



Mémoire de Master

Présenté par :

- M^{lle} BOULOUFAT KAHINA
- M^{lle} YUCEF KHODJA BARIZA

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème :

**Etude par DFT des propriétés structurales
et élastiques du diamant**

Soutenu le : 10/07/2019

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mr. BENMERAD Belkacem	Chimie	Président
Mr. BOUFALA Khaled	Physique	Examineur
Mr. REZOUALI Karim	Biologie	Examineur
Mr. BELABBAS Imad	Chimie	Encadreur

2018-2019



Remerciements

Nous remercions le dieu tout puissant de nous avoir permis de marcher sur le chemin de la science, et aujourd'hui d'effectuer ce travail.

Avant tout le monde :

Nous remercions nos chers enseignants et promoteurs Mr BELABBAS.I d'avoir accepté notre encadrement, et de nous avoir assisté durant toute cette période, en nous accordant toute l'attention et temps qu'il faut.

Nous remercions également M elle NAMIR Wahiba et BELKOFSI Chahra pour leurs présences et leurs aides.

Nous remercions les membres du jury, Mr BOUFALA.K et Mr REZOUALI.K pour avoir accepté de lire et de jugé notre travail et Mr BENMERAD.B de présider le jury.

On tient à remercier également ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce présent travail.





Dédicace

Je dédie ce modeste travail en signe de respect et de reconnaissance à :

➤ *A mes très chers parents*

ABED ELHAMID et RABIAA

Qui m'ont toujours poussé et soutenu pour aller de l'avant,

➤ *A Ma chère sœurs CHAFIA et ses enfant ADEM MOUHCINE et
KAWTHER*

➤ *A mes frères HALIM, BILAL, GHANEM et mon très cher petit frère
ISLAM*

Qui mon toujours encouragé et aidé dans ma vie. Un simple merci ne suffit pas.

BARIZA.YK...





Dédicace

Je dédie ce modeste travail en signe de respect et de reconnaissance à :

➤ *A mes très chers parents*

ABDEL-OUAHED et SAIDA

Qui m'ont toujours poussé et soutenu pour aller de l'avant,

➤ *A mes chères petites sœurs CILIA et LOUBNA*

➤ *A mon frère SEIF EL DINE*

Qui m'ont toujours encouragé et aidé dans ma vie. Un simple merci ne suffit pas.

➤ *A mon mari MOUNIR et à toute sa famille*

KAHINA.B....



Sommaire

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale..... 1

Chapitre I : Partie Théorique

I. 1 Introduction..... 2

I-2. Définitions conceptuelles 2

I-2.1. Maille primitive 2

I-2.2. Maille conventionnelle 3

I-3. Propriétés physique du diamant 3

I-3-1- Propriétés structurales 3

I-3.2. Propriétés élastiques 4

I-3.3.1. Les contraintes 4

I-3.2.2. Les déformations 5

I-3.2.3. Théorie d'élasticité 6

I-3.2.4. Notation de Voigt 6

I-3.2.5. La loi de Hooke dans la notation de Voigt 7

I-3.6. Densité d'énergie élastique..... 8

I-4. Les modules élastiques 9

I-4.1 Module de compression 9

I-4.2. Module de cisaillement 10

I-4.3. Coefficient de Poisson 11

I-4.4. Module de Young 11

I-5. Propriétés thermodynamiques	12
I-5.1. Température de Debye	12
I-6. Cadre théorique et la théorie de la DFT	13
I-6.1. Problème à N-corps	13
I-6.2. Approximation adiabatique de Born Oppenheimer :	15
I.6.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	16
I.6.3.1 Théorème de Hohenberg-Kohn	16
I.6.3.2. Approche de Kohn et Sham	18
I.6.3.3. Fonctionnelle d'échange et corrélation	20
I.6.3.4. Approximation de la densité locale (LDA)	21
I.6.3.5. L'approximation du gradient généralisée (GGA)	21
I.6.3.6. Théorème de Bloch et bases d'ondes planes.....	21
I-6.3.7. Échantillonnage de la zone de Brillouin.....	23
I.6.3.8. Théorème de Hellmann-Feynman et la relaxation atomique	24
I.6.3.9. Le Pseudo-potentiel	26
I.6.3.10. Le code de calcul	26
I.7. Conclusion	26

Chapitre II : Partie Résultats

II-1. Introduction	27
II-2. Méthode de calcul	27
II-3. Propriétés structurales du carbone diamant.....	28
II-3.1. Détermination du paramètre de la maille cristalline	28

II-3.1.1. Paramètre de maille par calcul d'énergie	29
II-3.1.1. a. Convergence par rapport à la grille des points-k (Kg)	29
II-3.1.1. b Convergence du paramètre de maille par rapport à l'énergie de coupure (Ecut)....	34
II-3.1.2. Paramètre de maille avec relaxation atomique.....	37
II-3.1.2. a. Convergence par rapport à la grille des points-k réduit par symétrie.....	38
II-3.1.2. b. Convergence du paramètre de maille par rapport à l'énergie de coupure (Ecut)..	41
II-3.1.3. Détermination du paramètre de maille avec relaxation de la cellule	44
II-3.1.3. a. Convergence par rapport à la grille des points-k	45
II-3.1.3. b. Convergence par rapport à l'énergie de coupure E_{cut}	48
II.4. Les propriétés élastiques	51
II-4.a. Teste de convergence par rapport	53
II-4.b. Convergence par rapport au nombre de points du fit parabolique	56
II-4.c. Convergence par rapport à la grille des points-k	58
II-4.d. Convergence par rapport à l'énergie de coupure E_{cutt}	60
II5. Les modules élastiques	63
II-6. Propriétés thermodynamiques	64
II-6.1 Température de Debye	64
Conclusion	65
Conclusion générale	67
Références bibliographiques	
Résumé	

La Liste des abbreviations

DFT: Density Functional Theory

CASTEP: Cambridge serial total Energie Package

LDA : Approximation de la densité locale

GGA : Approximation du gradient généralisé

PZ : Perdew Zunge

PBE: Perdew Burk Ernzerhof

a : Paramètre de maille suivant x

b : Paramètre de maille suivant y

c : Paramètre de maille suivant Z

Å: Angström

E_{cutt} : Energie de coupure

Ry : RYDBERG

Kg : Grille de points K

ZB : Zone de Brillouin

Cfc : cubique a face centré

BFGS : Broyden Fletcher Goldfarb Shanno

E_g : Énergie du gap

eV : Électron volt

E : Module de Young

B : Module de compression

G : Module de cisaillement

ν : Coefficient de Poisson

GPa : Giga pascal

T_D : Température de Debye

U : Densité d'énergie élastique

ρ : Densité volumique

V : Volume de la maille

K : Kelvin

Liste des tableaux

Tableau I.1 : les valeurs expérimentales des constants élastiques du diamant	8
Tableau I.2 : Propriétés mécaniques du diamant	12
Tableau II.1 : caractéristiques de la maille pour simuler du carbone diamant	32
Tableau II.2 . Valeurs du paramètre de maille du carbone diamant pour les différentes grilles de points k et pour $E_{cut}=65$	35
Tableau II.3 : Valeurs du paramètre de la maille du carbone diamant pour $k_g = 8 \times 8 \times 8$ et différentes valeurs de l'énergie de coupure E_{cut} avec les deux fonctionnels (GGA, LDA) ...	39
Tableau II.4 : Valeurs du paramètre de la maille du carbone diamant pour l'énergie de coupure égale à 65 Ry pour différentes grille de points K avec les fonctionnelles (GGA, LDA)	42
Tableau II.5 : Valeurs du paramètre de la maille du carbone diamant pour une grille des points K de $8 \times 8 \times 8$ et différentes valeurs de l'énergie de coupure avec les fonctionnelle (LDA, GGA)	46
Tableau II.6 : Paramètre de maille en fonction de E_{cut} (relaxation de la cellule) GGA, LDA.	49
Tableau II.7 : valeurs des constants élastiques en fonction de de valeur delta max.....	54
Tableau II.8 : valeurs des constants élastiques en fonction de nombre de point.....	56
Tableaux II.9 : valeurs des constantes élastique en fonction des point k réduites par symétrie et pour $E_{cut}=65Ry$ en utilisant les deux fonctionnelles (LDA, GGA).....	58
Tableau II.10 : valeur des constantes élastique pour une grille point k à $(8 \times 8 \times 8)$ et différentes énergies de coupure et valeurs expérimentales. La fonctionnelle utilisée est la PZ (LDA) et PBE-GGA.....	60
Tableaux II.11 : Les valeurs calculées des constants élastiques en fonction de l'énergie de coupure	62
Tableaux II.12 : valeur calculer des constantes élastiques en fonction de Kg	62
Tableaux II.13 : valeur des modules élastiques du diamant.....	63
Tableau II.14 : Valeurs des vitesses transversales v_t^V , longitudinales v_l et moyennes v_m^V et les températures de Debye θ_D^V du diamant avec LDA et GGA, avec les trois approximations.....	64

