



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTÉ DES SCIENCES DE LA MATIÈRE

Département de Physique

Laboratoire de Génie Physique

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER

Spécialité : [Nano physique]

Présentée et Soutenue par :

BOUCHAIB Youcef

Sur le thème :

**Étude Théorique Des Propriétés Electronique Et L'analyse De
L'anisotropie Elastique Des Composés Binaires: CoGe et CoSi.**

Soutenu publiquement le 03/ 07/2022 à Tiaret devant le jury composé de :

Pr RIANE Rabeh

Pr Université Tiaret

Président

Mr BENDJEMAI Med

Dr Université Tiaret

Encadreur

Mr ADJADJ Aze Eddine

Dr Université Tiaret

Examineur

2021-2022

Remerciements

En tout premier lieu, je remercie le Bon Dieu, Tout Puissant et Miséricordieux de m'avoir donné la force, l'intrépidité, l'assurance ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés .

Je tiens tout d'abord à remercier l'encadreur **Dr. BENDJAMAI Med**, Docteur au l'Université Ibn Khaldoune de Tiaret.

Je tiens à remercier le membre de jury **Pr. RIANE Rabeh** professeur au Département de physique de l'Université Ibn Khaldoune de Tiaret pour nous avoir honoré de présider le jury de notre mémoire.

Je tiens à remercier le membre de jury **Dr. ADJADJ Aze Edinne** Docteur au département de physique de l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret d'être examinée ce mémoire.

Je tiens à remercier tous particulièrement **Dr. BENABDALLAH .G** Docteur au Département de physique de l'Université Ibn Khaldoune de Tiaret. Pour tout ce qu'il a fait pour finir ce travail.

Et finalement, je n'oublie pas à remercier tous ceux qui ont participé directement à l'aboutissement de ce travail, merci.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À mes chers parents Je vous remercie pour tout le soutien que vous me portez depuis mon enfance .

Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitte jamais assez.

Puisse Dieu, le très haut, vous accorde santé, bonheur et longue vie.

À mes frères et mes sœurs qui sont présents dans tous mes moments d'examens par leur soutien moral et leurs belles surprises sucrées Je vous souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité.

À tous mes adorables amis (Abdou, bahaa, Hodbi R, miri, sofiane, Hadj, mehrez, bilal, koza) et collègues toutes ces années.

Table des matières

Résumé	i
Remerciements	ii
Table des matières	iv
Table des abréviations	vi
Table des figures	vii
Liste des tableaux	viii

Introduction Générale

Introduction Générale	2
-----------------------------	---

I - Généralités sur les composés CoX

Introduction	5
1- Les composés CoX(X=Ge ,Si)	5
2- Les propriétés électroniques.....	7
2.1- Introduction	7
2.2- Structure de bandes d'énergie	7
2.3- Densité des états électroniques DOS et PDOS	8
3- Les propriétés élastiques	10
3.1- Le tenseur de déformation	10
3.2- Le tenseur des contraintes	12
3.3- La loi de Hooke	14
Références bibliographiques	17

II - Rappels des éléments théoriques

1- Introductio	19
2- Approches Ab-initio.....	19

2.1- L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin	19
2.2- L'approximation de Born-Oppenheimer	21
2.3- L'approximation de Hartree	23
2.4- L'approximation de Hartree-Fock	25
3- Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	28
3.1- Principe de la théorie	28
3.2- La DFT comme une théorie à plusieurs corps : Le théorème de Hohenberg-Kohn....	29
3.2.1- Premier postulat du théorème de Hohenberg-Kohn.....	30
3.2.2- Deuxième postulat du théorème de Hohenberg-Kohn	33
3.3- La DFT comme théorie à un seul corps : Les équations de Kohn Sham	33
3.4- La fonctionnelle de l'échange-corrélation	37
3.4.1- Approximation de la Densité Locale (LDA)	38
3.4.2- Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	39
3.5- Détermination de l'état fondamental électronique par diagonalisation de l'Hamiltonien	40
3.6- Succès et limite de la DFT	42
Références bibliographiques	43

III - Résultats et Discussions

1- Introduction	45
2- Méthodes de calcul et paramètres d'entrée	45
3- Propriétés structurales	46
4- Propriétés élastiques et stabilité mécanique	49
5- Propriétés électroniques	55
5.1- Structure de bandes et densité d'états	55
Références bibliographiques	59

Conclusion générale

Conclusion générale.....	61
--------------------------	----

Liste des abréviations :

Les abréviations les plus couramment utilisées sont :

APW	Méthode des ondes planes augmentées
a_0	Parametre de maille
B_0	Module de compressibilité (Bulk modulus)
B'	le dirivie de Module de compressibilité (Bulk modulus)
C_{ij}	Les constantes élastiques (Elastics contstantes)
DFT	Théorie fonctionnelle de la densité
DOS	Densité d'états électronique
E	Module de Young (Young Modulus)
E_0	Energie total en fonction de volume parametre de maille
E_f	Energie de Fermi (Fermi energy)
E_g	Bande interdite (Energy band gap)
FP-LAPW complet	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées basé sur le potentiel
HH	Semi-métallique
G	Module de cisaillement (Shear modulus)
GGA	Approximation du gradient généralisé
LAPW	Méthode des ondes planes augmentées linéarisée
LDA	Approximation de la Densité Local
PDOS	Densité d'états partielle (Partial density of states)
PP	Pseudo-Potentiels
Ψ	La fonction d'onde
ϵ	Le tenseur de déformation
σ	Le tenseur des contraintes

Table des Figures :

Figure I.1 Représentation de la maille élémentaire de la structure B20 des composés CoX ($\text{X}=\text{Ge},\text{Si}$).

Figure. I.2: Axe de coordonnées : (a) état initial, (b) état déformé.

Figure. I.3: Les composantes du tenseur des contraintes.

Figure. I.4: Type de comportement d'un matériau sous l'effet de déformation. Entre les états A et B, le matériau est élastique, il devient ensuite plastique si l'on augmente la déformation jusqu'en C. Relâcher la contrainte en C fera revenir le matériau dans une nouvelle position d'équilibre D, selon une pente égale à celle de son comportement élastique.

Figure II.1 : Organigramme représentant le principe de la résolution des équations de KohnSham par la diagonalisation de la matrice Hamiltonien.

Figure. III .1: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé CoGe dans les phases magnétiques: non-magnétique (NM).

Figure . III.2: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé CoSi dans les phases magnétiques: non-magnétique (NM).

Figure . III.3: : La variation de l'énergie totale de la maille élémentaire du composé CoGe en fonction de ladéformation: cubique D2.

Figure . III.4: La variation de l'énergie totale de la maille élémentaire du composé CoSi en fonction de ladéformation: cubique D2.

Figure. III .5: Représentation la première zone de Brillouin pour une maille cubique simple de la structure (B20) des composés CoX ($\text{X}=\text{Ge},\text{Si}$).

Figure. III .6: Structure de bandes d'énergie du composé CoGe.

Figure. III .7: Structure de bandes d'énergie du composé CoSi.

Figure. III .8: Densité d'états totale et partielle du composé CoGe.

Figure. III .9: Densité d'états totale et partielle du composé CoSi.

Liste des tableaux :

Tableau .I.1: Le Groupe d'espace, Les Positions des atomes , Paramètre de maille \mathbf{a}_0 (Å) , Le volume de la maille élémentaire (Å^3) .

Tableau. III.1: Les Configuration électronique des composés CoX , les rayons muffin-tin RMT , les $\mathbf{R}_{\min}\mathbf{K}_{\max}$ de l'énergie de coupure .

Tableau. III. 2: Paramètre de maille \mathbf{a}_0 (Å), module de compressibilité \mathbf{B}_0 (GPa), sa dérivée \mathbf{B}' , l'énergie totale de la maille élémentaire \mathbf{E}_0 (eV).

Tableau. III.3 : : Les constantes élastiques \mathbf{C}_{ij} (GPa), module de cisaillement \mathbf{G} (GPa), module de Young \mathbf{E} , le coefficient de Poisson ν , le facteur d'anisotropie \mathbf{A} , et la température de Debye Θ_D (K) calculés pour les composés CoGe et CoSi . les vitesses d'ondes élastiques longitudinale,transversale et moyenne ($\mathbf{V}_l, \mathbf{V}_t$ et \mathbf{V}_m en m s^{-1})

Introduction Générale

Introduction Générale

L'avènement des transistors et des diodes dans les années cinquante a fait des semi-conducteurs les ingrédients de base de la toute nouvelle technologie des transistors [1]. De ce fait, le recours à la conception de nouveaux matériaux capables d'améliorer les propriétés structurales et électroniques de ces dispositifs en vue d'élargir leurs champs d'application est d'une nécessité impérieuse. La simulation constitue une nouvelle voie moins coûteuse que l'expérimentation en concevant de nouveaux matériaux. En utilisant les méthodes ab-initio et la théorie de la fonctionnelle de la densité élaborée en 1964, on peut prédire les propriétés des matériaux synthésés en utilisant seulement les constantes atomiques.

Dans notre travail, on a abordé les deux composés à base de cobalt à savoir le siliciure de cobalt (CoSi) [2] et le germaniure de cobalt (CoGe). Remarquant que le cobalt est un métal de transition avec la sous-couche (d) incomplète et les deux autres composants sont des semi-conducteurs.

La formation en phase solide du siliciure de cobalt et du germaniure de cobalt dans la structure (B20) cubique simple sans centre d'inversion, de groupe d'espace (P213) [3] leur confère une propriété de semi-métal. De ce fait leur application technologique s'avère être utile comme matériau de contact notamment pour le siliciure de cobalt grâce à sa faible résistivité électrique et sa bonne stabilité thermique.

Le germaniure de cobalt (CoGe) sert comme un bon contact ohmique dans les transistors bipolaires à hétérojonction, les transistors à effet de champs et d'autres dispositifs électroniques [4].

Le présent travail s'articule autour de trois chapitres.

Chapitre 1 : on traite les généralités sur les deux matériaux sus-cités.

Chapitre 2 : on traite du formalisme théorique de la théorie électronique des solides en se basant sur les différentes approches qui ont précédés la théorie de la fonctionnelle de la densité et dans cette dernière on utilise la méthode LAPW avec le potentiel complet (FP-LAPW) [5].

Introduction Générale

Le chapitre 3 : on rassemble tous les résultats consignés dans des tableaux et les discussions y afférentes. On traite des propriétés structurales, électroniques et l'anisotropie élastique des deux matériaux.

En dernier lieu on fait une conclusion générale sur les différentes propriétés de ces deux matériaux.

Références bibliographiques :

- 1.N. Boukhris / étude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques des alliages $PbSe_{1-x}S_x$, $PbSe_{1-x}Te_x$ et $PbS_{1-x}Te_x$ par la méthode FP-LAPW université Badji Mokhtar. Annaba (2011).
2. Y. Liu et al. / Physica B. 407, (2012) 4700-4705.
- 3.N. Kanazawa et al. / Appl. Phys. Lett. 100, (2012) 093902-093902.
- 4.R. Delattre / étude et simulation de la siliciuration du cobalt en couches ultraminces pour la microélectronique cinétique de formation contraintes texture et redistributions des dopantes thèses- de doctorat université d'aix-marseille (2013).
5. Philipp Haas, Fabien Tran, and Peter Blaha / physical review B. **79**, (2009) 085104-08514.

Chapitre I
Généralités sur les
composes CoX

Introduction

Les années cinquante ont marqué le début des réalisations de dispositifs électroniques, notamment le transistor et la diode ; et depuis, les matériaux semi-conducteurs ont drainé par leur portée un intérêt industriel croissant tant par leur analyse expérimentale que par leur développement théorique à travers la communauté scientifique [1]. Au-delà du progrès qui a pris un essor prodigieux dans la technologie des semi-conducteurs, cette entité scientifique s'est trouvée contrainte à consacrer de nombreux travaux à la conception de nouveaux matériaux, capables d'améliorer les propriétés structurales et électroniques de ces dispositifs et par voie de conséquence élargir leurs possibilités et accroître leur champ d'application [2].

Dans ce chapitre, nous donnons un aperçu sur les propriétés électroniques, structurales et élastiques anisotropes des composés intermétalliques binaires à base de **cobalt** (**CoSi** et **CoGe**).

I.1. Les composés CoX (X=Ge, Si)

CoGe est un matériau qui représente une importance cruciale [3] et déterminante quant à ses utilisations dans les nanostructures d'alliages semi-métaux en raison de leurs propriétés électroniques accordables pour les applications des dispositifs électroniques. De plus, il est identifié comme étant un matériau thermoélectrique prometteur.

Récemment, des études croissantes ont été menées sur les nanostructures d'alliages semi-métaux basés sur CoGe [4]. Le composé binaire CoGe a une importance scientifique et technologique, étant donné qu'il est utilisé dans une large gamme d'applications dans la fabrication des Transistors Bipolaires à Hétérojonction, transistors à effet de champ, et dispositifs optoélectroniques. Pour toutes ses applications, il est indispensable de développer un bon contact ohmique à l'échelle nanométrique pour les dispositifs CoGe, CoSi [5].

Depuis une trentaine d'années, sont apparus les composants binaires CoSi qu'on retrouve dans les cartes à puces ainsi que dans les produits de haute technologie (Smartphones, tablettes, ordinateurs, ...). Ces derniers sont réalisés à partir de substrats à base de CoSi [6].

L'impact direct de ces composés sur la technologie de pointe, notamment dans le domaine de l'optoélectronique, et leurs propriétés de conduction, ont conduit à des études intensives. Entre autres applications, ils sont utilisés dans la fabrication des circuits intégrés. Ces derniers sont issus directement de la microélectronique et sont omniprésents dans

pratiquement tous les domaines. Les circuits intégrés qui sont constitués de transistors sont de plus en plus miniaturisés avec des performances et complexités croissantes mais avec des coûts plus compétitifs [7].

Les dispositifs microélectroniques utilisent, la plupart du temps, les couches minces de CoSi autant que matériau de contact grâce à sa faible résistivité et sa bonne stabilité thermique.

Tableau.1: Le Groupe d'espace, Les Positions des atomes , Paramètre de maille a_0 (Å) , Le volume de la maille élémentaire (Å)³.

Les Composés	(Groupe d'espace)	Les Positions des atomes				Parametre de maille(A ⁰)	Le volume de la maille élémentaire (A ⁰) ³
		atomes	X	Y	Z		
CoGe	Cubique(P213) 198	Co=A ₁	0.1360810	0.1360810	0.1360810	4.6453	100.2400
		Co=A ₂	0.3639190	0.8639190	0.6360810		
		Co=A ₃	0.6360810	0.3639190	0.8639190		
		Co=A ₄	0.8639190	0.6360810	0.3639190		
		Ge=A ₁	0.8395070	0.8395070	0.8395070		
		Ge=A ₂	0.6604930	0.1604930	0.3395070		
		Ge=A ₃	0.3395070	0.6604930	0.1604930		
		Ge=A ₄	0.1604930	0.3395070	0.6604930		
CoSi	Cubique(P213) 198	Co=A ₁	0.8549000	0.6451000	0.3549000	4.4393	87.4869
		Co=A ₂	0.6451000	0.3549000	0.8549000		
		Co=A ₃	0.3549000	0.8549000	0.6451000		
		Co=A ₄	0.1451000	0.1451000	0.6451000		
		Si=A ₁	0.1568040	0.3431960	0.6568040		
		Si=A ₂	0.3431960	0.6568040	0.1568040		
		Si=A ₃	0.6568040	0.1568040	0.3431960		
		Si=A ₄	0.8431960	0.8431960	0.8431960		

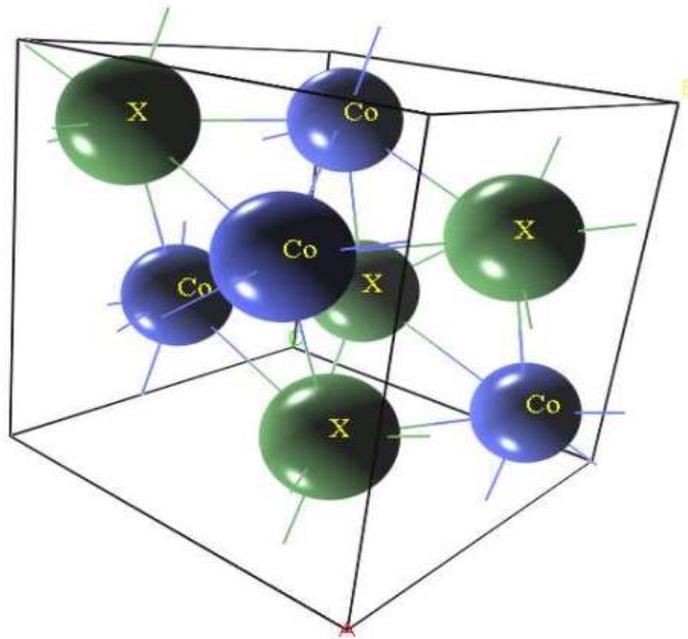


Figure.1: représentation de la maille élémentaire de la structure B20 des composés CoX(X=Ge,Si).[8]

I.2- Les propriétés électroniques

I.2.1- Introduction

Parmi les composés binaires intermétalliques étudiés dans ce recherche , il y en a ceux qui contiennent des éléments de métaux de transition. C'est pour cette raison que nous avons étudié quelques propriétés électroniques afin de vérifier s'il y a une corrélation entre les propriétés élastiques, les électrons-d des métaux de transition.

