fonctionnelle relative à l'énergie coulombienne (ou énergie de Hartree) :

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II.13})$$

Le lien avec le système en interaction se fait en définissant une énergie d'échange et de corrélation par

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V^{ee}[\rho] - E_H[\rho]. \quad (\text{II.14})$$

On notera que cette énergie d'échange et corrélation contient la partie de l'énergie cinétique du système d'électrons en interaction, que l'on avait négligé en considérant le système fictif d'électrons indépendants.

Avec cette définition de l'énergie d'échange et corrélation, le théorème de Hohenberg et Kohn dit que l'énergie de l'état fondamental est obtenue en minimisant la fonctionnelle

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(r)V^{ext}(r)dr \quad (\text{II.15})$$

Où la densité électronique est définie par l'équation (II.11)

#### II.4.1. Equations de Kohn et Sham

Pour mener à bien le calcul de la minimisation de l'énergie totale, telle qu'elle est définie dans l'équation (II.15), Kohn et Sham ont appliqué le principe variationnel, non pas par rapport à  $\rho(r)$ , mais par rapport aux orbitales. Pourtant, les orbitales ne peuvent pas varier arbitrairement car elles doivent être orthonormées. Il faut donc contraindre

$$\int \psi_i^*(r)\psi_j(r)dr = \delta_{ij} \quad (\text{II.16})$$

On définit alors la fonctionnelle

$$\Omega = E[\rho] - \sum_{ij} \epsilon_{ij} \int \psi_i^*(r) \psi_j(r) \quad (\text{II.17})$$

Où les coefficients  $\epsilon_{ij}$  sont des multiplicateurs de Lagrange. Le minimum de  $(\rho)$  avec les contraintes (eq II.16) sont ensuite donnés par la solution de l'équation suivante :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{eff} \right) \psi_i = \sum_{ij} \epsilon_{ij} \psi_j \quad (\text{II.18})$$

Avec :

$$V^{eff}(r) = V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.19})$$

Comme le potentiel  $V^{eff}(r)$ , appelé aussi potentiel de Kohn-Sham, est réel (c'est la dérivée fonctionnelle d'une énergie par une densité, qui sont tous deux réels), le hamiltonien effectif de l'équation (II.12) est hermétique. Donc la matrice  $\epsilon_{ij}$  est hermétique et on peut la diagonaliser. C'est ainsi que l'on obtient les fameuses équations de Kohn-Sham :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{eff} \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (\text{II.20})$$

Dans les codes de calcul de structures électroniques reposant sur la DFT, la minimisation de l'énergie totale du système se fait donc en résolvant de façon autocohérente les équations de Kohn-Sham (II.20) Ce sont des équations de type Schrödinger, dont les solutions sont des orbitales monoélectroniques. Après résolution des équations (II.20), l'énergie totale du système dans son état fondamental est donnée par:

$$E_{GS} = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r) \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} dr \quad (\text{II.21})$$

La DFT est une théorie exacte dans la mesure où la densité qui minimise l'énergie totale (eq II.15) est aussi la densité du système de N électrons en interaction [8]. Mais bien qu'exacte, à ce stade cette théorie est inutile car on ne sait pas exprimer le potentiel d'échange et de corrélation qui apparaît dans l'équation (II.19) sous la forme :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.22})$$

## II.5. Approximation de la densité locale

L'approximation de la densité locale (connue sous le nom de LDA) permet de transformer la DFT, théorie à N corps exacte et inutile, en une théorie approchée mais très utile (et très utilisée). La LDA est l'approximation la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho]$  (eq II.14 et eq II.19) :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (\text{II.23})$$

Où  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  désigne l'énergie d'échange et de corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons, de densité  $\rho$ . Utiliser l'approximation de la densité locale (eq II.23) pour une molécule ou un solide revient à supposer que l'on peut obtenir l'énergie d'échange et de corrélation pour un système inhomogène en appliquant les résultats d'un gaz homogène d'électrons à des portions infinitésimales de la distribution électronique inhomogène, ayant chacune  $\int \rho(r) dr$  électrons, puis à sommer sur tout l'espace les contributions individuelles  $\int \varepsilon_c(\rho) \rho(r) dr$ .

Le potentiel d'échange et de corrélation correspondant (eq II.22) devient:

$$V_{xc}^{LDA}[r] = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.24})$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}^{LDA}(r) \right) \psi_i = \epsilon_0 \psi_i \quad (\text{II.25})$$

La résolution autocohérente des équations (II.25) est souvent connue dans la littérature sous le nom de méthode LDA.