Liste des figures

Figure.I.1. : maille primitive dans un réseau cubique à faces centrées.....	3
Figure.I.2. : Maille conventionnelle du réseau cubique à faces centrées	3
Figure I.3. : Arrangement des atomes de carbone dans la structure du diamant	4
Figure.I.4. : Composantes normales et tangentielles d'un tenseur des contraintes	5
Figure. I.5. : Schéma itératif de la procédure auto cohérente destiné à résoudre l'équation de Kohn-Sham.....	20
Figure.I.6. : détermination de la géométrie d'équilibre avec le code CASTEP.....	25
Figure. II.1. Évolution de l'énergie en fonction du paramètre de maille avec $E_{cutt} = 65Ry$ pour la grille des point k réduit par symétrie Kg ($8 \times 8 \times 8$) avec les deux fonctionnelle (GGA, LDA).....	30
Figure. II.2 : Évolution du paramètre de maille du carbone diamant en fonction du nombre des points K réduite par symétrie la fonctionnelles (PBE- GGA) et $E_{cutt}=65$	31
Figure. II.3. : Évolution du paramètre de maille du carbone diamant en fonction du nombre des points K réduite par symétrie la fonctionnelle (PZ- LDA) et $E_{cutt}=65$	33
Figure. II.4. : Évolution du paramètre de maille du carbone diamant en fonction de l'énergie de coupure (E_{cutt}) pour les deux fonctionnelles (PZ-LDA, PBE- GGA) et pour (Kg = $8 \times 8 \times 8$), pour un calcul d'énergie	36
Figure. II.5 : Évolution du paramètre de maille du carbone diamant en fonction de l'énergie de coupure (E_{cutt}) pour les deux fonctionnelles (PZ-LDA, PBE- GGA) et pour (Kg = $8 \times 8 \times 8$) en utilisant la relaxation atomique	40
Figure. II.6. Évolution du paramètre de maille du carbone diamant en fonction de l'énergie de coupure (E_{cutt}) pour les deux fonctionnelles (PZ-LDA, PBE- GGA) et pour (Kg = $8 \times 8 \times 8$).43	
Figure. II.7. : Relaxation cellulaire Paramètre de maille en fonction de kg et $E_{cutt}=65Ry$ pour les deux fonctionnelle GGA, LDA	47
Figure. II.8. : Évolution du paramètre de maille en fonction de l'énergie de coupure (E_{cutt}) pour les deux fonctionnelles (PZ-LDA, PBE- GGA) et pour Kg = 8×8	50
Figure. II.9. : Évolution des constantes élastiques du diamant en fonction de δ_{max} avec (LDA et GGA	55
Figure. II.10. : Evolution des constants élastiques du diamant en fonction de nombre de point avec (LDA et GGA)	57

Figure. II.11: Évolution du paramètre de maille du diamant en fonction du nombre des points k pour les deux fonctionnelles (PZ-LDA, PBE- GGA) et $E_{cut} = 65Ry$	59
Figure. II.12 : Évolution des constantes élastiques du diamant en fonction de l'énergie de coupure avec (PZ-LDA, PBE-GGA)	61

Introduction générale

Introduction générale

La légende raconte que le diamant est exploité depuis 6 000 ans en Inde [1], son terme provient du bas latin *diamas* ou *adamas*, qui désignant à l'origine le métal le plus dur. Le diamant est une des formes allotropiques du carbone, sa masse molaire est de $12,01 \text{ g mol}^{-1}$ Avec une densité de 3520 kg/m^3 .

Le carbone diamant joue un rôle important dans les applications technologiques, son importance est évident dans beaucoup domaines, Le carbone diamant présente une vaste utilisation, à cause de ces caractéristiques exceptionnelles qui trouve des applications dans diffère domaine notamment dans les domaines de l'électronique dans la fabrication des circuits et des puces électronique, fabrication des filtres a ondes de surfaces dans le cadre de la télécommunication, le diamant présente une transparence alors est utilisée dans l'imagerie et la radio thérapie en médecine.

Le formidable progrès de l'outil informatique et des procédures de calcul numérique, a conduit à la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés physique et chimiques spécifiques, qui sont liées au comportement des électrons qui le constituent.

Ces dernières années les physiciens ont porté un intérêt croissant à la simulation numérique dans la recherche scientifique. En pratique, les simulations requièrent à la fois la définition précise d'un système et un modèle physique correct pour que les calculs permettent d'interpréter les résultats expérimentaux. Parmi les méthodes utilisées dans les calculs de simulation atomistique la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, est l'une des méthodes plus précises, actuellement pour le calcul de la structure électronique des solides. L'objectif de ce travail est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, élastiques et thermodynamique du diamant en utilisant la méthode des ondes planes et des pseudos potentiel.

Le manuscrit est structuré autour de deux chapitre une introduction générale et une conclusion général. Dans le premier chapitre, nous avons présentées le cadre théorique dans lequel sera effectué ce travail, en utilisant le code de calcul CASTEP, ainsi que d'introduire les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger avec des approximations utilisées. Par suite dans le deuxième chapitre nous avons regroupé et interpréter les résultats de nos calcul concernant les propriétés de carbone diamant.

Chapitre I : Partie théorique

I-1. Introduction

Le diamant est un matériau très étudié dans de nombreux domaines de la physique, lies tant à la recherche fondamentale qu'aux applications industrielles (téléphonie, appareils médicaux...). Son attrait s'explique par les exceptionnelles propriétés de sa maille cristalline, conséquences des fortes liaisons covalentes entre les atomes de carbone. Le carbone diamant il est intrinsèquement isolant, sa configuration électronique $1S^2 2S^2 2P^2$ qui appartient à la première colonne de tableau périodique et au deuxième période, il s'agit d'un semi-conducteur à large bande interdite ($E_g=5.5$ eV), ou un supraconducteur s'il est dopé de type n ou p.

Le diamant est l'un des matériaux qui combine un ensemble exceptionnel de propriétés mécaniques, chimiques, thermiques, acoustiques, optiques, et électroniques dépassant celles des autres matériaux, ce qui fait de lui un matériau très intéressant, il est évidemment impensable d'utiliser des cristaux naturels de diamant pour toutes les applications industrielles précédemment évoquées. Les considérables avancées de la recherche en synthèse de diamant permettent aujourd'hui de retrouver et d'étendre les propriétés attendues du diamant naturel.

Ce premier chapitre est dédié à la description de certaines propriétés du diamant, et décrire le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I-2. Définitions conceptuelles

I-2.1. Maille primitive

La maille primitive est une maille qui possède le volume le plus petit possible [2]. Dans le réseau cubique à faces centrées (c.f.c), la maille primitive est un rhomboèdre régulier d'angle $\alpha = 60^\circ$ et de paramètre de maille $a_p = \frac{\sqrt{2}}{2} a$ [3].