I.2.2- Structure de bandes d'énergie

Dans un solide, les niveaux d'énergie permis sont confinés dans une bande dont la largeur de l'ordre d'un électronvolt, dépend du cristal et du recouvrement des orbitales atomiques.

Les solides ont une structure de bandes, où on distingue les bandes d'énergie permises et les bandes d'énergie interdites. Les bandes d'énergie se remplissent selon la loi statistique de Fermi qui dépend de la température comme suit :

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E - E_f}{kT}\right)}} \quad (I.1)$$

La fonction de distribution de Fermi nous montre que quel que soit la température, si $E = E_f$, elle vérifie $f(E) = \frac{1}{2}$, d'autre part si $T=0$, $f(E) = 1$ pour $E < E_f$ et $f(E) = 0$ pour $E > E_f$, ainsi au zéro absolu tous les états d'énergie situés au-dessous du niveau de Fermi sont occupés, par contre tous les états d'énergie situés au-dessus sont vides. Le niveau de Fermi sépare les états occupés et les états vides, sa valeur est une caractéristique du matériau considéré.

Dans un solide, l'énergie d'un électron peut avoir des valeurs comprises dans un certains intervalles. On parle alors de bandes d'énergies permises. Elles sont séparées par une bande interdite appelé l'énergie du gap. Cette représentation en bandes d'énergie est une représentation simplifiée et partielle de la densité d'états électroniques.

Les deux bandes d'énergie de valence et de conduction jouent un rôle particulier dans la détermination des propriétés électroniques du solide. La dernière peut être vide ou partiellement remplie. Si, celle-ci est partiellement remplie le solide contient donc des électrons susceptibles de participer aux phénomènes de conduction, le cas d'un conducteur, si elle est vide et le gap est grand (de l'ordre de **10 eV** par exemple), le solide ne contient alors aucun électron capable de participer à la conduction et le solide est un isolant. Mais dans le cas, où elle est vide mais le gap est plus faible (de l'ordre de **1 à 2 eV**), donc le solide est un isolant à température nulle, mais une élévation de température permet de faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, cette conductivité augmente avec la température.

Dans le cas d'un conducteur le niveau de Fermi se trouve dans la bande permise (la bande de conduction). Les électrons peuvent alors se déplacer dans le système électronique, et circuler d'un atome à autre, mais dans le cas des isolants et les semi-conducteurs le niveau de Fermi est situé dans la bande interdite qui sépare les bandes de valence et de conduction.

Les électrons de la bande de valence contribuent à la cohésion locale du cristal (entre atomes voisins). Ces électrons sont dans des états localisés. Ils ne peuvent pas participer aux phénomènes de conduction. A l'inverse, les états de la bande de conduction sont délocalisés.

Ce sont les électrons qui participent à la conduction électronique. Les propriétés électroniques du solide dépendent donc essentiellement de la répartition des électrons dans ces deux bandes, ainsi que la largeur de la bande du gap [9].

La structure des bandes d'énergie montrent la dépendance des énergies électroniques au vecteur \vec{r} long des directions de symétrie élevées dans la zone de Brillouin. Cette structure fournit un outil utile pour l'analyse qualitative des propriétés électroniques du matériau [10].

I.2.3- Densité des états électroniques DOS et PDOS

La densité d'états électroniques est une grandeur essentielle pour la distribution d'énergie d'électrons dans les bandes de valence et de conduction [11].

Il existe des propriétés exigeant la connaissance de la densité d'état **DOS** (**DOS** ; Density Of States) ou partiel **PDOS** (**PDOS** ; Partial Density Of States), par exemple : l'analyse des fonctions diélectriques, propriétés de transport et la photoémission.

La densité d'état électronique, quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Elle est généralement notée par l'une des lettres g , ρ , n ou N . Plus précisément, on définit la densité d'états $N(E)$ par le fait que $\{N(E)dE\}$ est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre E et $(E + dE)$ par unité de volume du solide, ou plus fréquemment, par maille élémentaire du cristal étudié c.-à-d. l'intégrale de la fonction du spectre sur la première zone de Brillouin, la densité d'états (**DOS**) pour une bande d'indice n , est nommée par $N_n(E)$, définie comme suit :

$$N_n(E) = \int \frac{dk}{4\pi^3} \delta(E - E_n(k)) \quad (I.2)$$

Où, $E_n(k)$ décrit la dispersion de la bande donnée et l'intégrale est déterminée sur toute la zone de Brillouin. Une représentation alternative de la densité des états est basée sur le fait que $N_n(E)dE$ est proportionnel au nombre de vecteurs d'onde permis dans la $n^{\text{ième}}$ bande dans la gamme d'énergie de E à $E + dE$.

La densité des états d'énergie totale $N(E)$ est obtenue par la sommation de toutes les bandes. L'intégrale de $N(E)$ à partir du plus petit niveau jusqu'au niveau de Fermi nous

donne tout le nombre d'électrons dans la cellule primitive. En outre, le **DOS** est souvent utilisé pour l'analyse visuelle rapide de la structure des bandes d'énergie. Le **DOS** peut également aider à comprendre les changements de la structure électronique, lorsque la maille primitive est sous une contrainte externe.

Il est souvent utile de savoir si les crêtes principales dans le **DOS** sont de caractère des états électroniques *s*, *p*, *d* ou *f* dans le spectre d'énergie. Les analyses de **PDOS** peuvent résoudre ce problème et donnent une prédiction qualitative sur la nature de l'hybridation des niveaux d'électrons dans le système, sur l'origine des caractéristiques principales dans les spectres optiques [10]. Les calculs de **PDOS** sont basés sur l'analyse de population de **Mulliken** [11], permettant de calculer la contribution de chaque orbitale atomique à une bande d'énergie donnée et donne une bonne représentation de l'hybridation de tous les états électroniques *s*, *p*, *d* et *f*.

I.3- Les propriétés élastiques

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 .

I.3.1- Le tenseur de déformation

Sous l'action de forces appliquées, les corps solides se déforment [12]. Ils changent de forme et de volume. Les déformations d'un objet sont mesurées généralement à partir d'une position initiale, qui est la position de repos de l'objet dans laquelle aucune force n'est appliquée à l'objet. Pour représenter les déformations que subit un matériau sous l'action d'une contrainte, supposons que trois vecteurs orthogonaux \vec{x} , \vec{y} , \vec{z} de longueur unité soient liés au solide non déformés. Une petite déformation uniforme du solide fait changer l'orientation et la longueur des axes (voir **Figure I.1**).

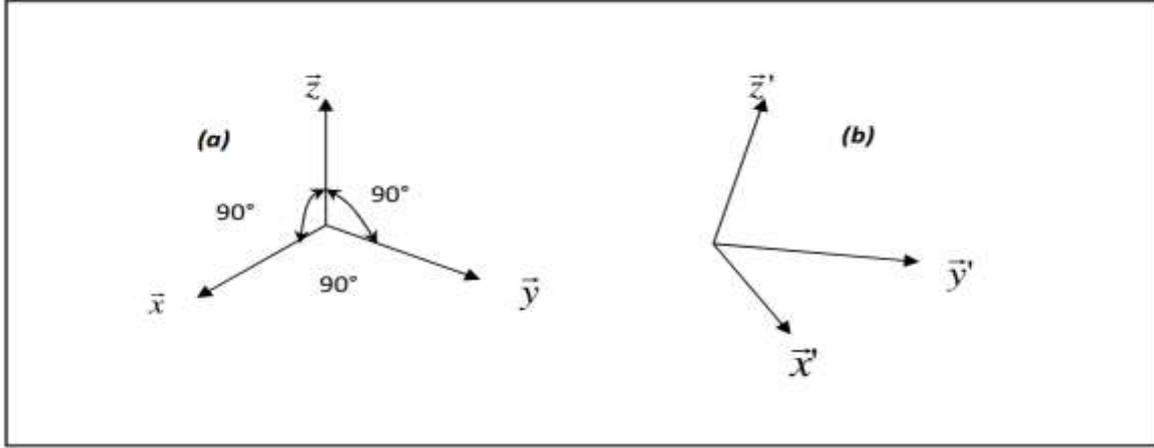


Figure.1: Axe de coordonnées : (a) état initial, (b) état déformé[12].

Les nouveaux axes peuvent être exprimés en fonctions des anciens :

$$\begin{cases} \vec{x}' = (1 + e_{xx})\vec{x} + e_{xy}\vec{y} + e_{xz}\vec{z} \\ \vec{y}' = e_{yx}\vec{x} + (1 + e_{yy})\vec{y} + e_{yz}\vec{z} \\ \vec{z}' = e_{zx}\vec{x} + e_{zy}\vec{y} + (1 + e_{zz})\vec{z} \end{cases} \quad (I.3)$$

Les $e_{\alpha\beta}$, α, β, x, y, z définissent la déformation .

Si la déformation est uniforme, le point initialement en $\vec{r} = x\vec{x} + y\vec{y} + z\vec{z}$ occupera la position $\vec{r}' = x\vec{x}' + y\vec{y}' + z\vec{z}'$. Le déplacement \vec{R} de la déformation est défini par :

$$\vec{R} = \vec{r}' - \vec{r} = x(\vec{x}' - \vec{x}) + y(\vec{y}' - \vec{y}) + z(\vec{z}' - \vec{z}) \quad (I.4)$$

Soit, d'après (I.3) :

$$\vec{R} = (x\epsilon_{xx} + y\epsilon_{yx} + z\epsilon_{zx})\vec{x} + (x\epsilon_{xy} + y\epsilon_{yy} + z\epsilon_{zy})\vec{y} + (x\epsilon_{xz} + y\epsilon_{yz} + z\epsilon_{zz})\vec{z} \quad (I.5)$$

Sous une forme plus générale :

$$\vec{R} = u(r)\vec{x}' + v(r)\vec{y}' + w(r)\vec{z}' \quad (I.6)$$

A partir des équations (I.5) et (I.6), un développement de \vec{R} en série Taylor avec $R(0) = 0$ donnera alors :

$$x \varepsilon_{xx} \approx x \frac{\delta u}{\delta x} \quad y \varepsilon_{yx} \approx y \frac{\delta u}{\delta y}; \text{ Etc.} \quad (\text{I.7})$$

Les composantes de la déformation seront définies d'une façon générale par la relation suivante : ij

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{I.8})$$

Avec : (X₁=X, X₂=y, X₃=Z) et (u₁=u, u₂=v, u₃=w)

Donc :

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\delta u}{\delta x}; \varepsilon_{yy} = \frac{\delta v}{\delta y}; \varepsilon_{zz} = \frac{\delta w}{\delta z} \quad z \quad (\text{I.9})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yx} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \\ \varepsilon_{xz} = \varepsilon_{zx} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) \\ \varepsilon_{zy} = \varepsilon_{yz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) \end{array} \right. \quad (\text{I.10})$$

Le tenseur de déformation symétrique s'écrit :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{I.11})$$

Les éléments diagonaux : $\frac{\delta u}{\delta x}, \frac{\delta v}{\delta y}, \frac{\delta w}{\delta z}$ 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 .

I.3.2- Le tenseur des contraintes

Après la description des déformations, nous introduisons ici le tenseur des contraintes qui va décrire en chaque point la répartition des forces internes. Nous verrons ensuite comment relier ce tenseur au tenseur de déformation par la loi de comportement.

La contrainte est par définition, la force qui s'exerce sur l'unité de surface du solide, et le tenseur des contraintes, noté σ est également une matrice 3×3 symétrique, c'est tout comme le tenseur des déformations. Les neuf composantes σ_{ij} du tenseur de contrainte σ sont représentées sur **la Figure I.2**. Dans cette notation, le premier indice (i) indique la direction de la force et le deuxième indice (j) indique la normale au plan sur lequel s'applique la force.

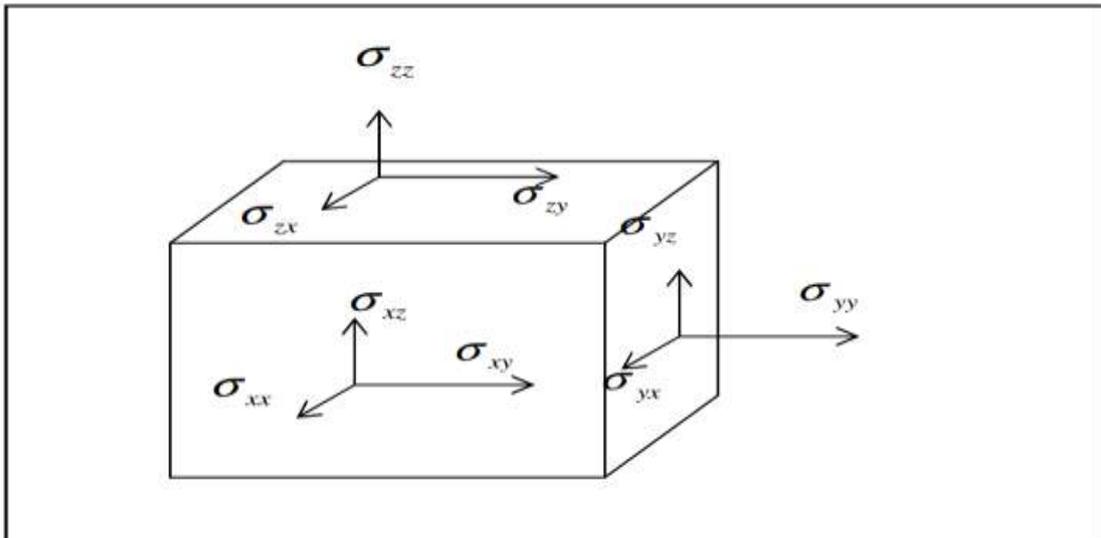


Figure.2: Les composantes du tenseur des contraintes[12].

Les composantes σ_{ij} sont appelés contrainte normales, car elle agisse perpendiculairement à la face. Les éléments σ_{ij} avec $i \neq j$ sont les contraintes tangentielles puisque elle agisse sur le plan de la surface. Les composantes de la contrainte ont la dimension d'une force par unité de surface ou d'une énergie par unité de volume. Les composantes de la déformation sont des rapports de longueurs et par conséquent ils n'ont donc pas de dimension.

Si on fait une expérience de traction sur un matériau, on constate que, tant que les efforts de traction ne dépassent pas une certaine limite, la relation contrainte déformation reste linéaire. Cependant au-delà du seuil, on constate que la linéarité et la mémoire de la configuration initiale sont perdues : le matériau a une loi de comportement différent.

La courbe de **la Figure.3:** montre le comportement d'un matériau sous l'effet d'une déformation. On y constate clairement deux comportements.