La fonction  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II.26})$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac:

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.27})$$

Des valeurs précises de  $\varepsilon_x(\rho)$  sont disponibles par les calculs de Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [9]. Ces valeurs ont été interpolées pour avoir une forme analytique de  $\varepsilon_x(\rho)$ . Il existe ainsi différentes paramétrisations, numériques ou analytiques, de  $\varepsilon_x(\rho)$ . L'une d'elle est plus connue des utilisateurs de programmes de dilution multiple, il s'agit de la fonctionnelle d'échange et de corrélation de Hedin et Lundqvist (1971) [10].

On peut appliquer la LDA à des systèmes dont la densité électronique ne varie pas trop mais, en réalité, il est difficile de justifier formellement son utilisation pour des systèmes très inhomogènes, telles que les molécules. L'impact de la LDA en physique des solides est resté limité jusqu'à la fin des années 1970, quand les travaux de Zunger et Freeman (1977) et ceux de Moruzzi et al. (1978) ont montré la faisabilité de cette approche dans la détermination des propriétés des solides et ce avec une bonne précision.

## II.6. Approximation du gradient généralisée

Pour aller au-delà de la LDA, on peut considérer un terme d'échange et de corrélation prenant en compte le gradient de la densité en  $r$ . C'est ce qu'on appelle l'approximation du gradient généralisée (Generalized Gradient Approximation ou GGA). La fonctionnelle d'échange et de corrélation s'exprime alors à partir d'une fonction  $f_{xc}$  qui dépend de la densité en  $r$ , et du gradient de la densité en  $r$  :

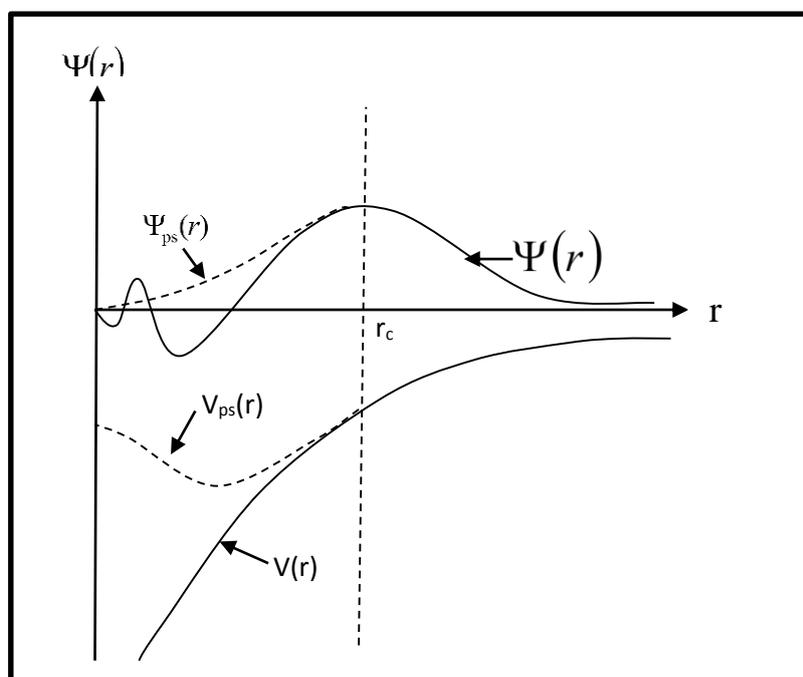
$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] = \int \rho(r) f_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr \quad (\text{II.28})$$

A nouveau, comme pour la LDA, il existe différentes paramétrisations de la GGA [11]. Il faut cependant noter que l'approximation GGA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traite.

## II.7. Méthode du pseudo-potentiel

L'idée de base de la méthode du pseudo-potentiel est d'obtenir les états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir recours à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaires pour la description des propriétés physiques, c'est-à-dire le concept de base du pseudo-potentiel est l'approximation du cœur gelé qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine.

En pratique, les fonctions d'onde  $\Psi(r)$  représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde  $\Psi_{ps}(r)$  (**figure II.1**) L'égalité  $\Psi_{ps}(r) = \Psi(r)$  est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon  $r_c$  autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de  $\Psi_{ps}(r)$  est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [12].



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

Ces pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues offrent l'avantage d'être représentées dans l'espace de Fourier par un nombre très réduit d'ondes planes, et cela réduirait considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire. La forme du pseudo potentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres. L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend l'interaction coulombienne des électrons de valence avec les noyaux écrantés par les électrons de cœur, la répulsion cœur-valence due au principe de Pauli et le phénomène d'échange-corrélation.

Le rayon  $r_c$  est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudo potentiel seront lisses.

Pour que le pseudo potentiel soit intéressant à utiliser, il doit être transférable. C'est-à-dire qu'une fois créée dans un environnement chimique donné, généralement l'atome isolé, il doit pouvoir donner des calculs précis pour d'autres environnements chimiques, comme le solide. Ainsi, on pourra générer le pseudo potentiel dans une configuration simple à calculer (par exemple atomique) et ensuite le transférer dans des configurations beaucoup plus complexes.