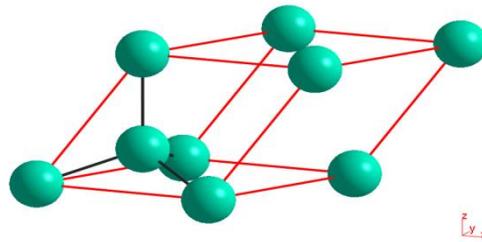


Figure I.1 : Maille primitive dans un réseau cubique à faces centrées.

I-2.2. Maille conventionnelle

Une maille conventionnelle est une maille dont le volume est supérieur à celui de la maille primitive. A la différence de cette dernière le choix d'une maille conventionnelle n'est pas unique.

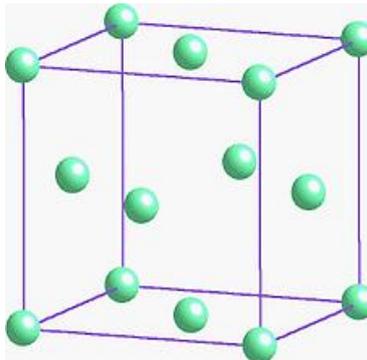


Figure. I.2: Maille conventionnelle du réseau cubique à faces centrées.

I-3. Propriétés physique du diamant

I-3.1. Propriétés structurales

Le diamant est un composé d'atomes de carbone hybridés sp^3 , organisés en une structure cubique à faces centrées dont la moitié des sites tétraédriques sont occupés. Sa structure peut être vue comme deux réseaux cubiques à faces centrées décalées d'un vecteur $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) a$. Son groupe d'espace est $Fd\bar{3}m$, correspondant au numéro 227 [4], et son paramètre de maille est $a=3,567\text{\AA}$ ($a=b=c$) [3].

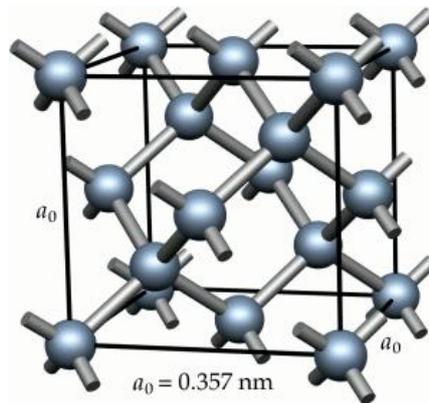


Figure .I. 3 : Arrangement des atomes de carbone dans la structure du diamant. [5]

Les atomes de carbone diamant ayants les positions suivantes :

- La maille conventionnelle du carbone diamant comporte 8 atomes de positions :
 $(0, 0, 0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$
- La maille primitive possède 2 atomes arrangés en :
 $(0, 0, 0), (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ [6]

I-3.2. Propriétés élastiques

La théorie de l'élasticité est une théorie qui s'intéresse aux relations entre les contraintes (solicitation) que subit un corps et sa déformation réversible (réponse). Le domaine de validité de la théorie de l'élasticité linéaire est celui des faibles contraintes et faibles déformations. Dans le cadre de cette théorie la relation entre les contraintes et les déformations est exprimée à travers la loi de Hooke.

I-3.2.1. Les contraintes

Lorsqu'un solide se trouve sous l'action des forces extérieures, il subit des contraintes. Une contrainte représente le rapport de la force par la surface sur laquelle est-elle est appliquée.

Le tenseur des contraintes est un tenseur (3×3) de rang 2, qui comporte 9 composantes, il est représenté comme:

$$[\sigma_{ij}] = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{I.1})$$

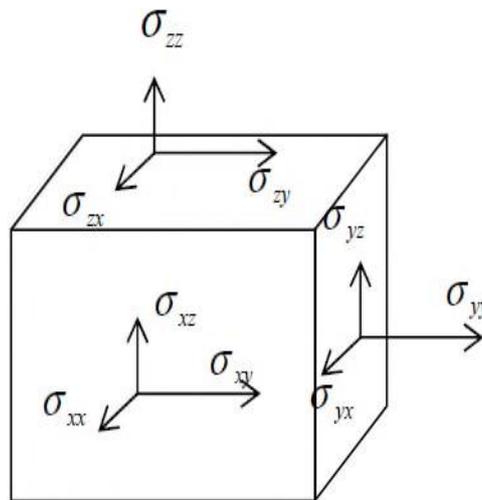


Figure I.4 : Composantes normales et tangentielles d'un tenseur des contraintes [7]

Dans les composantes du tenseur des contraintes, l'indice (i) correspond à la direction de force appliquée alors que l'indice (j) désigne la direction perpendiculaire à la face où s'applique la force. Les composantes σ_{ii} sont des contraintes normales ou diagonales (traction, compression), et les composantes non-diagonales $\sigma_{ij} (i \neq j)$ sont des contraintes tangentielle ou de cisaillement. Le tenseur des contraintes est symétrique ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$) est comporte donc 6 composantes indépendantes.

I-3.2.2. Les déformations

La déformation est une modification de volume [8], ou c'est un ensemble des variations dimensionnelles et des distorsions qui affectent un solide. Un matériau solide se déforme lorsque des forces lui sont appliquées. Dans le régime élastique, le solide en question reprend sa forme initiale quand les forces sont retirées.

Le tenseur des déformations est un tenseur (3×3) de rang 2, comportant en principe 9 composantes. Par construction, le tenseur des déformations est symétrique ($\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$) ce qui réduit le nombre de ses composantes indépendantes à 6.

$$[\varepsilon_{ij}] = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (I.2)$$

Les déformations par allongements ou les compressions sont représentées par les composantes diagonales, les autres composantes décrivent les déformations par cisaillement.

I-3.2.3. Théorie d'élasticité

Dans le cadre de la théorie de l'élasticité linéaire, la loi de Hooke reliant les tenseurs des déformations et des contraintes dans un solide anisotrope, s'exprime comme suit :

$$\sigma_{ij} = \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (I.3)$$

Ou encore :

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (I.4)$$

ε_{ij} et σ_{ij} représentent les éléments du tenseur des déformations et celui des contraintes, respectivement. Les C_{ijkl} et S_{ijkl} sont les éléments du tenseur des constantes élastiques et celui des rigidités élastiques, respectivement. Les tenseurs des constantes élastiques et des rigidités élastiques sont des tenseurs de rang 4 ($3 \times 3 \times 3 \times 3$), comprenant ainsi chacun 81 composantes. Le tenseur des constantes élastique est l'inverse du tenseur des rigidités élastiques.

I-3.2.4. Notation de Voigt

La notation de Voigt permet de réduire le nombre des composantes à représenter pour un tenseur symétrique et en fin ne retenir que les composantes indépendantes. Les tenseurs des déformations et des contraintes sont des tenseurs symétriques, la notation de Voigt leur est souvent appliquée. Dans cette notation un tenseur symétrique de rang $2(3 \times 3)$, est remplacé par un vecteur à 6 lignes, comme cela est indiqué dans (5).

$$[\sigma_i] = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} = \sigma_1 \\ \sigma_{yy} = \sigma_2 \\ \sigma_{zz} = \sigma_3 \\ \sigma_{yz} = \sigma_4 \\ \sigma_{xz} = \sigma_5 \\ \sigma_{xy} = \sigma_6 \end{bmatrix} \quad i = 1, 2 \dots 6 \quad [\varepsilon_j] = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} = \varepsilon_1 \\ \varepsilon_{yy} = \varepsilon_2 \\ \varepsilon_{zz} = \varepsilon_3 \\ \varepsilon_{yz} = \varepsilon_4 \\ \varepsilon_{xz} = \varepsilon_5 \\ \varepsilon_{xy} = \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad j = 1, 2 \dots 6 \quad (I.5)$$

I-3.2.5. La loi de Hooke dans la notation de Voigt

La loi de Hooke pour un solide anisotrope peut donc s'écrire dans le cadre de la notation de Voigt comme suit :

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^6 C_{ij} \varepsilon_j \quad (I.6)$$

Ou encore :

$$\varepsilon_i = \sum_{j=1}^6 S_{ij} \sigma_j \quad (I.7)$$

Ainsi dans la notation de Voigt, les tenseurs des constantes élastiques et des rigidités élastiques sont représentées par des matrices (6×6) à 36 éléments.

$$[C_{ij}] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \quad (I.8)$$

La forme (composantes nulles, composantes non-nulles, composantes égales) des tenseurs des constantes élastiques et des rigidités élastiques dépend de la symétrie du cristal qu'ils décrivent. Pour un cristal symétrie cubique, le tenseur des constantes élastiques comporte 3 composantes indépendantes (C_{11}, C_{12}, C_{44}). Le tenseur des constantes élastiques d'un cristal cubique s'écrit donc :

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (I.9)$$

Les constantes élastiques du diamant ont été déterminées expérimentalement et leurs valeurs sont résumées dans le tableau 1.