Le tenseur des contraintes est symétrique et il s'écrit :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{I.12})$$

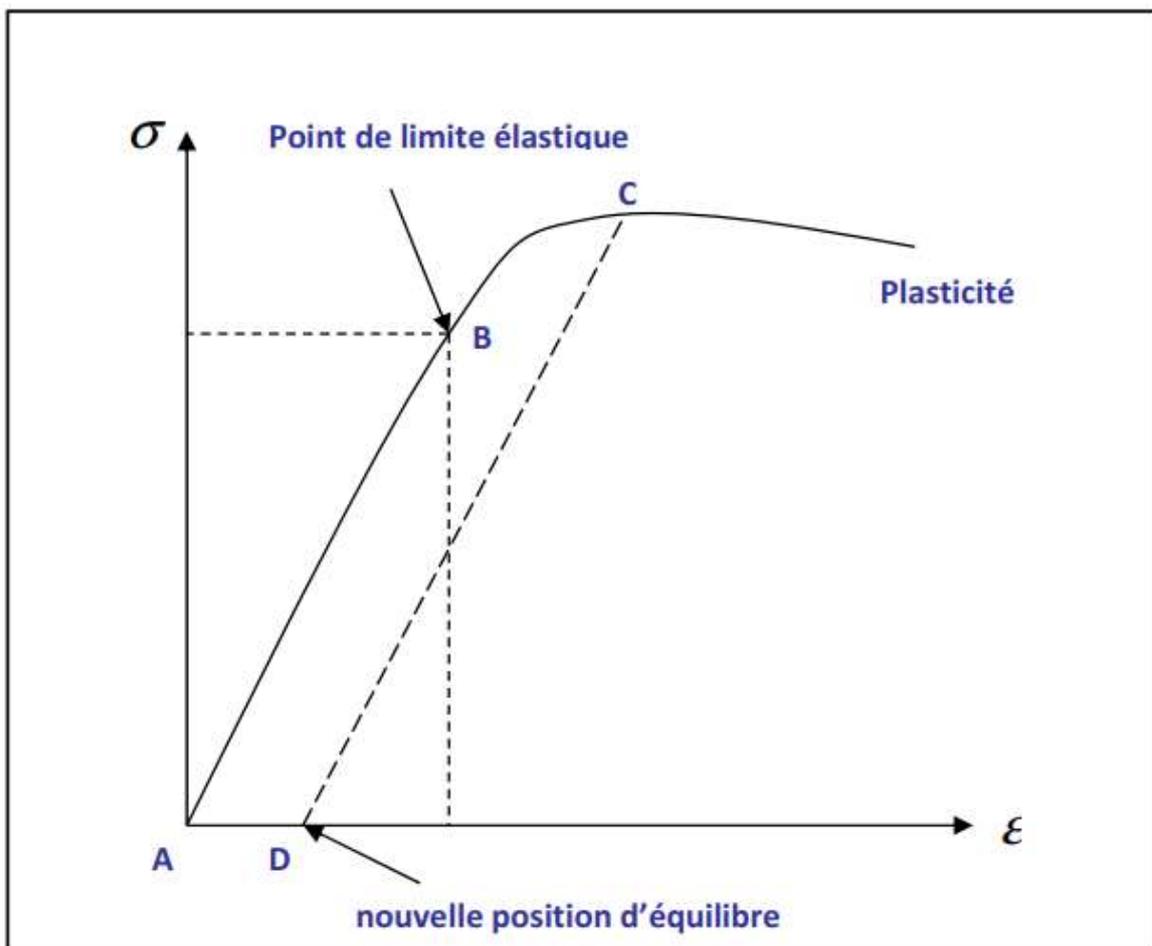


Figure.3: Type de comportement d'un matériau sous l'effet de déformation. Entre les états A et B, le matériau est élastique, il devient ensuite plastique si l'on augmente la déformation jusqu'en C. Relâcher la contrainte en C fera revenir le matériau dans une nouvelle position d'équilibre D, selon une pente égale à celle de son comportement élastique.[12].

I.3.3- La loi de Hooke

Si l'on reste en deca d'une certaine limite, la limite élastique, les déformations subies par un cristal sont réversibles. De plus, pour de faibles déformations, on constate que la

quantité de déformation est proportionnelle aux contraintes appliquées, cela implique que le tenseur des déformations d'un cristal peut être reliées au tenseur des contraintes par une loi linéaire (**loi de Hooke**). On définit ainsi un tenseur de rang 4, C de composantes C_{ijkl} où i, j, k et l varient de 1 à 3 tel que :

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l}^3 C_{ijkl} \epsilon_{ij} \tag{I.13}$$

Les symétries des tenseurs de contraintes et de déformations font que ce tenseur de rang 4, C_{ijkl} se ramène généralement à une matrice $C_{\alpha\beta}$, 6×6 (notation de Voigt) :

Notation tensorielle	xx	yy	zz	xy	Xz	yz
Notation matricielle	1	2	3	4	5	6

Le tenseur des contraintes devient un vecteur σ_α tel que :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \rightarrow \sigma_\alpha = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} = \sigma_1 \\ \sigma_{yy} = \sigma_2 \\ \sigma_{zz} = \sigma_3 \\ \sigma_{xy} = \sigma_4 \\ \sigma_{xz} = \sigma_5 \\ \sigma_{yz} = \sigma_6 \end{bmatrix} \quad \alpha = 1,2,\dots,6 \tag{I.14}$$

Le tenseur des déformations devient un vecteur ϵ_β tel que :

$$\epsilon = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{bmatrix} \rightarrow \epsilon_\beta = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} = \epsilon_1 \\ \epsilon_{yy} = \epsilon_2 \\ \epsilon_{zz} = \epsilon_3 \\ 2\epsilon_{xy} = \epsilon_4 \\ 2\epsilon_{xz} = \epsilon_5 \\ 2\epsilon_{yz} = \epsilon_6 \end{bmatrix} \quad \beta = 1,2,\dots,6 \tag{I.15}$$

La loi de Hooke s'exprime alors :

$$\sigma_{\alpha} = \sum_{\beta=1}^6 C_{\alpha\beta} \varepsilon_{\beta} \tag{I.16}$$

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \tag{I.17}$$

Les $C_{\alpha\beta}$ représentent les composantes du tenseur des constantes élastiques qui s'est réduit maintenant à une matrice 6×6 , possédant 36 coefficients. Des considérations sur le travail et l'énergie permettent de ramener ce nombre à 21 (cette matrice de 6×6 éléments est symétrique) :

La symétrie du cristal diminue encore le nombre de paramètres indépendants. Dans le système cubique, il n'y en a plus que trois éléments indépendants non nul : C_{11} , C_{12} et C_{44} . La matrice C s'écrit dans ce cas :

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \tag{III.18}$$

Références bibliographiques

- [1] N. Boukhris / étude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques des alliages PbSe_{1-x}S_x, PbSe_{1-x}Te_x et PbS_{1-x}Te_x par la méthode FP-LAPW université Badji Mokhtar. Annaba (2011).
- [2] A. Lounis / Polarisation magnétique à l'interface des métaux de transition ferromagnétique/ semiconducteurs - Thèse de doctorat université de Mouloud Mammeri Tizi Ouzou.
- [3] G.I. Ameereh, B.A. Hamad, J.M. Khalifeh / *Physica B*. 403, (2008) 3503– 3508.
- [4] N. Kanazawa et al. / *Appl. Phys. Lett.* 100, (2012) 093902-093902.
- [5] Y. Liu et al. / *Physica B*. 407, (2012) 4700-4705.
- [6] Tsai et al. / *American Chemical Society*. 5, (2011) 9552–9558.
- [7] R. Delattre / étude et simulation de la siliciuration du cobalt en couches ultraminces pour la microélectronique cinétique de formation contraintes texture et redistributions des dopants thèses- de doctorat université d'aix-marseille (2013).
- [8] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College: Philadelphia (1976).
- [9] M. Segall, M. Probert, C. Pickard, P. Hasnip, S. Clark, K. Refson, M. Payne, *CASTEP version 3.2 Ab-initio Total Energy Program* (2004).
- [10] TIMAOUI Mohamed Abdeldjalil. Thèse de Doctorat Contribution à l'étude des propriétés physiques des alliages binaires à base de cobalt de type CoX, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf.
- [11] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1833-1846 (1955).
- [12] Warren E. Pikett, *Computer Physics Report* **9**, (1989) 115.
- [13] Mme SEBIHI Nassima Thèse de Doctorat, Propriétés structurales et élastiques des intermétalliques ternaires : ScTSi (T = Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt), YTX (T = Ni, Ir et X = Si, Ge, Sn, Pb), REMgGa (RE = Y, Ce-Nd, Sm-Tm, Lu) et REAuGe (RE = Sc, Y, La-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu) UNIVERSITE DE SETIF 1 – SETIF.

Chapitre II
Rappels des éléments
théoriques

II.1-Introduction

Nous commençons ce chapitre par un rappel sur l'équation de Schrödinger qui est le point de départ de tous les développements des méthodes de calculs **Ab-initio** et décrire brièvement l'approximation de **Born-Oppenheimer**, la théorie de Hartree et la théorie de **Hartree-Fock**. Par la suite nous présentons les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (**DFT; Density Functional Theory**). Pour le traitement de l'interaction électron-électron, nous avons utilisé l'Approximation de la Densité Local (**LDA; Local Density Approximation**) et l'Approximation du **Gradient Généralisé (GGA; Generalized Gradient Approximation)** et pour le traitement de l'interaction électron de cœur-électron de valence nous avons utilisé la théorie des **Pseudo-Potentiels (PP)**.

II.2- Approches Ab-initio

La première exploitation des calculs **Ab-initio**, est faite en **1985**, par **R. Car** et **M. Parrinello** [1]. Depuis cette date, cette méthode a porté de très beaux fruits et essaimé dans de nombreuses directions de la recherche surtout avec la disponibilité d'ordinateurs de plus en plus puissants grâce aux avancées technologiques dans le domaine de la micro-informatique.

La simulation sur un ordinateur offre une manière qualitative d'étudier les propriétés de la matière et donne au simulateur une possibilité d'établir le modèle d'un vrai système et explore son comportement. Les approches **Ab-initio** constituant le fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**). Les codes de calcul dans tous les domaines et spécialement l'état de la matière; solide, liquide ou gaz ont été mis en service ces trois dernières décennies. Devenus de plus en plus sophistiqués pour décrire plus précisément l'interaction des phases.

Les calculs **Ab-initio** ou du premier principe, cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser des variables ajustables [2].

Le point de départ de tous les développements est l'équation de Schrödinger.

II.2.1-L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires

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

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = E \psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \quad (\text{II.1})$$

Où : \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et énergie potentielle), aussi bien ceux apportés par les noyaux que ceux apportés par les électrons. E Est l'énergie totale du cristal, et $\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)$ est la fonction d'onde du système. Elle est donnée par :

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots) \quad (\text{II.2})$$

Elle contient toute l'information du système, elle est fonction des coordonnées des noyaux \mathbf{R}_α ($\alpha = 1 \dots N_\alpha$), N_α est le nombre d'atomes dans le système et des coordonnées d'électrons \mathbf{r}_i ($i = 1 \dots N_e$), N_e est le nombre d'électrons. L'opérateur Hamiltonien comprend toutes les formes d'énergie notamment :

1) L'énergie cinétique totale des électrons :

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} T_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \quad (\text{II.3})$$

Où : m est la masse de l'électron.

2) L'énergie cinétique totale des noyaux :

$$T_z = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} T_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_\alpha}{2M} \right) \quad (\text{II.4})$$

Où : M est la masse du noyau.

3) L'énergie d'interaction des électrons entre eux :

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II.5})$$

4) L'énergie d'interaction des noyaux entre eux :

$$U_Z = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (\text{II.6})$$

Avec : $(Z_\alpha e)$ et $(Z_\beta e)$ sont la charge des noyaux α et β respectivement.

5) L'énergie d'interaction noyaux-électrons :

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

L'équation de Schrödinger s'écrira sous la forme :

$$(T_e + T_z + U_e + U_z + U_{eZ})\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (\text{II.8})$$

Cette équation contient $[3(Z+1)N_\alpha]$ variables, et puisque on trouve dans un cm^3 d'un solide cristallin près de 10^{22} atomes, il est plus qu'évident que l'on ne saurait obtenir une solution car il s'agit d'un problème à N corps qui n'est résolu que si on fait un certain nombre d'approximations. A l'ordre **zéro** on trouve l'approximation de **Born-Oppenheimer** ou l'**approximation adiabatique**.

II.2.2- L'approximation de Born-Oppenheimer

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, ce qui est justifiée par le fait que la masse des noyaux est bien supérieure à celle des électrons. Ces électrons se trouvent à tout moment dans l'état fondamental correspondant à la position

courante des noyaux, c'est-à-dire pour des particules aussi rapides que le sont les électrons ce sont les positions instantanées des noyaux qui importent. Quant aux noyaux, leur mouvement ne pourra être affecté par la position instantanée de chacun des électrons, ce n'est que la moyenne des mouvements de l'ensemble des électrons qui peut avoir de l'importance. L'hypothèse la plus grossière que l'on pourrait faire est celle qui imposerait que les noyaux atomiques soient immobiles. En adoptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante, mais que l'on peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine. Compte tenu de ce que $\mathbf{T}_Z = \mathbf{0}$ et $\mathbf{U}_Z = \mathbf{0}$, nous pouvons définir une fonction d'onde Ψ_e comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau Hamiltonien, c'est l'Hamiltonien des électrons qui est donnée par :

$$H_e = T_e + U_e + U_{eZ} \quad (\text{II.9})$$

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

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.10})$$

$$\left[\sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha^0|} \right] \Psi_e(r, R_\alpha^0) = E_e(R_\alpha^0) \Psi_e(r, R_\alpha^0) \quad (\text{II.11})$$

Dans cette équation comme dans l'expression de Ψ_e , le \mathbf{R}_α^0 apparaît non plus comme une variable mais plutôt comme un paramètre. E_e Représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ électrique créé par les noyaux fixes.

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction Ψ . En outre, tous les termes de l'Hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle 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.

II.2.3- L'approximation de Hartree

Les simplifications résultantes de l'approximation de Born-Oppenheimer montrent que la fonction d'onde des électrons satisfait à l'équation (II.11). Cette dernière équation ne peut plus, 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 produit par tous les autres électrons et désignons par Ω_i l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ. Il est évidant que cette énergie Ω_i ne dépend que des coordonnées \mathbf{r}_i de l'électron i considéré, $\Omega_i = \Omega_i(\mathbf{r}_i)$.

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

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \rightarrow \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i(\mathbf{r}_i)$$

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

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

$$\hat{H}_e = \left[\sum_i \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} + \sum_{i\alpha} U_{i\alpha} \right] = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^{N_e} \left(\sum_{\alpha} U_{i\alpha} \right) = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{H}_i \tag{II.12}$$

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

$$\hat{H}_i = \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \Omega_i(r_i) + U_i(r_i) \quad (\text{II.13})$$

Puisque l'Hamiltonien maintenant ne comprend plus de terme représentant l'énergie d'interaction entre électrons, la fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonctions 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.

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots) = \prod_i \Psi_i(r_i) \quad (\text{II.14})$$

$$E_e = \sum_i E_i \quad (\text{II.15})$$

Ceci montre que la mise en œuvre du champ self consistant permet de réduire le problème de plusieurs électrons à celui d'un seul électron. En écrivant l'équation de Schrödinger de la partie électronique de l'Hamiltonien du cristal sous les deux formes équivalentes, l'équation (II.12), compte tenu du fait que $\Omega_i(r_i)$ ne doit être fonction que des coordonnées de l'électron i , en multipliant par Ψ_e^* et en intégrant par rapport aux coordonnées de tous les électrons, on obtient :

$$\sum_i \int \Psi_e^* \Omega_i(r_i) \Psi_e d\tau_e = \sum_i \int \Psi_e^* \frac{1}{2} \sum_{j(j \neq i)} U_{ij} \Psi_e d\tau_e \quad (\text{II.16})$$

Avec :

$$\Psi_e = \prod_i \Psi_i(r_i) \text{ et } d\tau_e = d\tau_i d\tau_j$$

Nous trouvons :

$$\Omega_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \int \frac{|\Psi_j(r_j)|^2 e^2}{|r_i - r_j|} d\tau_j \quad (\text{II.17})$$

Le sens physique de cette équation est le suivant : $e|\Psi_j(\mathbf{r}_j)|^2$ représente la densité de charge du nuage électronique de l'électron j en un point de coordonnée \mathbf{r}_j .