**Bibliographie du chapitre II**

- [1] Claude Le Bris, Méthodes Mathématiques en Chimie Quantique, Springer.
- [2] L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Sos. 23, 542 (1927).
- [3] E.Z. Fermi, Phys. 48,73 (1928).
- [4] E. Fermi, Rend.Lincie. 6, p602 (1927).
- [5] Muriel Gargaud, Philippe Claeys, Hervé Martin. Des Atomes Aux Planètes Habitables, Universitaires de Bordeaux, Pessac, 2005.
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Physical Review. B136, 864 (1964).
- [7] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation. Phys. Rev. A140, 1133 (1965).
- [8] N. Hadjisavvas and A. Theophilou. Rigorous formulation of the kohn and sham theory. Phys. Rev. A30, 2183 (1984).
- [9] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [10] L. Hedin and B.I. Lundqvist. Explicit local exchange-correlation potential. J. Phys. C: Solid state Phys. 4, 2064 (1971).
- [11] J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [12] N. Lebga, mémoire de magister, « Calcul Ab-Initio des propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs III-V » Université Ferhat Abbes, 2004.

# **Chapitre III :**

# **Propriétés élastiques**

### III.1. Introduction

La théorie de l'élasticité traite le comportement des substances qui ont la propriété de reprendre leurs dimensions et leurs formes lorsque les forces qui produisent les déformations sont supprimées [1].

### III.2. Le tenseur des contraintes [2]

La Contrainte c'est une force interne d'un solide, rapportée à l'unité de surface, provoquée par des actions extérieures.

Les efforts s'exerçant dans un solide sont décrits par les forces agissant sur les volumes élémentaires du solide.

Les contraintes subies par un cube élémentaire d'un solide peuvent être décrites par les composantes des forces qui agissent sur chacune des faces de ce cube. Ces neuf composantes constituent le tenseur des efforts (contraintes)  $\sigma_{ij}$ .

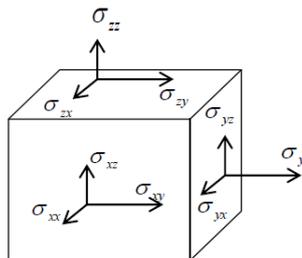
Le tenseur des efforts est symétrique, les neuf composantes se réduisent à six ( $3 \times 3$ ) : trois efforts normaux et trois efforts tangentiels.

Les éléments diagonaux représentent les contraintes normales et les éléments non diagonaux les contraintes tangentielles.

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{III.1})$$

Dans cette notation, Le premier indice (i) des éléments du tenseur des efforts désigne la direction de la normale à la surface sur laquelle la contrainte est appliquée et le deuxième indice (j) indique la direction de la contrainte.

L'élément  $\sigma_{xy}$  est la composante suivant la direction y de la force s'exerçant sur la face perpendiculaire à l'axe x (yOz).



**Figure III.1** : les composantes du tenseur des contraintes.

### III.3. Le tenseur de déformation

Sous l'action d'une force, tous les corps subissent un changement de forme, de position et d'orientation entre un état initial avant application de la force et un état final consécutif à son application. Les déformations caractérisent le changement de forme local en tout point du matériau, indépendamment de sa nature et de ses caractéristiques de résistance [3].

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

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{III.2})$$

Où :

$u$  : déplacement

Et ( $x_1 = x$ ,  $x_2 = y$ ,  $x_3 = z$ )

Le tenseur de déformation symétrique s'écrit :

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{III.3})$$

Les éléments diagonaux de ce tenseur définissent les déformations d'élongation, et expriment un changement de longueur dans les directions  $x$ ,  $y$  ou  $z$  alors que les déformations notées  $\varepsilon_{xy}$ ,  $\varepsilon_{xz}$ ,  $\varepsilon_{yz}$  représentent les variations d'angles entre les axes  $Ox$ ,  $Oy$  et  $Oz$ . Les composantes de la déformation sont des rapports de longueurs et par conséquent ils n'ont donc pas de dimension [4].

### III.4. La loi de Hooke

R. Hooke a été le premier à étudier expérimentalement les loi principales du comportement des matériaux dans le domaine élastique, il a établi qu'en traction d'un corps isotrope (pour un corps isotrope toute les directions sont identiques) lorsque les déformations et les contraintes sont assez faibles, la déformation est proportionnelle à la contrainte appliquée, cela implique que le tenseur des déformations peut être relié au tenseur des contraintes par une loi linéaire (loi de Hooke) qui s'écrit de la forme [5] :

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{III.4})$$

Où :  $C_{ijkl}$   $C$  est un tenseur de rang 4, appelé tenseur des constantes élastiques, et:  $i, j, k$  et  $l$  varient de 1 à 3.