Tableau I. 1 : les valeurs expérimentales des constants élastiques du diamant [9].

C_{ij}	Valeurs expérimentales (GPa)
C_{11}	1079 ± 5
C_{12}	124 ± 5
C_{44}	578 ± 2

I-3.6. Densité d'énergie élastique

La densité d'énergie élastique (U) est une fonction quadratique des déformations dans l'approximation de la loi de Hooke, c'est dire le régime des faibles déformations et faibles contraintes.

Suivant une direction donnée (i), là les positions d'un point avant (x_i) et après déformation (X_i) sont définies comme : $X_i = x_i + u_i$. Où (u_i) est le déplacement du point

considéré suivant la direction (i). Les éléments du tenseur des déformations sont donc définis par : [6]

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (I. 10)$$

Un développement quadratique de la densité d'énergie élastique par rapport au variable conduit a :

$$U = \frac{E-E_0}{V_0} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \quad (I. 11)$$

Où E et E₀ représentent les énergies du système déformée et non-déformé respectivement. V₀ représente le volume du système non-déformé.

Dans la notation de Voigt, l'expression de la densité d'énergie élastique devient :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j \quad (I. 12)$$

I-4 .Les modules élastiques

I-4.1. Module de compression

Le module de compression (B) est défini comme le rapport de la pression hydrostatique au changement fractionnaire du volume produit par cette pression [10] .Son expression est donné par [8] :

$$B(V) = -V \frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (I. 13)$$

Dans un cristal, V représente le volume de la maille unitaire, E(V) est l'énergie par maille unitaire en fonction du Volume V, et P(V) est la pression nécessaire pour maintenir la maille unité au volume V.

Par ailleurs, le module de compression peut être évalué à partir des constantes élastiques C_{ij} ou à partir des modules de rigidité S_{ij} .

L'évaluation à partir des constantes élastiques se fait à travers la moyenne dite de Voigt :

$$B^V = \frac{1}{9} [(C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}))] \quad (\text{I. 14})$$

L'évaluation à partir des rigidités élastiques se fait à travers la moyenne dite de Reuss :

$$B^R = [(S_{11} + S_{22} + S_{33} + S_{12} + S_{13} + S_{23})]^{-1} \quad (\text{I. 15})$$

Les valeurs de Voigt et de Reuss constituent une limite supérieure et inférieure à la valeur réelle du module de compression. Une estimation plus proche de la valeur expérimentale peut être obtenue à travers la moyenne dite de Hill, qui n'est que la moyenne arithmétique des valeurs de Voigt et de Reuss

$$B^H = \frac{B^V + B^R}{2} \quad (\text{I. 16})$$

I-4.2. Module de cisaillement

Le module de cisaillement décrit la réponse du matériau au cisaillement et qui mesure la résistance au mouvement du glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ces derniers [11]. Comme dans le cas du module de compression, le module de cisaillement peut être aussi évalué à partir des constantes élastiques ou des rigidités élastiques.

La moyenne de Voigt s'exprime :

$$G^V = \frac{1}{15} [C_{11} + C_{22} + C_{33} - (C_{12} + C_{13} + C_{23}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})] \quad (\text{I. 17})$$

La moyenne de Reuss s'exprime :

$$G^R = 15[4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - (S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})]^{-1} \quad (\text{I. 18})$$

La moyenne de Hill s'exprime:

$$G^H = \frac{G^V + G^R}{2} \quad (\text{I. 19})$$

I-4.3. Coefficient de Poisson

Le coefficient de Poisson ν représente l'aptitude du matériau à se déformer transversalement à la direction de sollicitation. Il est exprimé comme le rapport entre les déformations transversale ($\Delta b/b$) et longitudinale ($\Delta a/a$) :

$$\nu = -\frac{(\Delta b/b)}{(\Delta a/a)} \quad (\text{I. 20})$$

Le coefficient de Poisson peut être exprimé en fonction des modules de compression (B) et de cisaillement (G). Des valeurs dans les approximations de Voigt, Reuss et Hill peuvent être par conséquent obtenues.

La valeur de Voigt :

$$\nu^V = \frac{1}{2} \left[\frac{3B^V - 2G^V}{G^V + 3B^V} \right] \quad (\text{I. 21})$$

La valeur de Reuss :

$$\nu^R = \frac{1}{2} \left[\frac{3B^R - G^R}{G^R + 3B^R} \right] \quad (\text{I. 22})$$

La valeur de Hill :

$$\nu^H = \frac{\nu^V + \nu^R}{2} \quad (\text{I. 23})$$

I-4.4. Module de Young

Le module de Young (E) ou module d'élasticité, ou encore module de traction, est la constante de proportionnalité qui relie la contrainte de traction (ou de compression) à la déformation pour un matériau élastique.

Le module de Young peut être exprimé en fonction des modules de compression (B) et de cisaillement (G). Des valeurs dans les approximations de Voigt, Reuss et Hill peuvent être par conséquent obtenues.

La valeur de Voigt :

$$E^V = 2G^V(1 + V^V) \quad (I. 24)$$

La valeur de Reuss :

$$E^R = 2G^R(1 + V^R) \quad (I. 25)$$

La valeur de Hill :

$$E^H = \frac{E^V + E^R}{2} \quad (I. 26)$$

Le tableau 2 résume les valeurs expérimentales des modules élastiques du diamant.

Tableau I. 2: Propriétés mécaniques du diamant.

Propriété	Diamant
B (GPa)	440 [5]
G (GPa)	550[5]
ν	0,07[12]
E (GPa)	1050-1200[13]

I-5. Propriétés thermodynamiques

I-5.1. Température de Debye

La température de Debye (T_D) est un paramètre fondamental important lié à plusieurs propriétés physiques, telle que la chaleur spécifique et la température de fusion et l'énergie de vibration du point zéro [14]. Son expression est :

$$T_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3N}{4\pi V} \right]^{\frac{1}{3}} V_m \quad (I. 27)$$

Où h est la constante du Planck, k la constante du Boltzmann, N le nombre d'atomes dans la maille et V son volume. V_m Représente la vitesse moyenne de propagation du son dans le cristal en question. L'équation de Navier permet d'obtenir l'expression :

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (I. 28)$$

Où V_t et V_l est la vitesse transversale et longitudinale. Leurs expressions sont données respectivement par :

$$V_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}} \quad (I. 29)$$

Et :

$$V_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (I. 30)$$

Avec $\rho = \frac{M}{V}$ est la densité.

I-6. Cadre théorique et la théorie de la DFT

I-6.1. Problème à N-corps

Un solide est constitué par une association de particule chargées positivement (les noyaux) et de particule chargées négativement (les électrons) en interaction. Selon la théorie quantique, la détermination des propriétés physiques à l'état fondamentale d'un tel système se fait à travers la résolution de son équation de Schrödinger stationnaire. Celle-ci s'écrit comme suit :

$$\hat{H}_{tot}[\Psi_{tot}] = E_{tot} \Psi_{tot} \quad (I. 31)$$

E_{tot} Représentant l'énergie totale du système et Ψ_{tot} est la fonction d'onde totale du système, qui dépend des coordonnées de toutes les particules constituant le solide. \hat{H}_{tot} Est l'opérateur Hamiltonien total du système.