Le produit $|\Psi_j(\mathbf{r}_j)|^2 e^2 d\tau_j$; j est l'élément de la charge électronique qui détermine le potentiel au point \mathbf{r}_i , en intégrant par rapport à toutes les coordonnées de l'électron j .

L'équation définissant les fonctions $\Psi_i(\mathbf{r}_i)$ devient :

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\Delta\Psi_i(r_i) + \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int |\Psi_j(r_j)|^2 \frac{e^2}{r_{ij}} d\tau_j \right] \Psi_i(r_i) + U_i(r_i, R_1, R_2, \dots) \Psi_i(r_i) = E_i \Psi_i(r_i)$$

(II.18)

Cette équation, dite de Hartree est une équation intégral-différentielle dont la solution ne peut être trouvée que par des approximations successives. Le défaut principal de l'équation de Hartree est qu'elle ne tient pas compte du principe de Pauli. Si on fait intervenir le principe de Pauli on aboutit à l'équation de Hartree-Fock.

II.2.4- L'approximation de Hartree-Fock

Une combinaison convenable des fonctions d'onde des électrons prise à part est décrite par un déterminant de Slater [3] :

$$\Psi_e(x_1, x_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(x_1) & \Phi_2(x_1) & \dots & \Phi_{N_e}(x_1) \\ \Phi_1(x_2) & \Phi_2(x_2) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(x_{N_e}) & \dots & \dots & \Phi_{N_e}(x_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (II.19)$$

Où : N_e : est le nombre d'électrons.

Et $\Phi_i(\mathbf{x}_i)$: est la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons, nommée la spin-orbitale. Dans cette notation la $i^{\text{ème}}$ colonne du déterminant représente le $i^{\text{ème}}$ électron décrit par différentes spin-orbitales et la $j^{\text{ème}}$ ligne représente la même spin-orbitale décrivant les différents électrons.

En utilisant le déterminant de Slater pour exprimer Ψ_e , nous trouvons l'expression de l'énergie :

$$E = \int \Psi_e^*(x_1, x_2, \dots) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i, \dots, R_i, \dots) \right] \Psi_e(x_1, x_2, \dots) dx_e + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Psi_e^*(x_1, x_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi_e(x_1, x_2, \dots) dx_e \quad (\text{II.20})$$

Notons que la première intégrale de cette équation est identique au terme correspondant à l'équation de Hartree, et le deuxième terme contient des intégrales d'échange qui n'existent pas dans l'équation de Hartree.

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Psi_e^*(x_1, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi_e(x_1, \dots) dx_e = \frac{1}{2N_e!} \sum_{ij} \sum_{k\ell} (-1)^{k+\ell} \int \Phi_k^*(x_i) \Phi_\ell^*(x_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \Phi_k(x_j) \Phi_\ell(x_i) dx_i dx_j \quad (\text{II.21})$$

Lorsque ($\mathbf{k}=\mathbf{l}$) nous retrouvons l'énergie d'interaction électrostatique moyenne de Hartree E_H , et lorsque ($\mathbf{k} \neq \mathbf{l}$) nous obtenons l'énergie d'échange E_X

$$E_H = \frac{1}{2N_e!} \sum_{k,\ell} \int \frac{\Phi_k^*(x_i) \Phi_\ell^*(x_j) e^2 \Phi_k(x_i) \Phi_\ell(x_j)}{|r_i - r_j|} dx_i dx_j \quad (\text{II.22})$$

$$E_X = \frac{1}{2N_e!} \sum_{k,\ell} \int \frac{\Phi_k^*(x_i) \Phi_\ell^*(x_j) e^2 \Phi_k(x_j) \Phi_\ell(x_i)}{|r_i - r_j|} dx_i dx_j \quad (\text{II.23})$$

On voit donc que l'Hamiltonien mono-électronique contient un terme qui décrit l'interaction coulombienne classique entre électrons (terme de Hartree) et un terme purement quantique (terme d'échange) qui résulte de l'application du principe de Pauli. Ce terme, qui

est attractif, atténue le caractère répulsif des interactions coulombiennes entre électrons. Il traduit le fait que deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même position.

Ainsi chaque électron est entouré d'un trou d'échange qui maintient les autres électrons à une certaine distance, ce qui diminue la répulsion coulombienne qui est une fonction décroissante de la distance entre particules ayant une charge de même signe. L'approximation d'**HartreeFock** permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un seul corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons.

C'est pourquoi il faut résoudre l'Hamiltonien mono électronique de façon auto cohérente à partir d'un ensemble d'états initiaux. Pour cela on procède de la façon suivante :

1. On suppose une distribution spatiale des noyaux, ce qui détermine l'énergie d'interaction entre noyaux ainsi que le potentiel de Hartree en tout point de l'espace.

2. On résout de façon cohérente les équations mono-électroniques **(II.10)**.

- Pour cela on choisit une base initiale d'orbitales, généralement des orbitales atomiques ou ondes planes. A l'aide de cette base on calcule les potentiels d'interactions $V_H(\mathbf{r})$ et $V_{XC}(\mathbf{r})$ que l'on introduit dans les équations mono-électroniques.

- La résolution des équations mono-électroniques est alors possible et fournit un deuxième jeu de fonctions mono-électroniques à partir desquelles on réévalue les termes

$V_H(\mathbf{r})$, et, $V_{XC}(\mathbf{r})$.

- On réitère la procédure jusqu'à ce que l'on obtienne un jeu de fonctions mono-électroniques ainsi que les valeurs propres qui n'évoluent plus (valeurs stationnaires).

3. On calcule alors l'énergie totale du système d'atomes et l'on ajuste la distribution spatiale des noyaux de façon à minimiser cette énergie totale.

Cette méthode, qui est assez lourde, n'est pas pour autant exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonctions beaucoup plus étendues que celui couvert par un déterminant de Slater. Ainsi en utilisant la fonction d'essai **(II.19)** on ne peut espérer obtenir qu'une borne supérieure de l'énergie de l'état fondamental. On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant Ψ comme une somme de déterminants de Slater. Cela rendrait le calcul très lourd du point de

vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de la densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

II.3- Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (DFT ; Density Functional Theory)

Dans cette partie, toutes les équations sont écrites en unités atomiques, c'est-à-dire avec $\hbar = m = e = 1$, m étant la masse de l'électron et e est la charge élémentaire (un électron a donc une charge égale à (-1)).

Dans toutes les méthodes Ab-initio décrivant un système à N électrons, on recherche une approximation de la fonction d'onde exacte qui contient toutes les informations accessibles du système. Toutefois ces calculs sont très coûteux en temps et en mémoire, notamment lorsqu'on souhaite étudier des systèmes relativement grands. Par conséquent, il est légitime d'essayer de développer des théories moins coûteuses même en risque de perdre une partie de l'information.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a pour objet de décrire un système en considérant la densité $n(\mathbf{r})$ comme une variable de base. Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent Thomas [4, 5] et Fermi [6, 7]. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène. Ce modèle amélioré par Dirac [8] avec un terme d'échange, ne permet pas de rendre compte la stabilité des molécules vis-à-vis des dissociations. Un peu plus tard, Slater [9] proposa un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme amélioré avec un potentiel local.

La DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [10] qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité.

Dans cette partie, nous présentons brièvement les principes de la DFT et son application en physique moléculaire. Puis nous discuterons différentes fonctionnelles couramment utilisées et leurs propriétés. Enfin, nous rappellerons brièvement les succès et les limites de la DFT.

II.3.1- Principe de la théorie fonctionnelle de la densité DFT

Lors des paragraphes précédents, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique $n(\mathbf{r})$. Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent [11].

La densité électronique $n(\mathbf{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N_e (nombre total des électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tous l'espace

$$\left\{ \begin{array}{l} n(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \\ \int n(\vec{r}) dr = N_e \end{array} \right. \quad (\text{II.24})$$

Où : $n(\mathbf{r})$ représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire $d\tau$ défini par \mathbf{r} . Ainsi la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (par diffraction X).

Finalement on peut remarquer que $n(\mathbf{r})$ semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que la fonction d'onde ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique. L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn [10] que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux postulats.

II.3.2- La DFT comme une théorie de plusieurs corps : Le théorème de HohenbergKohn

La DFT a pour objectif de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé

d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Elle repose sur un théorème fondamental qui se divise en deux parties, démontré par Hohenberg-Kohn.

II.3.2.1- Premier postulat du théorème de Hohenberg-Kohn (La densité comme une variable de base)

La première partie du théorème de Hohenberg-Kohn déclare que [10] :

« *Chaque quantité observable d'un système quantique stationnaire est déterminée par la densité électronique de l'état fondamentale, seule* ».

Le premier postulat de théorème de **Hohenberg-Kohn** consiste à donner une justification théorique à l'idée que l'énergie de l'état fondamental du système d'électrons, soumis à un potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ (par exemple le champ créé par les noyaux ou encore un champ appliqué, etc.) est une fonctionnelle qui dépend uniquement de la densité électronique $n(\mathbf{r})$ sans aucun recours à la fonction d'onde [10].

Ceci montre que toute observable d'un système à plusieurs électrons est une fonctionnelle de la densité électronique constitue la base théorique de la **DFT**.

Démonstration

Considerons un système de N électrons non-relativistes dans un potentiel extérieur V . Dans l'approximation de **Born Oppenheimer**, l'Hamiltonien du système est donné par :

$$H = T + V + V_{ee} \quad (\text{II.25})$$

Où : T et V_{ee} sont les opérateurs d'énergie cinétique et d'énergie d'interaction électron-électron respectivement.

Cette première partie du théorème montre qu'il y'a une correspondance biunivoque entre la densité fondamentale $n(\mathbf{r})$ et le potentiel extérieur V (l'interaction ions-électrons dans ce cas).

La preuve est faite en deux étapes :

a) Si V et V' sont deux potentiels différents par plus d'une constante C , ils ne conduisent pas à la même fonction d'onde de l'état fondamental $\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$.

b) Si les états fondamentaux ψ et ψ' des deux Hamiltoniens H et H' sont différents, ils ne peuvent pas donner la même densité électronique $n(\mathbf{r})$.

Il s'ensuit de (a) pour l'état fondamental ψ associé au potentiel V et pour l'état fondamentale ψ' associé au potentiel V' :

$$\begin{aligned} (T + V_{ee} + V) |\Psi\rangle &= E|\Psi\rangle \\ (T + V_{ee} + V') |\Psi'\rangle &= E'|\Psi'\rangle \end{aligned} \tag{II.26}$$

En supposant que $\psi = \psi'$, on trouve :

$$(V - V') |\Psi\rangle = (E - E')|\Psi\rangle \tag{II.27}$$

Ce qui donne immédiatement $V = V' + C$, et cela est en contradiction avec la supposition donnée en (a).

En utilisant maintenant le principe variationnel dans le cas de (b) on peut démontrer que si $\psi \neq \psi'$ cela implique que $n(\mathbf{r}) \neq n'(\mathbf{r})$.

Si ψ est la fonction d'onde de l'état fondamental associée avec l'Hamiltonien \hat{H} alors :

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H + V - V' | \Psi' \rangle \\ &= E' + \int n'(r)[v(r) - v'(r)]dr \end{aligned} \tag{II.28}$$

Si maintenant ψ' est la fonction d'onde de l'état fondamental associé à l'Hamiltonien \hat{H}' alors :

$$\begin{aligned} E' &= \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi | H + V' - V | \Psi \rangle \\ &= E + \int n(r)[v'(r) - v(r)]dr \end{aligned} \tag{II.29}$$

L'addition de (II.28) et (II.29) en supposant que $n(\mathbf{r}) = n'(\mathbf{r})$ conduit à la contradiction :

$$E + E' < E + E' \tag{II.30}$$

D'où on conclut que $\mathbf{n}(\mathbf{r}) \neq \mathbf{n}(\mathbf{r})'$ ce qui implique qu'il y a une correspondance biunivoque entre la densité fondamentale, la fonction d'onde et le potentiel. Par conséquent chaque observable du système est une fonctionnelle unique de la densité électronique donnée par :

$$\langle \Psi[n] | O | \Psi[n] \rangle = O[n] \quad (\text{II.31})$$

II.3.2.2- Deuxième postulat du théorème de Hohenberg-Kohn (Le principe variationnel)

Dans la première partie du théorème de **Hohenberg-Kohn**, on a montré que ψ est une fonctionnelle de la densité, et par suite \hat{T} et \hat{V} le sont aussi, alors **Hohenberg** et **Kohn** ont défini la fonctionnelle:

$$F[n(r)] = \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle \quad (\text{II.32})$$

$$F[n(r)] = T[n(r)] + V_{ee}[n(r)] \quad (\text{II.33})$$

Qui est une fonctionnelle universelle, vraie pour n'importe quel nombre de particules et n'importe quel potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$.

A l'aide de cette fonctionnelle, ils définissent pour un potentiel donné, la fonctionnelle d'énergie :

$$E[n(r)] = \int V_{\text{ext}}(r) n(r) dr + F[n(r)] \quad (\text{II.34})$$

On va voir maintenant à travers le principe variationnel que le minimum de $E[\mathbf{n}(\mathbf{r})]$ est obtenu pour la valeur fondamentale exacte de la densité $\mathbf{n}(\mathbf{r})$.

Soit $\psi(\mathbf{r})$ la fonction d'onde de l'état fondamental, par le principe variationnel de Reileigh-Ritz, on a :

$$E[n(r)] = \langle \Psi(r) | H | \Psi(r) \rangle < \langle \Psi'(r) | H | \Psi'(r) \rangle = E[n'(r)] \quad (\text{II.35})$$

Donc le minimum de l'énergie est établi par rapport à toutes les densités $\mathbf{n}'(\mathbf{r})$ associées avec d'autres potentiels extérieurs $\mathbf{V}'(\mathbf{r})$, d'où la deuxième partie du théorème :

« Une fonctionnelle universelle pour l'énergie $E[\mathbf{n}(\mathbf{r})]$ peut être définie pour tout système d'électrons. Pour un $\mathbf{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ donné, l'énergie fondamentale exacte est le minimum absolu par rapport à $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, et la densité $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ qui minimise cette fonctionnelle est la densité fondamentale exacte ».

II.3.3- La DFT comme une théorie à un seul corps (Les équations de Kohn-Sham)

Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, **Thomas** et **Fermi** avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité [5, 6]. Le point faible de cette démarche résidait cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitales, il ne leur permettait pas d'atteindre une précision satisfaisante. Après une quarantaine d'année d'efforts, c'est finalement l'approche de **Kohn** et **Sham** [12, 13] qui s'est imposée, car le seul terme qu'elle laisse indéterminé est le plus petit de l'énergie totale : le terme d'échange-corrélation. L'idée de **Kohn-Sham** est d'introduire un système de particules sans interaction et dont l'état fondamental est caractérisé en tout point par la même densité $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ que celle de l'état fondamental réel.

La démarche de **Kohn-Sham** comporte deux étapes:

- Les orbitales sont réintroduites, afin de traiter le terme d'énergie cinétique de manière exacte.
- Le système étudié est redéfini par rapport à un système d'électrons sans interaction de même densité $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, de façon à faire apparaître les termes d'interaction comme des corrections aux autres termes.

C'est à dire ils ont démontré qu'il est possible d'aborder le problème à N corps en interaction en utilisant une base de N orbitales à une particule se sont les orbitales de **Kohn-Sham**.