III.5. Notation de Voigt

$\sigma_{ij}$  et  $\varepsilon_{kl}$  étant des matrices symétriques, on peut réduire leur représentation à un vecteur de dimension 6. Le changement de représentation s'applique aussi à la matrice des constantes élastiques. La première paire d'indices correspond à l'indice de  $\sigma_{ij}$  et la deuxième paire correspond à l'indice de  $\varepsilon_{kl}$ :

$C_{ijkl} \rightarrow C_{IJ}$  Avec  $ij \rightarrow I$  et  $kl \rightarrow J$ . par exemple  $C_{1312} \rightarrow C_{56}$  car  $13 \rightarrow 5$  et  $12 \rightarrow 6$  suivant ce tableau ;

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

Dans la suite, les indices contractés vont de 1 à 6 et sont toujours notés en majuscules pour éviter la confusion avec les indices non contractés, car certains tenseurs ne se différencient dans leur notation que par le nombre d'indices. Par exemple, le tenseur  $C_{ij}$  d'ordre 2 qui devient  $C_I$  ne doit pas être confondu avec la matrice  $C_{IJ}$  qui est la notation contractée du tenseur d'ordre 4  $C_{ijkl}$ . On peut alors écrire sous forme matricielle :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ & & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ & & & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ & & & & C_{55} & C_{56} \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \tag{III.5}$$

On donne seulement le triangle supérieur, la relation (III.6) permettant de déduire le triangle inférieur

$$C_{ijkl} = C_{klij} \tag{III.6}$$

En écriture matricielle condensée, on a :

$$\sigma = C\varepsilon \tag{III.7}$$

Où  $\sigma$  et  $\varepsilon$  sont des vecteurs colonnes à 6 composantes et  $C$  est une matrice de dimension  $6 \times 6$ . L'avantage de cette notation introduite par Voigt est de faciliter l'écriture du tenseur d'ordre 4,  $C_{ijkl}$ . Cependant pour  $\varepsilon$ , un facteur  $\frac{1}{2}$  doit être introduit pour compenser les doubles comptages.

La correspondance entre la matrice  $3 \times 3$  et le vecteur de dimension 6 de la façon suivante [6]:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{bmatrix} \tag{III.8}$$

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{bmatrix} \quad (\text{III.9})$$

### III.6. Constantes élastiques pour un cristal à symétrie cubique

#### III.6.1. Tenseur des constantes élastiques

Pour les cristaux de symétrie cubique, le tenseur des constantes élastiques se simplifie par symétrie [7] et prend la forme suivante :

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (\text{III.10})$$

#### III.6.2. Les constantes et les modules élastiques

Les constantes élastiques exigent la connaissance de la courbe de l'énergie en fonction de la déformation de la maille élémentaire. Les matériaux à structure cristalline cubique possèdent trois constants élastiques indépendants :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . Donc, un ensemble de trois équations est nécessaire pour les calculer.

La première équation implique le calcul du module de compressibilité  $B$  ( $B$  est appelé aussi module de rigidité à la compression), qui est relié aux constantes élastiques par la formule suivante :

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

La compressibilité ( $\beta = 1/B$ ), l'anisotropie  $A$ , le module de cisaillement  $G$ , le module de Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\nu$ , qui sont des propriétés élastiques très intéressantes ont été calculés à partir des constantes élastiques en utilisant les équations suivantes [8] :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III.12})$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{III.13})$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{III.14})$$

$$G = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (\text{III.15})$$

**Bibliographie du chapitre III**

- [1] V. Trinite, Thèse de Doctorat en physique. Ecole Polytechnique, France (2006).
- [2] Horst Stöcker. Francis Jundt .Georges Guillaume, toute la physique, 1<sup>er</sup> et 2<sup>eme</sup> Cycle. Ecoles d'ingénieurs, Edition Dunod, Paris (1999).
- [3] Jean-Claude Charmet. Mécanique du solide et des matériaux Elasticité-Plasticité-Rupture, ESPCI (2013).
- [4] N. Lebga, Thèse doctorat « Propriétés structurales, élastiques et optiques de semiconducteurs à grand gap : Les composés B-V, les alliages  $Zn_xCd_{1-x}Se$  et  $ZnSe_{1-x}Tex$ , le  $\beta$ -SiC », Université Ferhat Abbes, 2011.
- [5] Daniel Royer, Ondes élastiques dans les solides. Masson (1996).
- [6] H. LANGUEUR, Thèse doctorat « Propriétés structurales, élastiques et dynamiques des semiconducteurs IV-IV », Université Sétif I, 2014.
- [7] J. Nye, Propriétés Physiques des Cristaux, Edition Dunod, Paris (1961).
- [8] M. amel, Thèse doctorat « Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites  $CsCdF_3$  et  $KZnF_3$  », Université Badji Mokhtar Annaba ,2012.