L'Hamiltonien total \hat{H}_{tot} résume l'ensemble des contributions cinétiques et d'interactions électrostatiques entre toutes les particules qui forment le solide. \hat{H}_{tot} s'exprime donc comme suit:

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} \quad (I. 32)$$

\hat{T}_e représente l'opérateur énergie cinétique des électrons, \hat{T}_N est l'opérateur énergie cinétique des noyaux, \hat{V}_{ee} est l'opérateur énergie potentielle d'interaction électron-électron, \hat{V}_{eN} l'opérateur énergie potentielle d'interaction électron-noyau et \hat{V}_{NN} l'opérateur énergie potentielle d'interaction noyau-noyau. L'expression détaillée de l'opérateur Hamiltonien du solide est donnée par :

$$\hat{H}_{tot} = \left\{ \sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{Ke^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta Ke^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha Ke^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right\} \quad (I.33)$$

Où m et M_α sont les masses des électrons et des noyaux respectivement. Z_α et Z_β sont les numéros atomiques des noyaux α et β , K est une constante. \vec{r}_i représente le vecteur position de l'électron (i), \vec{R}_α représente le vecteur position du noyau (α).

Où l'équation de Schrödinger s'écrit donc :

$$\left\{ \sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{Ke^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta Ke^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha Ke^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right\} \Psi_{tot} = E_{tot} \Psi_{tot} \quad (I.34)$$

Cette équation contient $3(Z+1) N_a$ variables, puisque l'on trouve dans 1 cm^3 d'un solide cristallin près de 10^{23} atomes, il est plus qu'évident que l'on ne serait obtenir une solution car il s'agit d'un problème à N corps qui n'est résolu que moyennant un certain nombre d'approximation.

I-6.2. Approximation adiabatique de Born Oppenheimer

Du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons, d'après Born et Oppenheimer [15] on peut négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux, on aura donc un Hamiltonien purement électronique. L'Hamiltonien s'écrira dans ce cas sous la forme suivante :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad \text{et} \quad \hat{H}_n = \hat{H}_n = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} \quad (I.35)$$

En séparant le mouvement des électrons de celle des noyaux on obtient

$$\Psi_{tot}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) = \Psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) \cdot \Psi_n(\{\vec{R}_\alpha\}) \quad (I. 36)$$

En remplaçant (34) et (35) dans l'équation de Schrödinger on aura :

$$\hat{H}[\Psi_e \Psi_n] = [\Psi_e (\hat{T}_n + \hat{V}_{nn}) \Psi_n + \Psi_n (\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}) \Psi_e] = E_{tot} [\Psi_e \Psi_n] \quad (I. 37)$$

La résolution de l'équation (36) se fait en deux étapes :

Premièrement la résolution électronique :

$$\{\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}\} \Psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) = E_e(\{\vec{R}_\alpha\}) \Psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) \quad (I. 38)$$

Deuxièmement la résolution nucléaire :

$$\{\hat{T}_n + \hat{V}_{nn}\} \Psi_n(\{\vec{R}_\alpha\}) = \{E_{tot} - E_e(\vec{R}_\alpha)\} \Psi_n(\{\vec{R}_\alpha\}) \quad (I. 39)$$

L'énergie totale du système est la somme de l'énergie électronique et l'énergie des noyaux

$$E_{tot} = E_e + E_n \quad (I. 40)$$

Grâce à cette approximation qui permet de séparer le mouvement des électrons à ceux des noyaux, le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe à cause des interactions électron-électron. Notamment aussi dû au fait que la fonction d'onde électronique ψ_e dépend des coordonnées de tout les électrons. Ces simplifications ne suffisent pas donc pour résoudre le problème, donc on recourt à d'autres approximations complémentaires.

I-6.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (DensityFunctional Theory), est un outil mathématique pour la résolution des problèmes à N corps, du type de ceux rencontrés dans les études des systèmes poly-électroniques corrélés, en général et des solides cristallins en particulier. La DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes exacts

d'Hohenberg et Kohn en 1964, qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

I-6.3.1. Théorème de Hohenberg-Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn [16] ont développé la théorie de la fonctionnelle de la densité qui permet d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger. L'approche de Hohenberg et Kohn s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle se base sur deux théorèmes :

A) Premier théorème

L'énergie totale d'un système multiélectronique est une fonctionnelle unique de la densité de charge. En effet, l'Hamiltonien d'un système ne dépend que du nombre d'électrons considéré et du potentiel extérieur \hat{V}_{ext} qui représente l'interaction entre les électrons et les noyaux, alors elle détermine la fonction d'onde de système.

Pour démontrée cette approximation on suppose deux système différente :

$$\hat{H}[\Psi_e]=E_e \Psi_e, \hat{H}'[\Psi'_e]=E'_e \Psi'_e, \hat{H}=\hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}, \hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ext}$$

À partir de ces données on aura

$$\begin{aligned} E'_e &= \langle \Psi'_e | \hat{H}' | \Psi'_e \rangle < \langle \Psi_e | \hat{H}' | \Psi_e \rangle \\ &< \langle \Psi_e | \hat{H}' + \hat{H} - \hat{H} | \Psi_e \rangle \\ &< \langle \Psi_e | \hat{H} | \Psi_e \rangle + \langle \Psi_e | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi_e \rangle \\ &< E_e + \int n(\vec{r}) [V'_{ext}(\vec{r}) - V_{ext}(\vec{r})] dr \end{aligned} \tag{I. 41}$$

Le 2^{ème} système c'est le même raisonnement avec les premières étapes nous obtient :

$$E_e < E'_e + \int n'(\vec{r}) [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] dr \tag{I. 42}$$

On pose $n(\vec{r})=n'(\vec{r})$ dans les équations précédentes (I. 41), (I. 42) on trouve :

$$E_e + E'_e < E'_e + E_e \quad (I. 43)$$

La relation (42) montre que les suppositions qu'on a développées sont fausses, alors deux potentiels externes différents peuvent produire deux densités de charges différentes (1^{er} théorème de Hohenberg et Kohn)

L'énergie du système électronique s'exprime donc sous forme d'une fonctionnelle unique de la densité de charge :

$$E_e[n_0(\vec{r})] = \langle \Psi_e | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi_e \rangle + \int n_0(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\mathbf{r} \quad (I. 44)$$

$$= F_{HK}[n_0(\vec{r})] + \int n_0 V_{ext}(\vec{r}) d\mathbf{r} \quad (I. 45)$$

F_{HK} est une fonctionnelle universelle de $n_0(\vec{r})$ identique pour tout système à N électrons, appelée fonctionnelle de Hohenberg et Kohn

B) Deuxième théorème

Les propriétés d'un système définies par un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental $E_e[n_0(\vec{r})]$ qui est obtenue en minimisant $E_e[n(\vec{r})]$ associée à toute ensemble des densités.

A l'état fondamental on a le potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ qui correspond à une densité de charge $n_0(\vec{r})$ et une fonction d'onde Ψ_e^0 . La densité de charge $n(\vec{r})$ correspond à la fonction d'onde Ψ_e .

L'application du principe variationnel conduit à :

$$E_e[\Psi_e] > E_e[\Psi_e^0] \quad (I. 46)$$

Le premier théorème de HK permet d'écrire:

$$\int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[n(\vec{r})] > \int n_0(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[n_0(\vec{r})] \quad (I. 47)$$

Ce qui conduit à :

$$E_e[n(\vec{r})] > E_e[n_0(\vec{r})] \quad (I. 48)$$

I-6.3.2. Approche de Kohn et Sham

Le dernier problème laissé par les théorèmes de Hohenberg-Kohn fut résolu une année après la publication de leurs travaux par Lu Jeu Sham et Walter Kohn en 1964 [17]. La résolution de $F_{HK}[n(r)]$ a été accomplie en remplaçant le problème de N électrons interagissant entre eux, en un problème à N particules fictives indépendantes possédant la même densité électronique $n(r)$ et baignant dans un potentiel effectif .