On a vu à partir du théorème de **Hohenberg-Kohn** que l'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $\mathbf{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ peut s'écrire sous la forme :

$$E = \int V_{ext}(r)n(r)dr + F[n(r)] \quad (\text{II.36})$$

Où : $F[n(\mathbf{r})]$ représente une fonctionnelle universelle qui peut se mettre sous la forme :

$$F[n(r)] = T[n(r)] + V_{ee}[n(r)] \quad (\text{II.37})$$

Où : $T[n(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle énergie cinétique, et $V_{ee}(n)$ est la fonctionnelle représentant l'interaction électron-électron donné par :

$$V_{ee}[n] = \iint \frac{n(r)n(r')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + W_{ee}[n] \quad (\text{II.38})$$

Le terme intégrale représente la répulsion électron-électron classique et $W_{ee}(n)$ est le terme non classique de l'interaction électron-électron.

Si la fonctionnelle universelle $F[n(\mathbf{r})]$ était connue, il serait relativement simple d'utiliser le principe variationnel (la deuxième partie du théorème de **Hohenberg-Kohn**) pour déterminer l'énergie et la densité d'électrons de l'état fondamental, quel que soit le potentiel externe considéré. Cependant, ce n'est pas le cas car cette fonctionnelle n'est pas connue et toute la complexité du problème à N électrons réside dans sa détermination.

A cette situation, il est utile de noter que les deux parties du théorème suscités s'appliquent bien également à un système d'électrons non-interagissant, **c.à.d.** sans terme de répulsion électron-électron. **Kohn** et **Sham** ont considéré un tel système (de référence) dont l'Hamiltonien est :

$$H_S = T + V \quad (\text{II.39})$$

$$H_S = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(r_i) \right] \quad (\text{II.40})$$

La fonction d'onde d'un tel système peut se mettre sous la forme d'un produit de N fonctions individuelles ou encore d'un déterminant de Slater si on veut tenir compte du

principe d'exclusion de Pauli. Ces fonctions individuelles permettent de déterminer la densité électronique en tout point de l'espace :

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(r)|^2 \quad (\text{II.41})$$

Où $[\Phi_i(r)]$ représentent les orbitales mono électroniques. Dans ce cas, l'énergie cinétique peut se mettre sous la forme :

$$T_s[n] = \sum_{j=1}^N \left(-\frac{1}{2} \int \Phi_j^* \Delta \Phi_j d^3 r_j \right) \quad (\text{II.42})$$

Kohn et **Sham** ont résolu le problème de façon à faire correspondre $T_S[n]$ à l'énergie cinétique exacte.

Ces auteurs ont défini une fonctionnelle $E_{xc}[n]$, qui correspond à l'échange corrélation, par :

$$F[n] = T_S[n] + \iint \frac{n(r)n(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r d^3 r' + E_{xc}[n] \quad (\text{II.43})$$

D'après les équations (II.40), (II.42) et (II.43) on peut écrire :

$$E_{xc}[n] = T[n] - T_S[n] + W_{ee}[n] \quad (\text{II.44})$$

Cela signifie que la fonctionnelle énergie d'échange et de corrélation contient la différence entre $T[n]$ et $T_S[n]$, vraisemblablement assez petite, et la partie non classique de l'interaction électron-électron.

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

$$E_{KS} [n(r)] = T_s [n(r)] + \underbrace{\frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr'}_{E_H} + \int V_{ext}(r)n(r)dr + E_{XC} [n(r)] \quad (\text{II.45})$$

En appliquant le principe variationnel à cette fonctionnelle on trouve :

$$\frac{\delta E_{KS} [n]}{\delta n(r)} = V_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3r + \frac{\delta T_s [n]}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{XC} [n]}{\delta n(r)} \quad (\text{II.46})$$

Si on compare l'équation (II.46) ci-dessus à l'équation similaire pour un système d'électrons sans interactions, se déplaçant dans un potentiel effectif $V_{eff}(r)$:

$$\frac{\delta E [n]}{\delta n(r)} = V_{eff}(r) + \frac{\delta T_s [n]}{\delta n(r)} \quad (\text{II.47})$$

On trouve que les deux équations sont identiques à condition que :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3r + \frac{\delta E_{XC} [n]}{\delta n(r)} \quad (\text{II.48})$$

Ainsi, la densité d'électrons qui satisfait l'équation (II.45) peut être obtenue en résolvant l'équation type de Schrödinger à un électron, correspondant à des électrons sans interactions se déplaçant dans le potentiel effectif $V_{eff}(r)$.

$$H_S \Phi_i(r) \equiv \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \Phi_i(r) = \epsilon_i \Phi_i(r) \quad (\text{II.49})$$

La densité dans ce cas sera donnée par :

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(r)|^2 \quad (\text{II.50})$$

Où la somme est sur les N états occupés dans le schéma à une particule.

Les équations (II.48) et (II.49) sont appelées les équations de **Kohn-Sham**, elles doivent être résolues de façon auto cohérente : la densité $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ doit correspondre au potentiel effectif $\mathbf{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ exact. L'énergie de l'état fondamental est donc donnée par :

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r' - \int V_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + E_{xc}[n] \quad (\text{II.51})$$

Avec :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (\text{II.52})$$

Où : $\mathbf{V}_{xc}(\mathbf{r})$ est le potentiel d'échange-corrélation.

L'opérateur \mathbf{H}_s , défini par les équations (II.49), est appelé Hamiltonien de **Kohn-Sham**. Seule la somme de ses valeurs propres (ε_i) a une signification et correspondra à une partie de l'expression de l'énergie totale de l'état fondamental. Les solutions des équations de **Kohn-Sham** seront obtenues par une procédure itérative.

A ce stade, tous les termes de l'énergie et leurs potentiels associés, peuvent être évalués à l'exception du terme d'échange-corrélation. Mais pour résoudre ces équations et obtenir l'énergie totale, il est nécessaire d'introduire une expression pour \mathbf{E}_{xc} que l'on ne connaisse pas dans le cas général. Pour cela, on fait appel à l'approximation de la densité locale **LDA**.

Les équations de **Kohn-Sham** sont beaucoup plus pratiques et les solutions qu'elles offrent s'améliorent à chaque nouvelle approximation de \mathbf{E}_{xc} . De plus, elles pourraient donner les valeurs exactes de $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ et de \mathbf{E} si \mathbf{E}_{xc} était connue avec précision.

II.3.4- La fonctionnelle de l'échange-corrélation

Le but de la méthode de la fonctionnelle de la densité est la détermination de la fonctionnelle d'échange-corrélation, c'est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons

pas d'expression en fonction de la densité ou les orbitales. La recherche d'approximation précise pour l'échange-corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les fonctionnels standards, qui ont déjà été largement utilisées.

II.3.4.1-Approximation de la densité locale (LDA ; Local Density Approximation)

L'approximation de la densité locale **LDA** est l'approximation sur laquelle repose pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle a été proposée pour la première fois par **Kohn** et **Sham**, mais la philosophie de cette approximation était déjà présente dans les travaux de **Thomas** et **Fermi**. Pour comprendre le concept de **LDA** rappelons d'abord comment l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes $T_s[\mathbf{n}]$ est traité dans l'approximation de Thomas et Fermi [5, 6].

Dans un système homogène, il est bien connu que :

$$T_s^{\text{hom}}(n) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} \quad (\text{II.53})$$

Où : n est constante

Dans un système inhomogène, avec $\mathbf{n} = \mathbf{n}(\mathbf{r})$, on peut approximer localement son énergie cinétique par unité de volume comme suit :

$$T_s(r) = T_s^{\text{hom}}[n(r)] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} n(r)^{5/3} \quad (\text{II.54})$$

L'énergie cinétique totale du système est trouvée par intégration sur tout l'espace :

$$T_s^{\text{LDA}}[n(r)] = \int d^3r T_s^{\text{hom}}[n(r)] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \int d^3r n(r)^{5/3} \quad (\text{II.55})$$

Avec l'approximation $T_s(\mathbf{n}) \cong T_s^{\text{LDA}}(\mathbf{n})$ la valeur trouvée pour l'énergie cinétique était très inférieure à celle trouvée par traitement de T_s en termes d'orbitales donné par les équations de **Kohn-Sham**, mais à partir d'ici le concept de **LDA** s'est tourné vers une autre composante de l'énergie totale pour être très utile et efficace : c'est le terme d'échange et de corrélation qui va être maintenant traité par **LDA**.

L'approximation **LDA** consiste alors à utiliser directement le résultat d'énergie exacte d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène, pour la détermination de l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons inhomogène en remplaçant la densité $n = \text{constante}$ par $n(\mathbf{r})$ dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation du gaz d'électrons homogène. On considère le gaz d'électrons inhomogène comme localement homogène, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $n(\mathbf{r})$. L'énergie d'échange et de corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int E_{xc}[n(r)] n(r) d^3 r \quad (\text{II.56})$$

Où : $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme, qui a été paramétré pour différentes valeurs de la densité électronique.

On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation, qui ne repose pas sur des critères physiques, ne donne des résultats corrects que dans des cas assez particuliers, où la densité varie peu.

L'expérience a montré qu'au contraire, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une précision équivalente, sûrement meilleure, que l'approximation de **Hartree-Fock**.

II.3.4.2- Approximation du gradient généralisé (GGA ; Generalized Gradient Approximation)

Dans la **LDA**, on emploie la connaissance de la densité au point r , alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de $n(\mathbf{r})$. La plupart des corrections à la **LDA** utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité $n(\mathbf{r})$, à travers son gradient $\nabla n(\mathbf{r})$. C'est l'approximation du gradient généralisé **GGA** (**GGA ; Generalised Gradient Approximation**). De telles fonctionnelles ont la forme générale donné par l'équation :

$$E_{xc}^{GGA}[n(r)] = \int d^3 r \mathcal{E}(n(r), \vec{\nabla} n(r)) \quad (\text{II.57})$$

Les différentes **GGA** qui existent, diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle $\epsilon(\mathbf{n}(\mathbf{r}), \nabla \mathbf{n}(\mathbf{r}))$. La forme de **GGA** la plus souvent employée est celle proposée par **Perdew-Burke et Enzerhoft** [14] en 1996.

II.3.5- Détermination de l'état fondamental électronique par diagonalisation de l'Hamiltonien

Le principe de déterminer l'état fondamental, est d'annuler les forces s'exerçant sur les atomes afin d'obtenir le minimum absolu de l'énergie totale du système, en utilisant les équations de **Kohn-Sham**. Afin de mieux connaître les propriétés de l'état fondamental d'un système, il faut déterminer les orbitales de **Kohn-Sham** qui minimise l'énergie totale ne représente qu'un seul minimum. Une des méthodes consiste à partir d'un jeu de fonctions d'ondes initiales, à construire la densité électronique et l'Hamiltonien de **Kohn-Sham** correspondant, puis diagonaliser l'Hamiltonien afin d'obtenir ses états propres. Ceux-ci serviront à construire une nouvelle densité puis un nouveau Hamiltonien et ainsi de suite, jusqu'à l'auto cohérence représenté sur la Figure **II.1**.

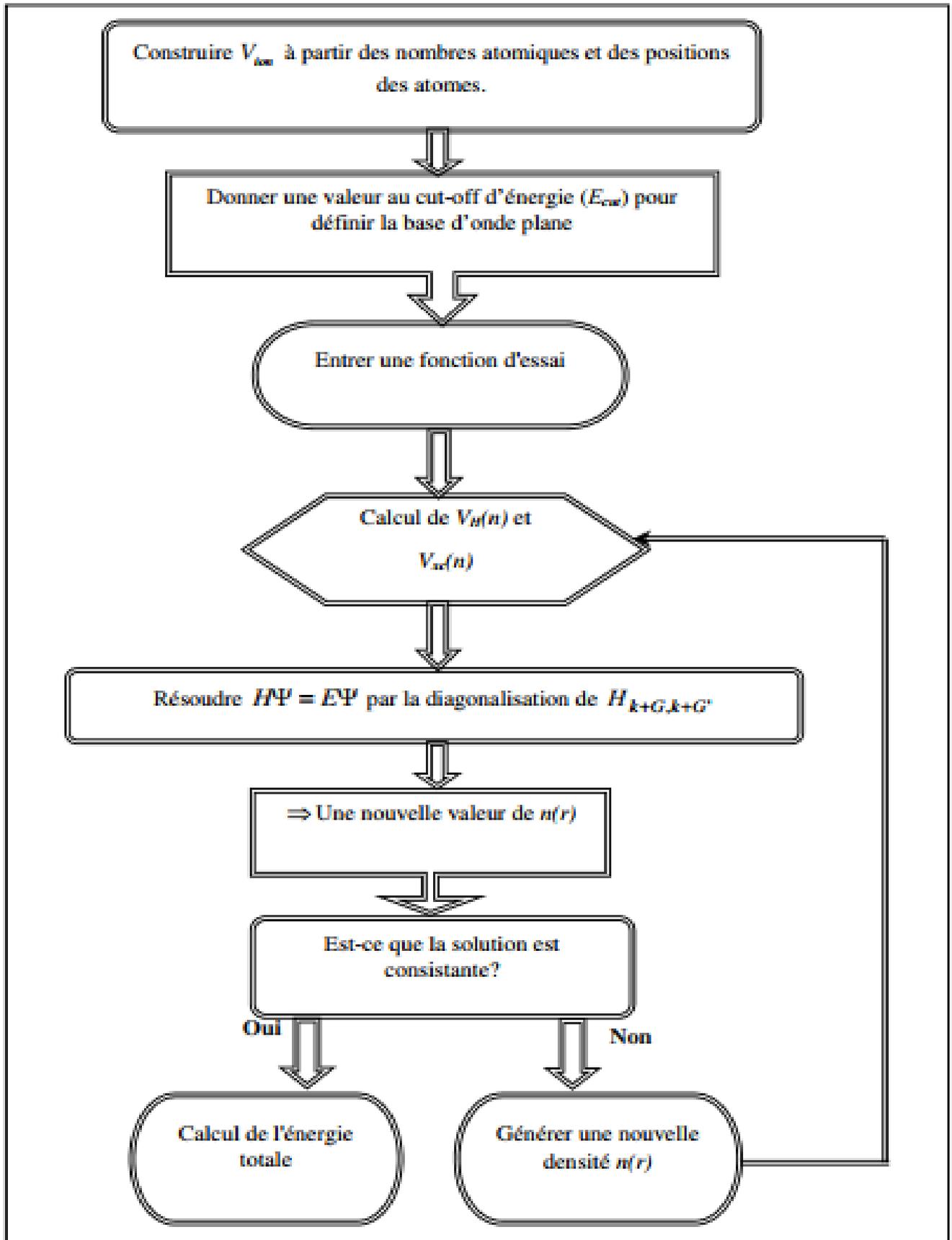


Figure II.1 : Organigramme représentant le principe de la résolution des équations de Kohn-Sham par la diagonalisation de la matrice Hamiltonien [15].

II.3.6- Succès et limite de la DFT

La **DFT** permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue des calculs post **Hartree-Fock**. De plus elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post **Hartree-Fock** ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la **DFT** soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques, parfois en combinaison avec des méthodes classiques. Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs **DFT** donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométallique, etc.).

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Par ailleurs on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la **DFT** sur certains systèmes, et il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la **DFT** délicate.

En conclusion de cette partie, on peut dire que la **DFT** est un outil très efficace pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. En effet, elle ramène le problème à **N** corps en interaction à celui de **N** corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif.

L'introduction de ce système de particules indépendantes a permis de prendre en compte la plus grande partie de l'énergie cinétique. La partie négligée de cette énergie résulte du fait que la fonction d'onde totale du système n'est pas égale au déterminant de Slater (autrement la théorie **Hartree-Fock** serait exacte). L'effort qui doit être fait pour avoir la bonne description de l'énergie cinétique est qu'au lieu de résoudre une seule équation pour la densité, on doit en résoudre **N** équations.