# **Chapitre IV : Résultats et discussions**

### IV.1. Méthode de calcul ab-initio

Les calculs ont été effectués en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) combinée avec la méthode de pseudopotentiel implanté dans le code ABINIT [1]. Le code ABINIT (URL <http://www.abinit.org>) est un logiciel fondé sur la méthode (DFT), il est développé en premier lieu par Xavier Gonze, Jean-Michel Beuken [2] de l'unité Physico-Chimie, et de Physique des Matériaux de l'Université Catholique de Louvain, en Belgique, ABINIT est basée sur un développement d'ondes planes des fonctions d'onde électroniques, avec une représentation du système périodique dans une cellule, dans des conditions limites périodiques (Bloch). Cette représentation est particulièrement adaptée pour les études de cristal.

Pour les pseudopotentiels qui permettent d'éliminer le traitement explicite des électrons de cœur, et de se concentrer sur la formation des liaisons et des propriétés de réponse des électrons de valence, ABINIT possède une vaste bibliothèque des pseudopotentiels à norme conservés, pour toute la table périodique. Dans notre travail on a utilisé ceux proposées par Hartwigzen-Goedecker-Hutter (HGH) [3]. La forme proposée par TETER et PADE [4] (1993) est utilisé pour l'énergie d'échange et de corrélation dans le cadre de l'approximation de la densité locale, cette forme reproduit celle de PERDEW WANG [5] qui reproduit à son tour celle de CEPERLEY ALDER [6]. Les intégrations dans le réseau réciproque ont été faites en utilisant la méthode de génération des points  $\mathbf{k}$  de Monkhorst et Pack [7]. Où le nombre de points- $\mathbf{k}$  utilisé est 6X6X6 et l'énergie de coupure  $E_{cut}$  est fixée à 80 Hartree (1Hartree=27.211396 eV) afin que l'énergie totale soit calculée à  $10^{-6}$  Hartree près.

### IV.2. Propriétés structurales

Dans cette partie, nous sommes intéressés par la caractérisation structurale qui est le premier pas important pour aboutir à différentes propriétés des matériaux. Quand on applique la méthode d'énergie totale à un solide avec une structure cristalline donnée, le premier travail doit être la détermination des propriétés statique d'équilibre. Dans notre travail on a utilisé la méthode où la géométrie d'équilibre est donnée directement par le code de calcul. Pour une géométrie donnée, structure Zinc Blende, ABINIT est capable de calculer analytiquement les forces sur les atomes et les contraintes sur la cellule. Ces informations doivent permettre de démarrer une optimisation de la position atomique et les paramètres de maille élémentaire : des nouvelles géométries d'essai sont générées, dont les forces et les contraintes correspondantes sont évaluées. Basé sur la répétition de

cette étape de base, différents algorithmes sont disponibles pour optimiser la géométrie, dans notre cas c'est la méthode Broyden-FLETCHER-GOLDFARB-SHANNO (BFGS) [8].

Après quelques itérations, les exigences sur les forces et les contraintes résiduelles, telles que définies par les utilisateurs, sont remplies, et la géométrie est considéré comme convergée. Donc, on obtient la valeur de paramètre de maille d'équilibre.

Pour le traitement de l'alliage ternaire désordonné  $A_xB_{1-x}C$ , l'approximation du cristal virtuel (VCA) est utilisé, dans lequel les pseudopotentiels de l'alliage sont construits dans un modèle VCA de premiers-principes [9]. Les pseudo-potentiels élémentaires ionique de B et A sont combinés pour construire le pseudopotentiel virtuel de l'alliage  $A_xB_{1-x}C$ . Cette approximation prévoit une variation linéaire des principaux paramètres dans l'alliage. En particulier, le potentiel cristallin est défini par interpolation linéaire entre ceux de composants constituant le cristal. Dans notre cas par exemple le potentiel de l'alliage est donné par :

$$V_{VCA} = (1 - x)V_{SiC} + xV_{SiGe} \quad (\text{IV.1})$$

Où  $x$  est la concentration atomique de l'atome de type SiGe et  $V_{SiC}$ ,  $V_{SiGe}$  est le potentiel atomique de l'atome SiC, SiGe respectivement.

Cette méthode est simple et elle a montré son efficacité dans plusieurs travaux scientifique pour étudier différent système d'alliages de semi-conducteurs.