D'après Kohn et Sham, la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn s'écrit :

$$F_{HK}[n(\vec{r})] = [n(\vec{r})] = T_S[n(\vec{r})] + E_H[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (I. 49)$$

$E_H[n(\vec{r})]$ est l'énergie Coulombienne de Hartree, $T_S[n(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique des électrons sans interaction, et $E_{xc}[n(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation. $\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\vec{r})|^2$, est la densité de charge qui donnée par une somme de l'ensemble des orbitales occupées.

L'équation de type Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}_i) \right] \varphi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_i) \quad (I. 50)$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (I. 51)$$

Le premier terme de la somme représente le potentiel extérieur dû aux noyaux, le deuxième exprime le potentiel Hartree dû à l'interaction entre les densités de charges produites par les électrons, le dernier terme est le potentiel d'échange-corrélations.

Les équations (50) correspondent aux équations de Kohn et Sham et doivent être résolues de façon auto-cohérente (self-consistent en anglais), afin de trouver la densité de l'état fondamental qui conduit à l'évaluation de l'énergie totale du système en question.

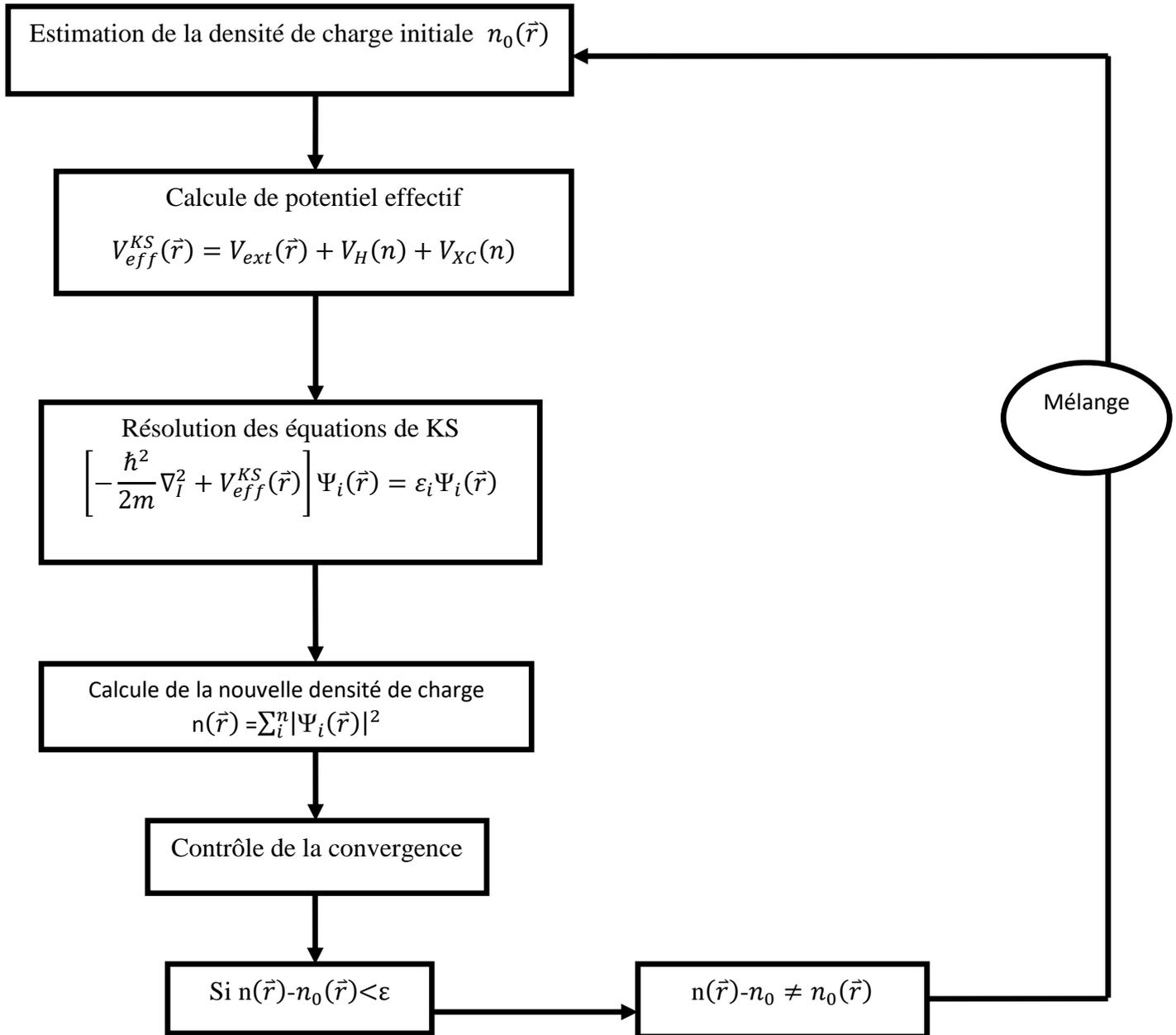


Figure I-5 : Schéma itératif de la procédure auto cohérente destiné à résoudre l'équation de Kohn-Sham [18].

I-6.3.3. Fonctionnelle d'échange et corrélation

La fonctionnelle et le potentiel d'échange et corrélations sont en principe inconnues ce qui empêche à priori la résolution des équations de Kohn-Sham. Une résolution pratique de ces dernières impose le recours à des formes approximatives de la fonctionnelle d'échange et de corrélations telle que la forme GGA ou la forme LDA.

I-6.3.4. Approximation de la densité locale (LDA)

Pour obtenir une bonne approximation de la fonctionnelle d'échange et corrélations $E_{xc}[n(\vec{r})]$, Kohn et Sham ont proposé, en 1965, l'approximation de la densité locale (LDA)[20]. Celle-ci consiste à utiliser l'énergie par particule d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette approximation, on suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système pour que l'on puisse écrire :

$$E_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] n(\vec{r}) dr \quad (I. 52)$$

Où $\varepsilon_{xc}^{LDA}(n)$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz homogène d'électrons de densité $n(\vec{r})$.

I.6.3.5. L'approximation du gradient généralisée (GGA)

Cette approximation a pour base principale la prise en compte de la non-homogénéité, c'est-à-dire la variation spatiale, de la densité de charge. Dans cette approximation, l'énergie d'échange et de corrélations par atome est exprimée en fonction de la densité mais également de son gradient. Ainsi l'énergie d'échange-corrélations est définie dans l'approximation GGA comme suit :

$$E_{XC}^{GGA}[n(\vec{r}), \nabla_n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[n(\vec{r}), \nabla_n(\vec{r})] dr \quad (I. 53)$$

$\varepsilon_{XC}[n(\vec{r}), \nabla_n(\vec{r})]$ Représente l'énergie d'échange-corrélations par électron dans un système d'électrons.

I-6.3.6. Théorème de Bloch et bases d'ondes planes

Dans un cristal parfait, les atomes sont disposés de manière régulière dans les trois directions de l'espace. Ces atomes occupent les points du réseau cristallin dont les positions sont données par :

$$\vec{R} = \vec{n}_1 \vec{a}_1 + \vec{n}_2 \vec{a}_2 + \vec{n}_3 \vec{a}_3 \quad (I. 54)$$

Où, n_1, n_2 et n_3 sont des nombres entiers et $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ sont les trois vecteurs de translation de base du réseau cristallin.

Les atomes du cristal étant disposés régulièrement sur le réseau cristallin, le potentiel électrostatique généré par ces derniers devrait posséder la symétrie de translation du réseau.

Ceci permet d'écrire donc :

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}) \quad (I. 55)$$

Où, $V(\vec{r})$ est le potentiel électrostatique dans le cristal. \vec{r} représente un vecteur position et \vec{R} est un vecteur de translation du réseau.