Références bibliographiques

- [1] R. Car and M. Parrinello. Phys. Rev. Len. **55** :2471-2474, (1985).
- [2] Richard Martin, *Electronic structure, Basic theory and practical methods*, Cambridge University press, USA, 2004
- [3] Labгаа Noudjoud, Thèse de Doctorat, *Propriétés structurales, élastiques et optique des semiconducteurs à grand gap : les alliages $Zn_xCd_{1-x}Se$ et $ZnTeXSe_{1-x}$ et le β -SiC*, UFAS Algerie, (2011).
- [4] L. H. Thomas. *The calculations of Atomic fields*, Proc. Cam. Phil. Soc, **23**, p 542 (1927).
- [5] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc., **23**: 542 (1928).
- [6] E. Fermi. Accad. Lincei, **6**, p 602 (1927).
- [7] E. Fermi, Z. Phys. **48** : 73 (1928).
- [8] P. A. M. Dirac. Proc. Cambridge Philos. Soc., **26** : 376 (1930).
- [9] J. C. Slater, Rev. **81**, 385 (1951).
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- [11] W. Heizenberg, Z. Physik **43**, 172 (1927).
- [12] W. Kohn, L. J. Sham, Phy Rev. A **140**, 1133 (1965).
- [13] W. Kohn, Reviews of Modern Physics, Vol. **71**, 1253 (1999).
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [15] M_{me} SEBIHI Nassima Thèse de Doctorat, *Propriétés structurales et élastiques des intermétalliques ternaires : $ScTSi$ ($T = Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt$), YTX ($T = Ni, Ir$ et $X = Si, Ge, Sn, Pb$), $REMgGa$ ($RE = Y, Ce-Nd, Sm-Tm, Lu$) et $REAuGe$ ($RE = Sc, Y, La-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu$)*, UNIVERSITE DE SETIF 1 – SETIF.

Chapitre III

Résultats et Discussions

III.1.Introduction

Au cours des dernières années, les méthodes de type *ab-initio* dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité ont suscité un grand succès dans le domaine de la prédiction des propriétés physico-chimiques des matériaux solides. Avec l'avancement théorique et le développement de plusieurs potentiels et fonctionnelles pour le traitement des interactions d'échange et de corrélation entre les particules de la structure électronique d'un solide, la prédiction théorique a prouvé son efficacité en donnant des résultats presque identique à ceux issus de l'expérimentale. Ce progrès a permis d'adopter l'axe de la physique numérique comme un pilier dans la contribution du développement et l'avancement de la technologie et de l'industrie car cet axe a réduit considérablement le coût de la découverte de nouveaux matériaux ainsi que les expériences dans des laboratoires de très hautes performances qui nécessitent de grands moyens et beaucoup d'appareils de caractérisation.

FP-LAPW [1.2] compte parmi les plus performantes méthodes pour le traitement des propriétés physiques des matériaux et le nombre énorme de publications dans les différentes revues scientifiques. Aussi, le nombre de citations témoignent de son succès dans le volet de la physique des matériaux solides. Ce succès est dû grâce aux développements théoriques des fonctionnelles d'échange et de corrélation dont GGA-PBE [3,4] qui comptent parmi ces fonctionnelles qui permettent de prédire avec une très grande précision les propriétés structurales tels que les paramètres de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression ainsi que plusieurs autres paramètres liés à ces derniers, notamment les constantes élastiques .

Ce chapitre constitue le cœur de notre travail par le fait qu'il contient tous les résultats obtenus pour les propriétés structurales (*les paramètres de réseau, le module de compressibilité et sa pression dérivative ainsi que l'énergie totale de la cellule élémentaire et le volume*), les propriétés élastiques (*les constantes élastiques, la stabilité mécanique et les grandeurs mécaniques liées*), les propriétés électroniques (*structure de bandes, densité d'états*).

III.2. Méthodes de calcul et paramètres d'entrée

Dans ce chapitre, les résultats des différentes propriétés envisagées dans notre plan de travail ont été obtenus par des calculs de premier principe basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [5]. Les fonctions d'ondes électroniques et les interactions microscopiques sont décrites avec succès par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées dite FP-LAPW. Cette méthode est implémentée dans le code WIEN2k [6,7]

Dans cette méthode, la géométrie du champ auto-cohérent permet de calculer les valeurs propres et les vecteurs propres ainsi que les densités de charges. Les résultats sont obtenus après une convergence de l'énergie totale de l'ordre de 10^{-4} Ry. Un nombre optimisé de K-Points qui assure la stabilité de l'énergie (sans fluctuation) à été choisi pour une bonne qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin [8]. Les tests que nous avons effectués nous ont conduits à choisir les valeurs des K-Points et de l'énergie de coupure correspondante à la valeur de $R_{\min}K_{\max}$ qui sont mentionnés dans le [Tableau.1](#). Les rayons muffin-tin R_{MT} choisis pour les différents atomes des composés **CoSi** et **CoGe** sont regroupés dans le [Tableau.1](#).

Tableau.1: Les Configuration électronique des composés **CoX** , les rayons muffin-tin RMT , les $R_{\min}K_{\max}$ de l'énergie de coupure .

Les CoX		Configuration électronique	R_{MT}	$R_{\min}K_{\max}$
CoGe	Co	Co [] $4s^2 3d^7$	2.3	8.5
	Ge	Ge [] $4s^2 3d^{10} 4p^2$	2.0	
CoSi	Co	Co [] $4s^2 3d^7$	2.3	8.5
	Si	Si [] $3s^2 3p^2$	1.9	

III. 3. Propriétés structurales

Pour prédire toutes les propriétés physiques des composés **CoX(X=Ge , Si)** figurant dans l'objectif de notre travail notamment la stabilité mécanique, les propriétés électroniques en utilisant la méthode FP-LAPW, il est indispensable de passer par la prédiction des propriétés structurales qui représentent une clé de pour tout calcul ab-initio. L'étude des propriétés structurales ne permet pas seulement la connaissance des grandeurs structurales des matériaux solides mais elle permet aussi la prédiction de la phase magnétique ou bien structurale de leurs états fondamentaux

Dans le but de prédire les différentes grandeurs structurales des composés **CoX(X=Ge ,Si)** choisis pour cette étude et dans le but de confirmer que la phase magnétique la plus stable est celle non-magnétique pour les composé **CoGe(B20)**, **CoSi(B20)**.

Les différents résultats structuraux envisagés pour cette partie de ce travail peuvent être obtenus par l'ajustement des différentes courbes de la variation du volume en fonction de l'énergie totale de la maille élémentaire des composé **CoX** par l'équation de Murnaghan [9] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'}}{B'-1} \right] - \frac{B_0 V_0}{B'-1} \quad (1)$$

Où B_0 est le module de compressibilité à l'équilibre et B' sa dérivée par rapport à la pression, et étant le volume de la maille élémentaire à l'équilibre des composés $\text{CoX}(\text{X}=\text{Ge}, \text{Si})$. Le paramètre de réseau a_0 correspondant à l'état fondamental est déduit à partir du minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$.

Figures.1→2 montrent la variation de la maille élémentaire en fonction de son énergie des composés $\text{CoX}(\text{X}=\text{Ge}, \text{Si})$ dans la phase non-magnétique (NM).

Les résultats structuraux obtenus sont groupés dans le Tableau.2 d'où plusieurs constatations sont obtenues. En premier lieu, nous remarquons que l'énergie la plus basse pour tous les deux matériaux étudiés est celle de la phase non-magnétique. Ceci confirme les résultats expérimentaux et théoriques précédents pour les composés CoSi [10], CoGe [11] :

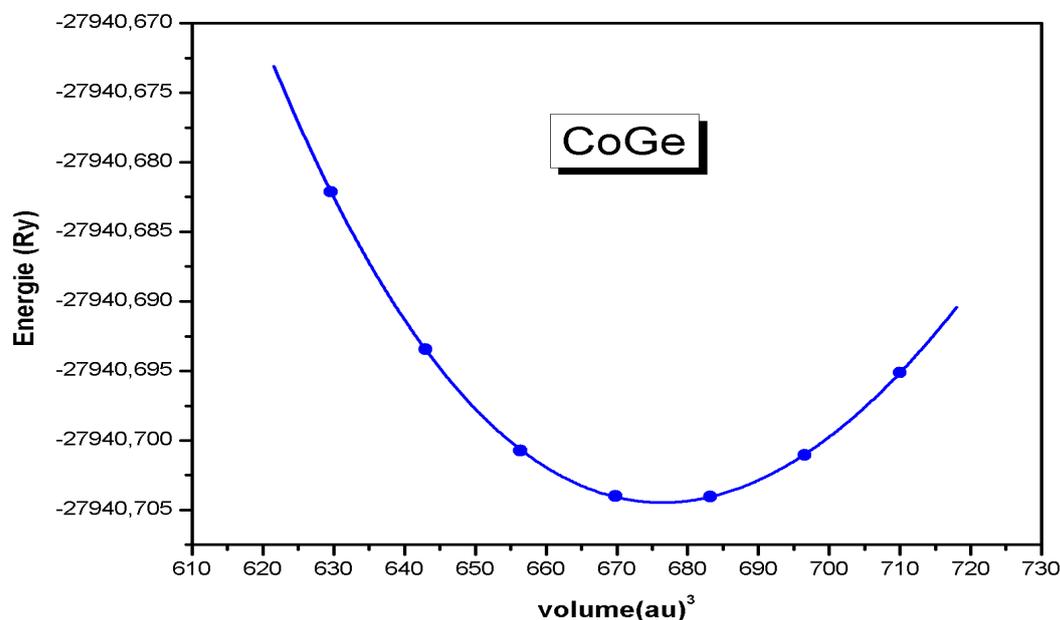


Figure.2: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé CoGe dans la phase : non-magnétique (NM).

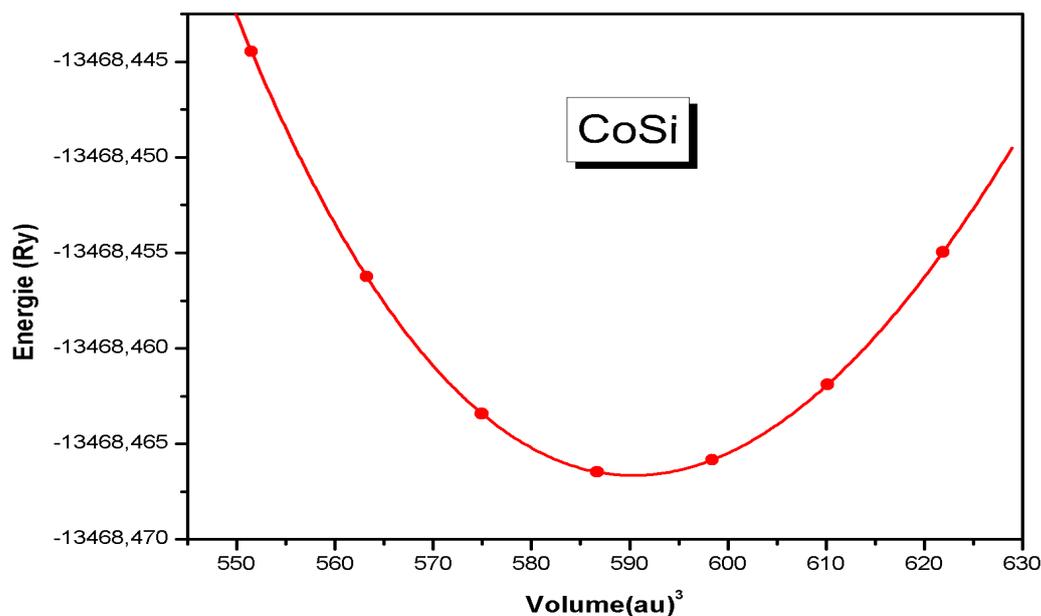


Figure.1: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé CoSi dans la phase: non-magnétique (NM).

Tableau.2: Paramètre de maille a_0 (Å), module de compressibilité B_0 (GPa), sa dérivée B' , l'énergie totale de la maille élémentaire E_0 (Ry).

Les composés CoX		Fonctionnelle	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B' (GPa)	E_0 (Ry)
CoGe	Notre travail	NM-PBE	4.6453	179.149	4.1497	-27940.5616
	Théorie		4.49203 ^x	211.9268 ^x	4.6695 ^x	-27940.7055 ^x
			4.63 ^a	-	-	-
			4.4395 ^b	173.350 ^b	4.997 ^b	-
	Expérimentale		4.637 ^c	-	-	-
			4.631 ^d	-	-	-
4.631 ^e			-	-	-	
CoSi	Notre travail	NM-PBE	4.4393	224.7741	4.4825	-13468.4666
	Théorie		4.43961 ^x	224.7008 ^x	4.5660 ^x	-13462.8312 ^x
			4.4298 ^f	214 ^f	-	-
			4.357 ^g	235.51 ^g	4.99 ^g	-
	Expérimentale		4.4435 ^f	-	4.90 ^f	-
			4.444 ^h	-	-	-

aRef[13], bRef[14], cRef[15], dRef[11], eRef[16], fRef[17], gRef[18], hRef[10], xRef[35],

III. 4. Propriétés élastiques et stabilité mécanique

L'étude des propriétés élastiques d'un matériau solide est très importante car elle représente un moyen très performant pour prédire sa stabilité élastique dans une structure donnée. Le modèle élastique nous permet aussi de déterminer plusieurs grandeurs physiques liées aux propriétés mécaniques telles que le module de Young, le module de cisaillement, le coefficient de poisson ainsi que la température de Debye.

Pour la haute symétrie des matériaux cubiques, il existe seulement trois constantes élastiques notées : C_{11}, C_{12}, C_{44} . t leur connaissance nous permet de prédire la stabilité mécanique de n'importe quel matériau cubique et ceci par la vérification des critères de stabilité mécanique donnés par les relations suivantes [22]:

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{12} < B < C_{11} \quad (2)$$

Plusieurs modèles théoriques ont été proposés pour prédire les constantes élastiques des matériaux solides en utilisant les méthodes du premier principe. Ces modèles sont basés sur l'évaluation de l'énergie totale de la cellule élémentaire sous l'effet de légères contraintes. Dans ce travail, on a utilisé le modèle élastique proposé par Morteza Jamal et qui est implémenté dans IRelast package [23, 24]. Ce choix a été motivé par le succès de ce modèle théorique dans la prédiction des grandeurs élastiques et qui a été approuvé et testé par beaucoup de travaux expérimentaux et théoriques.

Dans Ce modèle, on applique les contraintes « D_i » avec:

D_1 : une distorsion orthorhombique avec volume conservé pour le calcul de $C_{11}-C_{12}$ donnée par :

$$D_1 = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1-\delta^2)} \end{pmatrix} \quad (3)$$

D_2 : une déformation de trois contraintes identiques appliquées selon les trois directions en préservant la symétrie cubique du matériau mais le volume n'est pas conservé pour le calcul de $C_{11}+2C_{12}$ et elle est donnée par:

$$D_2 = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta \end{pmatrix} \quad (4)$$

D_3 : une distorsion monoclinique avec volume conservé pour calculer la constante C_{44} donnée par :

$$D_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1-\delta^2)} \end{pmatrix} \quad (5)$$

Tableau.3 regroupe tous les résultats obtenus pour les constantes élastiques C_{ij} de tous les matériaux qui sont étudiés dans ce travail. Nous remarquons que pour tous les matériaux étudiés, les valeurs C_{ij} satisfont les critères de stabilité mécanique. Pour le composé ; CoSi les résultats des constantes élastiques obtenus sont en très bon accord avec ceux obtenus antérieurement.

D'autre part, on note un manque total de résultats antérieurs pour les composés CoGe .

Une fois les constantes élastiques estimées, plusieurs autres grandeurs mécaniques importantes peuvent être déduites, notamment le module de Young E , le module de cisaillement G et le coefficient de Poisson ν et ceci par les relations suivantes [25-27]:

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (6)$$

$$G = \frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5} \quad (7)$$

$$\nu = \frac{3B-E}{6B} \quad (8)$$

Tableau.3 indique toujours le manque total des résultats antérieurs du module de Young E , le module de cisaillement G et le coefficient de Poisson ν pour les composés CoGe et la résultat trouvés pour CoSi sont un peu dispersée et ceci peut être dû à la sensibilité de ces grandeurs aux méthodes d'estimations.

La connaissance des constantes élastiques permet aussi la prédiction de la ductilité ou bien la fragilité d'un matériau solide et ceci par le calcul du rapport B/G proposé empiriquement par Pugh et al. [28]. D'après eux ; un matériau est fragile si le rapport «B/G » est inférieur à la valeur limite et qui est de 1,75 tandis qu'une valeur supérieure à cette valeur limite indique qu'il est ductile. D'après le [Tableau.3](#), toutes les valeurs obtenues pour le rapport B/G des différents matériaux étudiés sont supérieures à 1.75 ce qui permet de les classer comme des matériaux ductiles.