Aussi pour l'alliage la **loi de Vegard** est utilisée pour le calcul des paramètres de maille initiale de l'alliage envisagé en utilisant la relation :

$$a(\text{alliage}) = (1 - x)a_{SiC} + xa_{SiGe} \quad (\text{IV.2})$$

Les pas de réseau à l'équilibre ont été calculés pour la concentration  $x$  ( $x = 0.2$ ) pour le  $SiGe_xC_{1-x}$  à partir du programme d'optimisation en utilisant la LDA. Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau (IV.1).

**Tableau IV.1 :** Le paramètre de maille pour le SiC, SiGe et  $SiGe_{0.2}C_{0.8}$

Le composant	Loi de vegard A (bohr)	a optimiser (bohr)
SiC	8.1825 (exp [10])	8.1525070648
$SiGe_{0.2}C_{0.8}$	8,62714	9.0280156763
SiGe	10.4057(exp [10])	10.340828554

Dans la loi de Vegard, pour le calcul du paramètre de maille de l'alliage, nous avons utilisé les valeurs expérimentales pour les composés binaires SiC et SiGe.

### IV.3. Les constantes et les modules élastiques

Les calculs sont effectués à l'aide de la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de densité (DFPT) combinée à la méthode des pseudopotentiels, avec une base d'ondes planes (PPW). Cela est fait à l'aide du calcul auto-cohérent de la fonction réponse à une perturbation définie par l'application d'un champ électrique ou d'un déplacement d'ions.

Les matériaux à structure cristalline cubique possèdent trois constants élastiques indépendants :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . Pour obtenir ces trois constantes élastiques avec le code abinit nous avons utilisé 9 fichiers (telast\_2.files, abinis.exe, telast\_2.in et anaddb.exe, telast\_3.files, telast\_3.in, 14si.4.hgh, 6c.4.hgh, 32ge.4.hgh)

Nous avons utilisé pour ce faire 5 types de fichiers :

**Fichier.files** : joue le rôle de fichier principale qui fait appel à tous les fichiers nécessaire pour faire le calcul et contient les noms des fichiers de sortie « output »

**abinis.exe** : un fichier exécutable qui fait l'exécution de calcul à travers la commande « abinise.exe <Fichier.files> log »

**Fichier.in** : le fichier d'entrée «input files »

**14Si.4.hgh et 6C.4.hgh et 32Ge.4.hgh** : les fichiers pseudopotentiel des trois atomes Si et C et Ge respectivement.

Les valeurs calculées des constantes élastiques  $C_{ij}$  en (GPa) de l'alliage  $\text{SiGe}_{0.2}\text{C}_{0.8}$  sont illustrés dans le tableau (IV.2)

**Tableau IV.2** : Valeurs calculées des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ , et la pression en (GPa) pour l'alliage  $\text{SiGe}_{0.2}\text{C}_{0.8}$

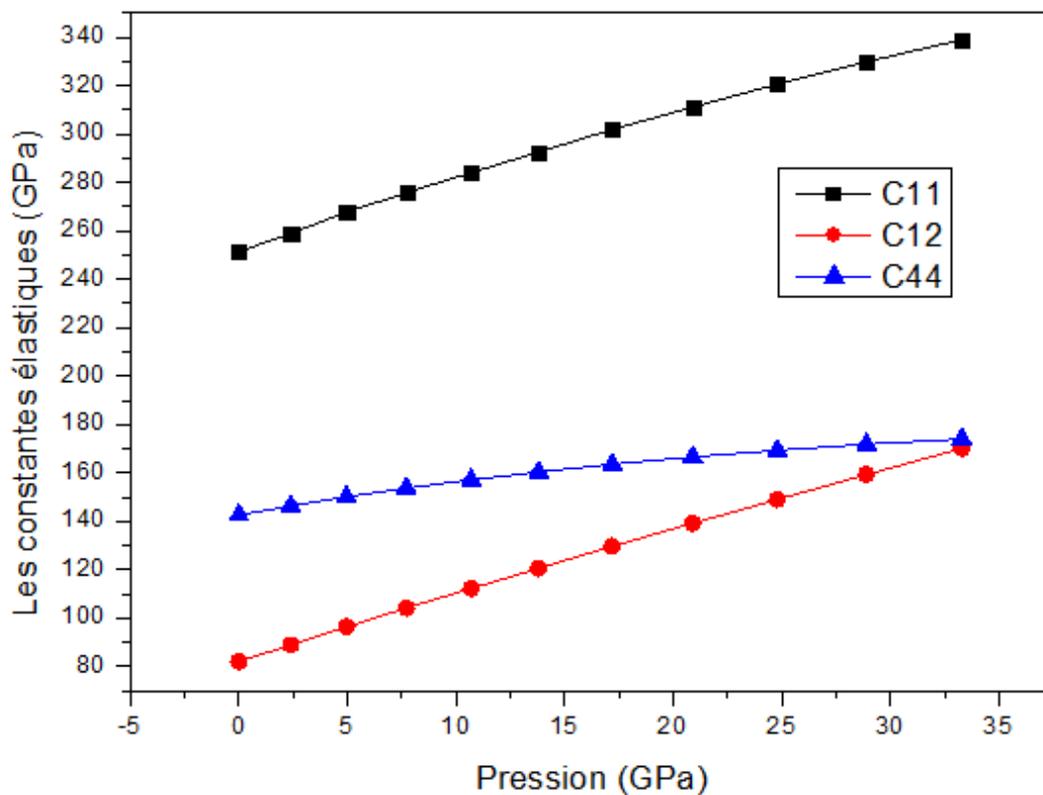
Pression(GPa)	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)
0.00489	251.32	81.98	142.59
2.3925	259.07	88.87	146.27
4.9601	267.75	96.4	150.13967
7.718	275.88	104.18	153.75884
10.7	284.12	112.16	157.07242
13.8	292.56	120.59	160.26698
17.2	301.96	129.68	163.54474
20.9	311.12	139.14	166.57833
24.8	320.63	148.99	169.33535
28.9	329.93	159.3	171.84323
33.3	339.07243	170.02062	174.01459