L'invariance par symétrie de translation a été décrite d'une façon plus avantageuse dans le théorème de Bloch en 1928 [21]. Ce théorème exprime l'effet de la symétrie de translation du réseau sur la forme de la fonction d'onde d'un électron évoluant dans un cristal. Ainsi toute fonction d'onde mono-électronique dans un réseau cristallin $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r})$ peut-être exprimée comme le produit d'une fonction périodique et d'une onde plane $e^{i\vec{k}\vec{r}}$:

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (I. 56)$$

\vec{k} : est le vecteur d'onde qui appartient à la 1^{ère} zone de Brillouin. $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ est une fonction d'onde périodique qui a la même périodicité du cristal. Cette dernière étant périodique, elle peut être développée en série de Fourier, comme suit :

$$u(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (I. 57)$$

Où, les $C_{\vec{G}}$ représentent les coefficients de développement de la fonction $u(\vec{r})$ sur la base d'ondes planes $e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$. \vec{G} représente un vecteur du réseau réciproque défini comme :

$$\vec{G} = \vec{n}_1 \vec{b}_1 + \vec{n}_2 \vec{b}_2 + \vec{n}_3 \vec{b}_3 \quad (I. 58)$$

avec $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ qui sont les vecteurs de translation de base dans l'espace réciproque. Ils sont définis comme :

$$\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_i \wedge \vec{a}_k}{|\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \wedge \vec{a}_k)|} \quad (I. 59)$$

Avec $i, j, k = 1, 2, 3$.

En combinant les équations (51) et (52), On obtient la forme suivante de la fonction d'onde mono-électronique dans un cristal, aussi dite fonction d'onde mono-électronique de Bloch :

$$\psi_{\vec{K}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}+\vec{K}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \quad (I. 60)$$

Les fonctions d'ondes mono-particule sont exprimées par un nombre infini d'ondes planes (la somme dans (54) est théoriquement infinie). Pour des raisons pratiques, ce nombre d'ondes planes est limité suivant un critère où l'on définit une énergie de coupure notée (E_{cut}). Cette dernière permet de limiter la taille de la base aux ondes planes dont les vecteurs $\vec{K} + \vec{G}$ vérifient la relation :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{K} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (I. 61)$$

Selon le critère (60), plus la valeur de E_{cut} est grande, plus la base est étendue mais plus le temps de calcul est important.

I-6.3.7. Échantillonnage de la zone de Brillouin

Toutes les propriétés de l'état fondamental du système, sont conditionnées en DFT par le calcul de la densité électronique $n(\mathbf{r})$. Il n'est pas possible de résoudre les équations nanoélectroniques en un nombre infini de points k et les solutions doivent être intégrées sur un nombre fini de points k dans la zone de Brillouin, il faut échantillonner la ZB le plus finement

possible. C'est-à-dire qu'il faut remplacer l'intégrale sur la zone de Brillouin par une somme discrète du nombre de points k tels que :

$$n(\vec{r}) = \frac{2\pi}{V_{ZB}} \sum_i \int_{ZB} |\Psi_i(\vec{r}, \vec{k})|^2 dk \rightarrow n(\vec{r}) = \frac{2\pi}{V_{ZB}} \sum_i \sum_k w_k |\Psi_i(\vec{r}, \vec{k})|^2 \quad (I.62)$$

$n(\vec{r})$ est la densité de charge et V_{ZB} le volume de la 1ère zone de Brillouin.

Un autre moyen particulièrement efficace pour réduire le cout numérique du calcul de la densité consiste à utiliser une grille de points de l'espace réciproque judicieusement choisi et la méthode utilisée dans ce manuscrit est celle de Monkhorst-Pack. Dans cette dernière des grilles uniformes sont adoptées. Dans le cas où la maille cristalline est de petite dimension, la 1ère zone de Brillouin sera grande et le nombre de points k devra donc être plus important pour évaluer la densité de charge avec une bonne précision.

I-6.3.8. Théorème de Hellmann-Feynman et la relaxation atomique

Les forces s'exerçant sur les atomes (et, le cas échéant, les contraintes et donc la pression hydrostatique s'exerçant sur la maille) peuvent être calculées, lorsque ψ_e est connue, à l'aide du théorème de Hellmann-Feynman :

$$\vec{F}_I(\vec{R}_I) = - \frac{\partial E_{tot}}{\partial \vec{R}_I} \quad (I.63)$$

Où \vec{R}_I décrit la position d'un atome I , \vec{F}_I la force qui s'exerce sur l'atome en \vec{R}_I .

Ce théorème, ouvre la possibilité de rechercher la position d'équilibre des atomes, c'est-à-dire la configuration de la maille pour laquelle toutes les forces et les contraintes sont nulles. Cette configuration d'équilibre est également celle qui minimise l'énergie totale du système. Elle peut être déterminée à partir d'une optimisation géométrique (Figure I.7) en utilisant différents algorithmes, à savoir, l'algorithme du gradient conjugué, l'algorithme de la descente optimale et l'algorithme BFGS.

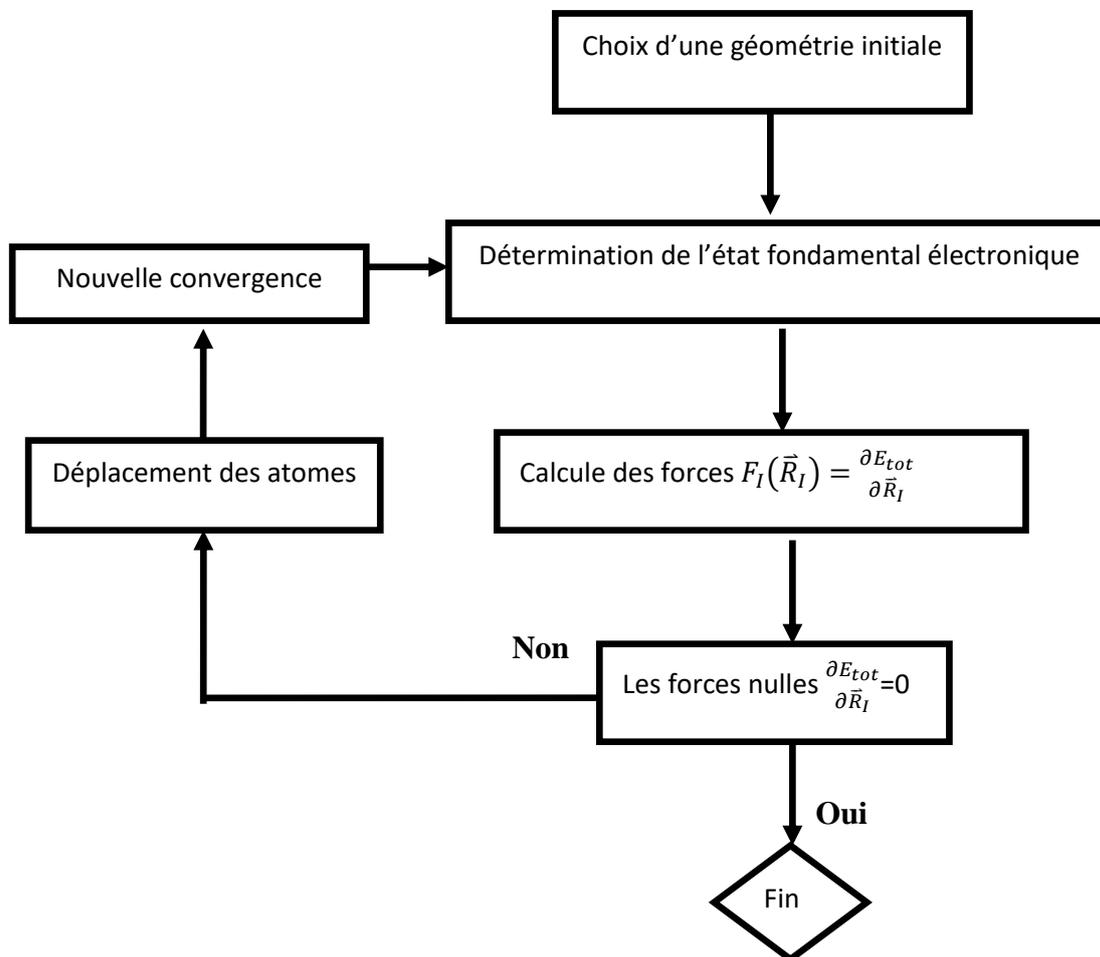


Figure I. 6 : détermination de la géométrie d'équilibre avec le code CASTEP [21].