L'isotropie d'un matériau solide signifie que ses propriétés physiques sont invariantes selon les trois directions de l'espace. Une valeur proche de « 1 » du facteur d'anisotropie « A » indique que le matériau est isotrope tandis qu'une valeur loin de l'unité indique son anisotropie. Pour un matériau cubique, sa relation est donnée par [28] :

$$A=2C_{44}/(C_{11}-C_{12}) \quad (9)$$

La résultat trouvée du facteur d'anisotropie pour le matériau CoGe est ~1.2 ce qui indique qu'il est faiblement anisotrope, tandis que la valeur obtenue pour CoSi est ~1.9 ce qui indique qu'il est anisotrope,

La température de Debye θ_D est une grandeur physique importante à déterminer car elle représente la capacité de capter de l'énergie thermique par un matériau solide. Nous pouvons prédire cette grandeur physique en connaissant les constantes élastiques C_{ij} et ceci par la relation suivante [28] :

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_a \rho}{M} \right) \right]^{1/3} V_m \quad (10)$$

Avec:

M : masse molaire. ρ : masse volumique. N_a : nombre d'Avogadro. N : densité atomique.

h: constante de Planck. k : constante de Boltzmann.

V_m : la vitesse moyenne des ondes élastiques donnée par [29]:

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (11)$$

D'où V_l, V_t étant les vitesses des ondes élastiques longitudinale et transversale données par [30]:

$$V_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (12)$$

$$V_l = \left(\frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (13)$$

La valeur expérimentale de la température de Debye trouvée pour les composés CoSi est relativement proche de celle de notre travail que de celles estimées par d'autres méthodes et d'autre part, on note l'absence de résultats antérieurs pour les composés CoGe .

Tableau.3: Les constantes élastiques C_{ij} (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E , le coefficient de Poisson ν , le rapport B/G , le facteur d'anisotropie A , et la température de Debye Θ_D (K) calculés pour les composés $CoGe$ et $CoSi$. les vitesses d'ondes élastiques longitudinale, transversale et moyenne (V_l , V_t et V_m en $m s^{-1}$).

Cij	Références	CoGe	CoSi
C₁₁	Nos résultats	303.1798	380.6557
	Théorie	320.473 ^x	380.3587 ^x
		-	379.033 ^a
		-	335.06 ^d
Expérimentale	-	354.32 ^h	
C₁₂	Nos résultats	147.8359	146.4317
	Théorie	142.420 ^x	147.0012 ^x
		-	143 ^a
	Expérimentale	-	133.23 ^h
C₄₄	Nos résultats	97.2314	125.8642
	Théorie	107.144 ^x	128.4548 ^x
		-	106.618 ^a
		-	123.184 ^a
Expérimentale	-	118.47 ^h	
E	Nos résultats	232.155	315.447
	Théorie	257.238 ^x	313.6743 ^x
		-	285.383 ^a
	Expérimentale	-	-
G	Nos résultats	88.869	124.602
	Théorie	99.897 ^x	123.7444 ^x
		-	110.954 ^a
	Expérimentale	-	-
A	Nos résultats	1.2518	1.8754
	Théorie	1.204 ^x	1.1009 ^x
	Expérimentale	-	-
Y	Nos résultats	0.306	0.265
	Théorie	0.2875 ^x	0.2674 ^x
	Expérimentale	-	-
B/G	Nos résultats	2.158	1.8039
	Théorie	2.0198 ^x	1.8165 ^x
	Expérimentale	-	-
Θ_D	Nos résultats	457.475	647.904
	Théorie	479.911 ^x	645.473 ^x
		-	506 ^h
	Expérimentale	-	625 ^h
V_t	Nos résultats	3192.97	4342.83
	Théorie	3304.87 ^x	4325.86 ^x
	Expérimentale	-	-
V_l	Nos résultats	6040.42	7689.53
	Théorie	6051.73 ^x	7679.97 ^x
	Expérimentale	-	-
V_m	Nos résultats	3568.94	4830.42
	Théorie	3685.69 ^x	4812.60 ^x
	Expérimentale	-	-

aRef[18], dRef[31], hRef[33], xRef[35].

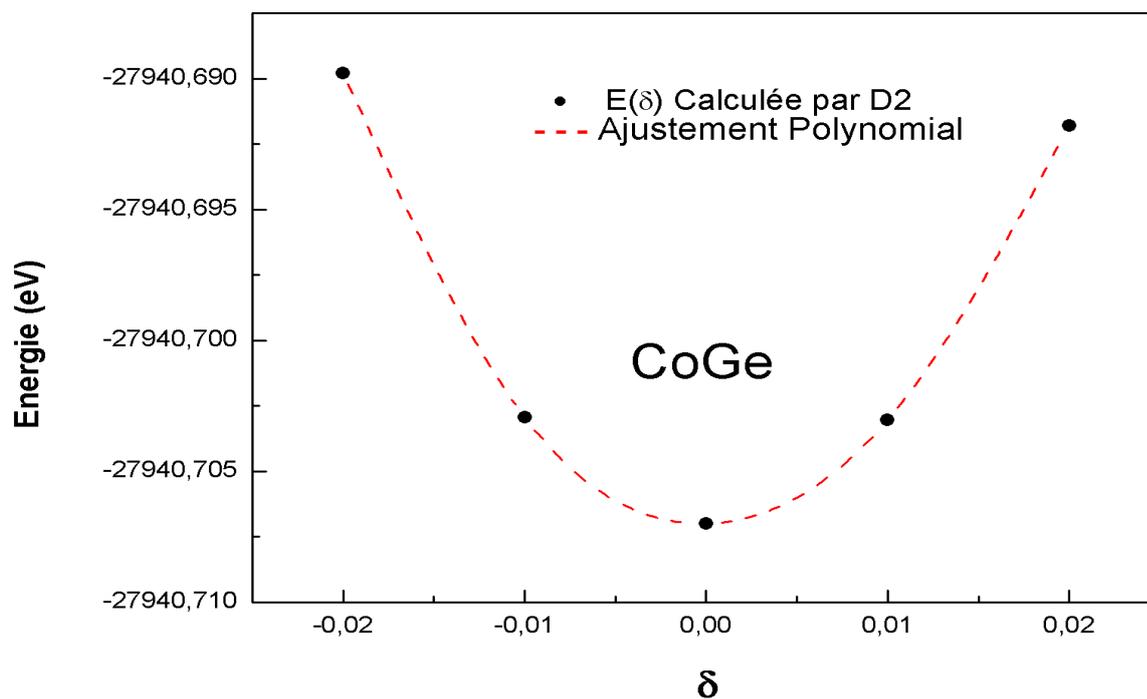


Figure.4: La variation de l'énergie totale de la maille élémentaire du composé CoGe en fonction de ladéformation: cubique D2.

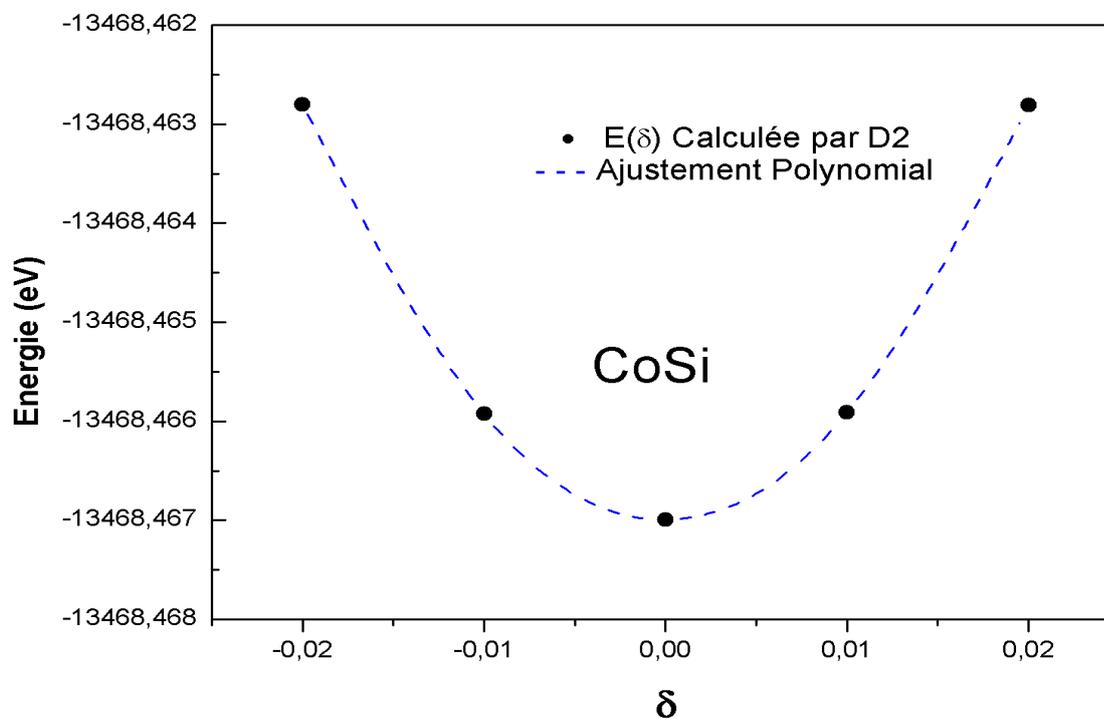


Figure.3: La variation de l'énergie totale de la maille élémentaire du composé CoSi en fonction de ladéformation: cubique D2.

III. 5. Propriétés électroniques

III. 5. 1. Structure de bandes et densité d'états

La détermination des comportements électroniques des matériaux solides est parmi les objectifs de la majorité des études physiques car elle représente l'axe principal de l'industrie et la technologie électronique. Le calcul de la structure de bandes ainsi que l'analyse de la densité d'états représente un moyen pour étudier plusieurs grandeurs physiques liées au comportement électronique d'un solide notamment l'énergie de gap, la nature électronique (métal, semi-conducteur ou bien isolant), La maille élémentaire des composés B20 est cubique simple d'où la première zone de Brillouin :

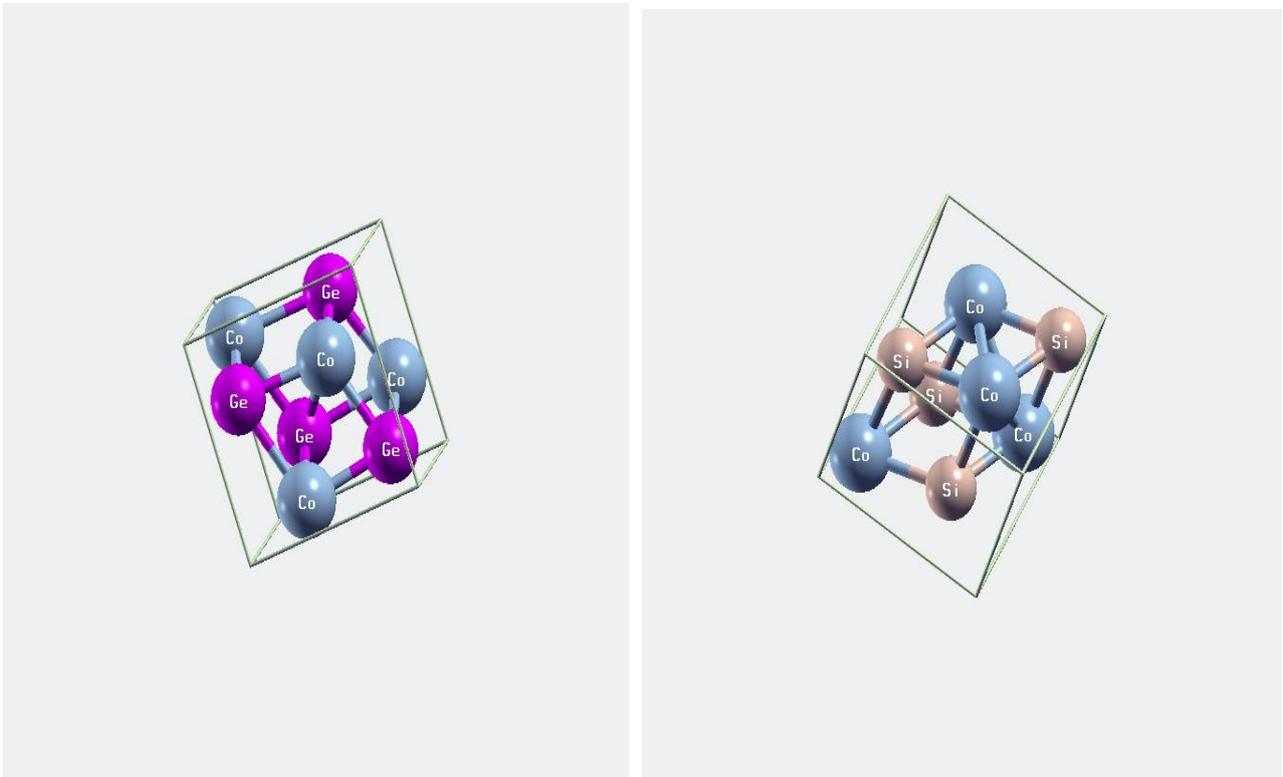


Figure.5: Représentation la première zone de Brillouin pour une maille cubique simple de la structure (B20) des composés CoX ($\text{X}=\text{Ge},\text{Si}$).

Figure.6→7 montrent les structures de bandes des différents composés étudiés dans ce travail d'où on remarque un chevauchement léger de bandes entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction aux points de haute symétrie \mathbf{R} et Γ pour les composé \mathbf{CoSi} et au point de haute symétrie Γ seulement pour le composé \mathbf{CoGe} . Ceci indique un comportement semi-métallique de ces composés et confirme les résultats expérimentaux et théoriques qui sont obtenus antérieurement [14,34].

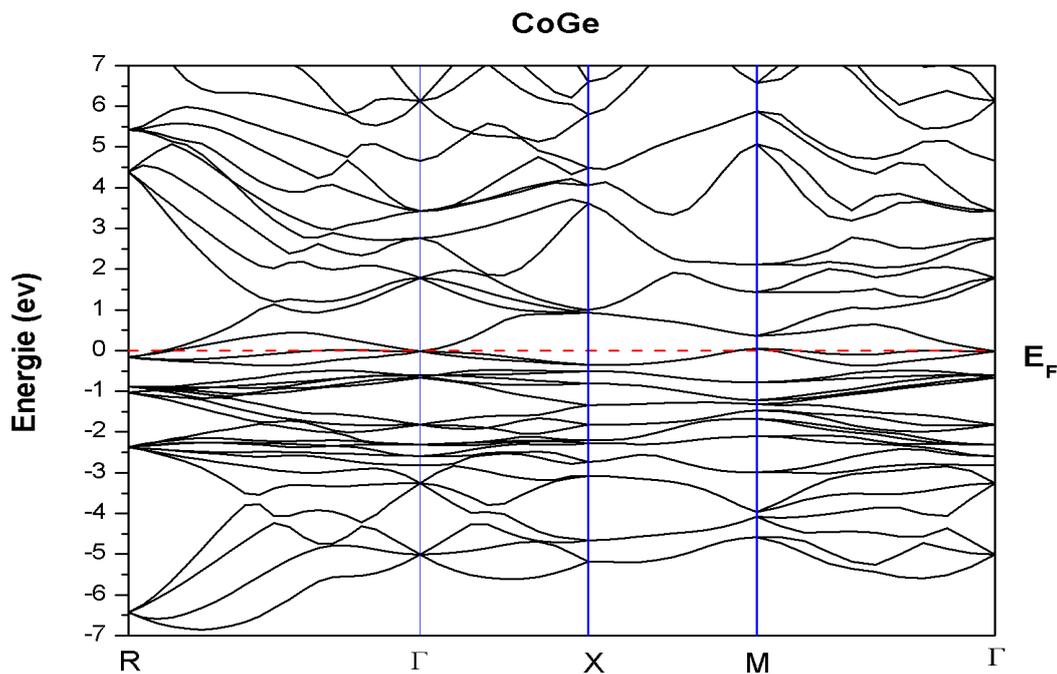


Figure.6: Structure de bandes d'énergie du composé CoGe.