Ces variations sont illustrées sur la figure (IV.1). Dans cette figure, on a constaté que les valeurs des constantes  $C_{ij}$  croissent presque linéairement avec la croissance de la pression appliquée ; un fit polynomial pour ces trois courbes a donné les équations suivantes :

$$C_{11} = -0.01868p^2 + 3.2481p + 251.58 \quad (\text{IV.3})$$

$$C_{12} = -0.00785p^2 + 2.8992p + 82.07 \quad (\text{IV.4})$$

$$C_{44} = -0.01719p^2 + 1.50144p + 142.86 \quad (\text{IV.5})$$



**Figure IV.1** : La variation de constants élastiques en fonction de la pression pour l'alliage  $\text{SiGe}_{0.2}\text{C}_{0.8}$

#### IV.4. Les Critères de stabilité mécanique du cristal

Un des phénomènes intéressants qui peut se produire sous l'effet de la pression est le changement soudain de l'arrangement des atomes, c.-à-d. une transition structurale de phase, donc à partir d'une certaine valeur de la pression, un nouvel arrangement atomique devient impératif et une nouvelle structure est plus appropriée que la structure courante.

La dépendance en pression des constantes élastiques donnent des informations sur l'instabilité mécanique, qui est associée par une transition de phase. Cette méthode, a été originellement formulée par M. Born et K. Huang, qui ont montré qu'en développant l'énergie interne d'un cristal en puissances dans la contrainte imposée et en imposant la convexité de l'énergie, il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques ( $C$ ) soit positivement définie (*Critères de Born*). Une matrice est positivement définie si les déterminants des matrices d'ordres successifs qui la composent sont tous positifs. Ainsi, pour un exemple simple comme la maille cubique, on peut écrire les conditions suivantes :

$$C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{11} > 0, \quad \text{et } C_{11} - C_{12} > 0 \quad (\text{IV.6})$$

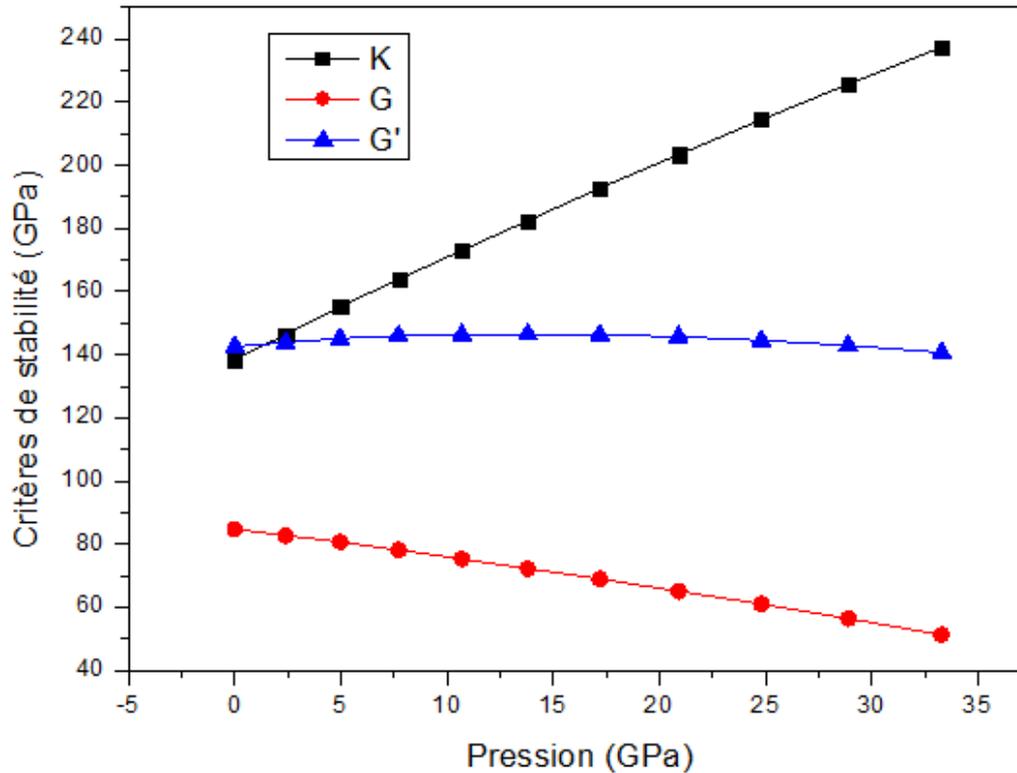
Par la suite, il s'est avéré que les critères de Born ne sont valables que dans le cas de pression nulle [11]. Les critères de stabilité sont ensuite généralisés pour donnés un ensemble de conditions valables à pression non nulle, et qui se ramènent aux conditions de Born à pression nulle. Ces critères généralisés pour le système cubique sont donnés maintenant par les équations suivantes [9]:

$$K = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + P) > 0 \quad (\text{IV.7})$$

$$G = \frac{1}{3}(C_{11} - C_{12} - 2P) > 0 \quad (\text{IV.8})$$

$$G' = (C_{44} - P) > 0 \quad (\text{IV.9})$$

L'application de ces trois formules nous a permis de tracer les courbes des trois critères de stabilité généralisés en fonction de la pression pour le  $\text{SiGe}_{0.2}\text{C}_{0.8}$  (**figure IV.2**).



**Figure IV.2** : La variation des critères de stabilité en fonction de la pression pour l'alliage SiGe<sub>0.2</sub>C<sub>0.8</sub>

A partir de ces courbes, on constate que les conditions de stabilités des équations (IV.3, IV.4 et IV.5) ne sont pas violées lorsqu'on applique une pression d'environ 35 GPa, ce qui signifie qu'aucune transition de phase n'a eu lieu à cette gamme de pression.

**Bibliographie du chapitre IV**

- [1] The ABINIT computer code is a common project of the University Catholique de Louvain, Corning. Incorporated and other contributors. (URL <http://www.abinit.org>).
- [2] X. Gonze, J. M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G. M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, P. Ghosez, J. Y. Raty, and D. Allan *Comput. Mater. Sci.* **25**, 478 (2002).
- [3] S. Goedecker and J. Hutter, *Phys. Rev. B* **58**, 3641 (1998).
- [4] Teter Pade, fitting of PW92 data: see the appendix of S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter, *Phys. Rev. B* **54**, 1703 (1996), J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [5] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B.* **33**, 8800 (1986).
- [6] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [7] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B.* **13**, 5189 (1976).
- [8] C. G. Broyden, *J of the Institute for Mathematics and Applications.* **6**, 222 (1970). See also summary in: D. F. Shanno, *J of Optimization Theory and Applications.* **46**(1), 87 (1985).
- [9] N. Lebga, Thèse doctorat « Propriétés structurales, élastiques et optiques de semiconducteurs à grand gap : Les composés B-V, les alliages  $Zn_xCd_{1-x}Se$  et  $ZnSe_{1-x}Tex$ , le  $\beta$ -SiC », Université Ferhat Abbes, 2011.
- [10] H. Langueur, Thèse doctorat, « Propriétés structurales, élastiques et dynamiques des semiconducteurs IV-IV », Université Ferhat Abbes, 2014.
- [11] N. Lebga, mémoire de magister, « Calcul Ab-Initio des propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs III-V » Université Ferhat Abbes, 2004.

# **Conclusion générale**

# Conclusion générale

---

## Conclusion générale

Dans ce présent travail, nous avons étudié les propriétés structurales et élastiques de l'alliage ternaire  $\text{SiGe}_{0.2}\text{C}_{0.8}$  dans la phase zinc blende. Dans toute l'étude, nous avons utilisé un calcul ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité DFT combinée avec la méthode des pseudopotentiels. Pour le traitement du terme d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale LDA.

Nous avons calculés les propriétés de l'état fondamental à savoir : le paramètre du réseau à l'équilibre les propriétés élastiques.

Pour les constantes élastiques on a trouvé la même tendance de variation en fonction de la pression pour  $C_{11}$  et  $C_{12}$ . On constate que les trois constantes élastiques augmentent presque linéairement avec l'augmentation de la pression pour des pressions inférieures à 35 GPa. Dans l'intervalle de pression étudié aucune transition de phase n'a été détectée.