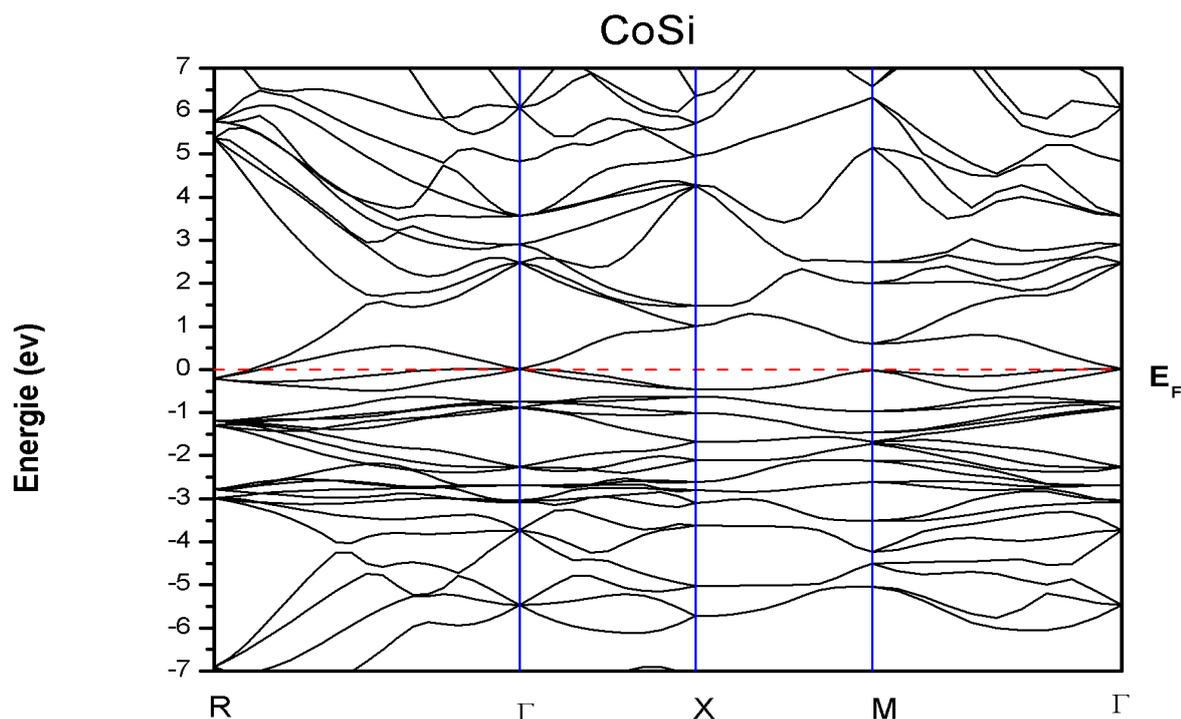


Figure.7: Structure de bandes d'énergie du composé CoSi.

On définit la densité d'états $N(E)$ comme étant le nombre d'états électroniques compris entre E et $E+dE$ et sa détermination permet de comprendre plusieurs propriétés physiques liées, notamment les phénomènes de transport, les liaisons chimiques, les propriétés optoélectroniques, ...etc.

Afin d'analyser la contribution des différents états qui forment la bande de valence ainsi que le haut de bande de conduction, on a tracé leurs courbes de la densité d'états partielles et totales et qui sont représentés dans les Figure.8→9

D'après les Figure.8→9, on peut voir clairement que pour les composés **CoSi**, **CoGe** le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont formés essentiellement par une forte contribution des états « **3d** » du cobalt avec une très faible contribution des états « **3p** » du cobalt et du Silicium. Cette conclusion confirme la ressemblance de la topologie des bandes de conduction et de valence pour ces matériaux.

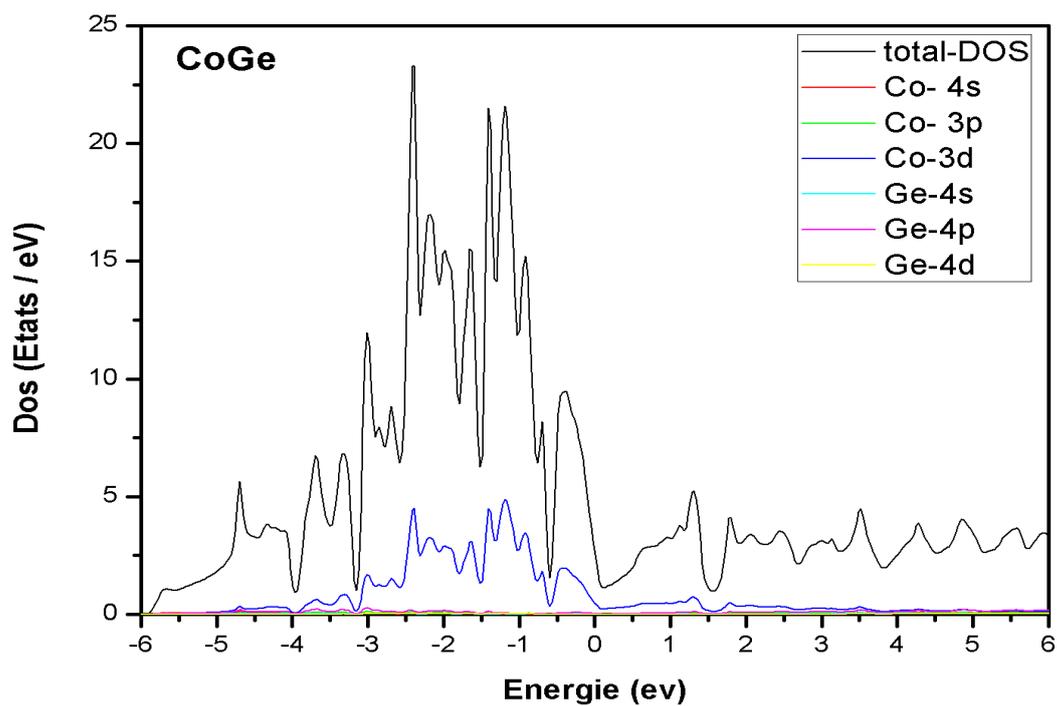


Figure.8: Densité d'états totale et partielle du composé CoGe.

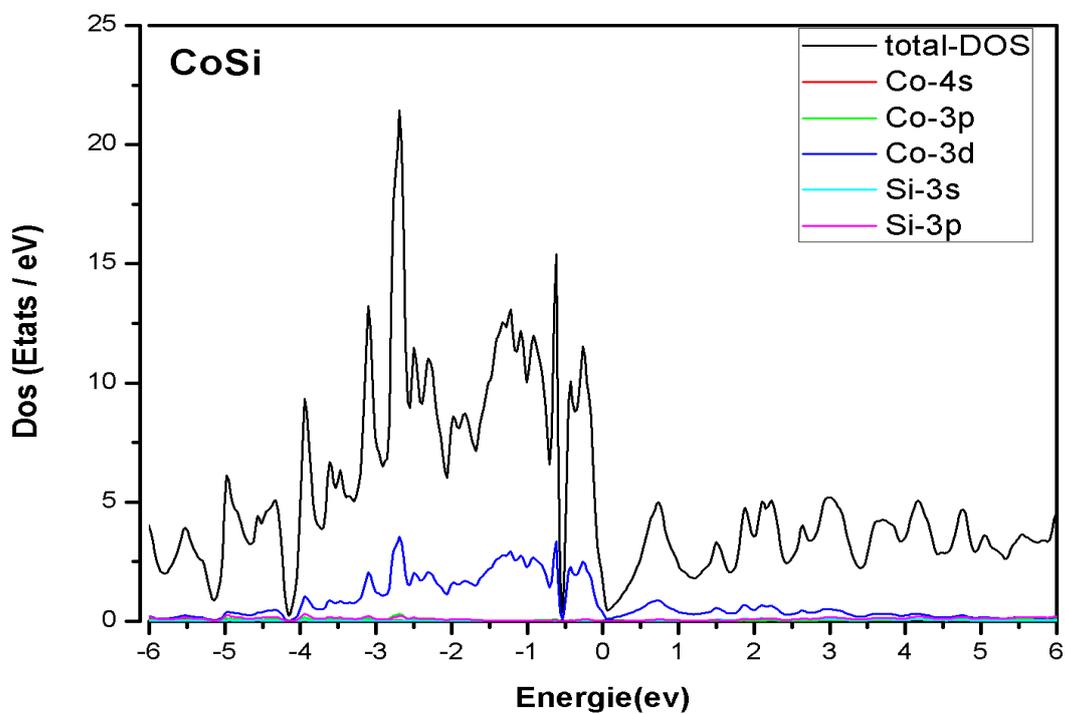


Figure. 9: Densité d'états totale et partielle du composé CoSi .

Références bibliographiques :

- [1] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Phys. Rev. B 64 (2001) 195134.
- [2] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Comput. Phys. Commun. 147 (2002) 71.
- [3] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [4] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, Phys. Rev. Lett. 100, 136406 (2008).
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [6] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [7] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S.K. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59 (1990) 339.
- [8] P. Blochl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B 49 (1994) 16223.
- [9] F. D. Murnaghan, Prot. Natl. Acad. Sci. USA. 30 (1944) 244.
- [10] J. Teysier et al. / Journal of Alloys and Compounds 465 (2008) 462–467.
- [11] J. F. DiTusa et al/ PHYSICAL REVIEW B 90 (2014) 144404.
- [12] Ş. Uğur et al. / Philosophical Magazine 93 (2013) 3260–3277.
- [13] Kanazawa et al. / Appl. Phys. Lett. 100, (2012) 093902
- [14] A.P. Gazhulina, M.O. Marychev / Journal of Alloys and Compounds 623 (2015) 413–437
- [15] V.I.Larchev et al. / Journal of the Less-Common Metals, 87 (1982) 53 – 57
- [16] Takizawa et al./J.Solid State Chem., 73 (1988) 40-46.
- [17] M. Longhin et al. / Solid State Sciences 38 (2014) 129-137
- [18] Y. Liu et al. / Physica B 407 (2012)4700–4705
- [19] Bushra Fatima et al. / Advances in Physics Theories and Applications 19 (2013)24-32.
- [20] N. Acharya et al. / Computational Materials Science 98 (2015) 226–233
- [21] D. Cheng et al. / Philos. Mag, A 81 (2001) 1625- 1632.
- [22] D. C. Wallace, Thermodynamics of Crystals , Willey, New York ; (1972).
- [23] M. Jamal et al. / Computational Materials Science 95 (2014) 592–599.
- [25] IRelast package provided by M. Jamal as a part of the commercial code Wien2k, [http://www.wien2k.at/\(2017\)](http://www.wien2k.at/(2017)).
- [26] M.J. Mehl, B.M. Barry, D.A. Papaconstantopoulos, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischer (Eds.), Intermetallic Compounds: Principle and Practice, Volume I: Principles Wiley,

London, 1995, pp. 195–210 (Chapter 9).

[26] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Taubner, Leipzig, 1928.

[27] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and Their Measurements, McGraw-Hill, New York, NY, 1973.

[28] S.F. Pugh, Philo. Mag. 45 (1954) 823

[29] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, P. C. Schmidt, Intermetallics 11(2003) 23.

[30] E. Schreibe, O. L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and their Measurements, McGraw-Hill, New York (1973).

[31] G. P. Zinoveva et al. / phys. stat. sol. (a) 28 (1974) 711

[32] N. Acharya et al./Chemistry and Materials Research 3 (2013) 22-30

[33] Alla E. Petrova et al. /Journal of Physics: Conference Series 273 (2011) 012056

[34] G.I. Ameereh et al. / Physica B 403 (2008) 3503–3508.

[35] TIMAOUI Med Abdeldjalil . / these de doctorat :Contribution à l'étude des propriétés physiques des alliages binaires à base de cobalt de type CoX (2018)

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Notre travail est une étude complémentaire et comparative des propriétés structurales, élastiques, électroniques des composés CoGe, CoSi,. Cette étude a été achevée en utilisant la méthode de premier principe dite FP-LAPW implémenté dans le fameux code WIEN2k en utilisant deux fonctionnelles qui sont : GGA-PBE ,vu les bons résultats obtenus par GGA-PBE pour la partie structurale, les autres propriétés ont été prédites par cette fonctionnelle.

Nous espérons que ce travail sera bénéfique pour les expérimentateurs, car il représente une première prédiction de plusieurs grandeurs structurales, élastique des composés CoX qui sont prometteurs dans plusieurs domaines d'applications et plusieurs technologies. A cet effet, plusieurs conclusions pertinentes ont été obtenues, d'où pour :

1- Propriétés structurales

L'énergie la plus basse pour tous les matériaux étudiés est celle de la phase nonmagnétique. Ceci confirme les résultats expérimentaux et théoriques précédents pour les composés CoSi, CoGe, permet de classer notre prédiction comme une première contribution théorique dans l'attente d'une confirmation expérimentale ou théorique.

Les résultats obtenus par la fonctionnelle GGA-PBE sont très proches à ceux issus de l'expérimentale et ceux issus des travaux théoriques antérieurs disponibles ce qui montrent que l'ancienne version « GGA-PBE » est mieux adaptée pour prédire les propriétés envisagées dans ce travail des composés CoX.

L'effet de l'introduction de l'atome de Germanium en substitution avec celui de Silicium dans la maille du composé CoSi sur le paramètre de maille et le module de compressibilité a été étudié et d'où l'on a trouvé que cet effet donne une variation quasilineaire proche à celle de Vegard.

2. Propriétés élastiques et stabilité mécanique

Les valeurs C_{ij} des composés CoX ont été obtenues en utilisant le modèle théorique implémenté dans IRelast package et leurs valeurs satisfont les critères de stabilité mécanique ce qui signifie que tous les composés étudiés sont stables mécaniquement dans leur structure (B20 pour CoGe et CoSi). La connaissance des constantes élastiques nous a permis de connaître plusieurs grandeurs mécaniques liées notamment le module de Young E , le module de cisaillement G , le coefficient de Poisson ν , le facteur d'anisotropie ainsi que la température

de, Debye, T_D .

3. Propriétés électroniques

Les structures de bandes des différents composés étudiés dans ce travail montrent un chevauchement léger de bande entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction aux points de haute symétrie \mathbf{R} et Γ pour le composé CoSi et au point de haute symétrie Γ seulement pour le composé CoGe. Ceci indique un comportement semi-métallique de ces composés et confirme les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

Résumé :

Le but de ce travail est l'étude des propriétés structurales, électroniques et élastiques du composés binaires a base de cobalt (**CoGe**, **CoSi**) ont été calculées par la méthode des ondes planes augmentées (**FP-LAPW**) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) en utilisant le code **Wien2K**. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé **GGA** pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation. À partir de l'analyse de la structure des bandes d'énergie et des densités d'états.

Abstract :

The purpose of this work is the study of the structural, electronic and elastic properties of the binary compounds based on cobalt (**CoGe**, **CoSi**) were calculated by the augmented plane wave method (**FP-LAPW**) which is based on the theory of the density functional (**DFT**) using the Wien2K code. We used the generalized gradient approximation **GGA** for the term of the exchange and correlation potential. From the analysis of the structure of the energy bands and the calculated densities of states.

الملخص :

الغرض من هذا العمل هو دراسة الخصائص التركيبية والإلكترونية والمرنة للمركبات الثنائية ذات الأساس الكوبالت (**CoSi** ، **CoGe**) التي تم حسابها بواسطة طريقة الموجة المستوية المعززة (**FP-LAPW**) والتي تقوم على نظرية الكثافة. وظيفية (**DFT**) باستخدام رمز **Wien2K**. استخدمنا **GGA** تقريب التدرج المعمم لمصطلح التبادل والارتباط المحتمل من تحليل بنية نطاقات الطاقة والكثافات المحسوبة للحالات.