I-6.3.9. Le Pseudo-potentiel

L'utilisation des pseudo-potentiels a pour le but de simplifier d'avantage la résolution de l'équation de Schrödinger à N électrons. Le principe des pseudo-potentiels repose sur l'idée de la séparation des électrons en deux catégories : les électrons de cœur et les électrons de

valence. Dans le cadre de la DFT, la résolution des équations de Kohn-Sham se fait en pratique en traitant explicitement les électrons de valence alors que les électrons de cœur sont pris en compte à travers des pseudo-potentiels.

Le pseudo-potentiel décrit l'interaction entre les électrons de valence et noyaux ainsi que les électrons du cœur [22]. Les pseudo-potentiels conduisent à des pseudo-fonctions d'ondes mono-électroniques lisses dans la région du cœur et qui se superposent aux véritables fonctions d'ondes mono-électroniques au-delà.

Il existe plusieurs types de pseudo-potentiels, qui peuvent remplacer le potentiel effectif. Parmi eux on peut citer:

- Les pseudo-potentiels à norme conservée.
- Le pseudo-potentiel ultra-doux.
- Les pseudo-potentiels dual-space.
- Les pseudo-potentiels projetés PAW.

Dans le présent travail, nous avons utilisé des pseudo-potentiels à norme conservée de type Trouiller-Martins [23].

I-6.3.10. Le code de calcul

L'ensemble des calculs présentés dans notre travail ont été réalisés en utilisant le code de calcul appelé CASTEP (Cambridge serial Total energy package) développé à l'origine en 1988 par Payne et al [24]. Ce code fait partie d'un ensemble de logiciel de simulations numériques nommé Matériel Studio (MS) commercialisés initialement par Accerlys et maintenant par BOAVIA-Dassault Systèmes. Le code CASTEP est basé sur la théorie de la fonctionnelle (DFT) et utilise la méthode des pseudo-potentiels et une base d'ondes planes pour la résolution d'équation de Schrödinger. Ce code permet de donner des informations sur les énergies totales, les forces et contraintes exercées sur un système atomique, le calcul de la géométrie optimale, et les structures des bandes.

Le code CASTEP nécessite l'introduction du groupe d'espace, paramètre de maille et choix des pseudo-potentiels et le type des fonctionnelles (LDA, GGA, ...)

I-7. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la présentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et à la description des propriétés du diamant. Nous avons décrit en premier lieu certaines propriétés du diamant telle que : les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques. En second lieu, nous avons décrit le fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que sa mise en œuvre pratique pour la réalisation de calculs sur des systèmes multi-atomiques.

Chapitre II : Résultats et discussion

II-1. Introduction

Le présent chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus dans le cadre de simulations atomistiques en utilisant le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package). Ce dernier est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), où les équations de Kohn-Sham sont résolues en utilisant des pseudo-potentiels et une base d'ondes planes. Les résultats présentés concernent les propriétés structurales (paramètres de maille), élastiques (constantes et modules élastiques) et thermodynamiques (température de Debye).

II-2. Méthode de calcul

Pour nos calculs nous avons donc utilisé le code CASTEP qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La résolution des équations de Kohn-Sham s'est faite en utilisant une base d'ondes planes et des pseudo-potentiels doux à norme conservée de type Trouiller-Martins [25]. Les orbitales de valence $2s$ et $2p$ du carbone ont été inclus explicitement dans les calculs alors que l'orbitale du cœur $1s$ a été prise en compte à travers le pseudo-potentiel.

Deux types de fonctionnelles d'échange et corrélations ont été considérées dans l'ensemble des calculs présentés dans ce manuscrit. Une fonctionnelle de type LDA et une autre de type GGA. Pour fonctionnelle LDA, la variante de Perdew-Zunger (PZ) [26] a été utilisée, alors que pour la fonctionnelle GGA, la variante de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [27] a été utilisée.

Des études de convergence des différentes propriétés (structurales, élastiques et thermodynamiques) ont été menées de manière systématique. Pour toutes les propriétés étudiées ici, la convergence par rapport à des paramètres standards a été étudiée. Ces paramètres sont l'énergie de coupure (Ecut) qui est en rapport avec la taille de la base d'ondes planes utilisée, et la grille des points k (K_g) qui est utilisée pour échantillonner la 1^{ère} zone de Brillouin. Pour l'échantillonnage de la 1^{ère} zone de Brillouin des grilles homogènes de type Monkhorst-Pack ont été utilisées [28]. Dans le cas des constantes élastiques, deux tests de convergence supplémentaires ont été réalisés. Un par rapport à l'amplitude du paramètre de déformation élastiques (δ) et un autre par rapport au nombre de points (Npts) utilisées lors du fit quadratique de la courbe de la densité de l'énergie de déformation élastique.

II-3. Propriétés structurales du carbone diamant

Le paramètre de la maille cristalline constitue une propriété fondamentale qui est la plus importante des propriétés structurales d'un cristal. Par ailleurs, c'est une propriété dont la détermination est pré-requise pour l'étude d'autres propriétés physiques, telles que les propriétés élastiques. Les paramètres de la maille cristalline, en plus du groupe d'espace, les coordonnées et la nature des atomes, constituent des paramètres d'entrée nécessaires pour exécuter un calcul avec le code CASTEP.

Dans ce travail nous avons simulé du carbone diamant dans une maille conventionnelle cubique à 8 atomes, ont les caractéristiques sont résumées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Caractéristiques de la maille utilisée pour simuler du carbone diamant.

Réseau	Maille	Nombre d'atome par maille	Paramètre de la maille	Angles	Groupe d'espace
Cubique à face centré	Conventionnelle	8atome/maille	$a = 3.567 \text{ \AA}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Fd3m

II-3.1. Détermination du paramètre de la maille cristalline

Dans ce qui suit nous allons déterminer le paramètre de la maille conventionnelle du carbone diamant. La valeur à l'équilibre du paramètre de la maille cristalline correspond au minimum de l'énergie totale de celle-ci. Cette valeur correspond aussi à un état où la force qui agit sur chaque atome de la maille, de la part des autres atomes, est nulle. Par ailleurs cet état d'équilibre correspond aussi à un état où les contraintes qui agissent sur la maille sont nulles. Nous nous sommes proposés de déterminer le paramètre de la maille cristalline du carbone diamant en utilisant trois différentes méthodes :

- 1) Calcul d'énergie (sans relaxation).
- 2) Relaxation atomique
- 3) Relaxation cellulaire

En utilisant chacune des trois méthodes précédentes nous avons déterminé le paramètre de la maille cristalline en adoptant deux fonctionnelles d'échange et corrélations, à savoir la PZ-LDA et la PBE-GGA. Nous avons également mené des études de convergence systématiques par rapport à l'énergie de coupure (Ecut) et la grille d'échantillonnage de la 1^{ère} zone de Brillouin (Kg).

II-3.1.1. Paramètre de maille par calcul d'énergie

Dans cette méthode le paramètre de maille est varié manuellement autour de la valeur expérimentale (tableau II.1) et l'énergie de chaque structure est calculée par CASTEP en résolvant les équations de Kohn-Sham. Le calcul est effectué à chaque fois pour une valeur fixée de Ecut et une grille Kg donnée. Cette dernière a été décalée par rapport au point gamma par (0.5, 0.5, 0.5) et le critère de convergence des cycles SCF adopté en énergie est 2×10^{-6} eV/atome. Le paramètre de maille à l'équilibre est déterminé comme la valeur du paramètre de maille correspondant au minimum de la courbe de l'énergie totale de la maille en fonction du paramètre de maille. Pour ce faire un fit parabolique (quadratique) est adopté.

II-3.1.1. a. Convergence par rapport à la grille des points-k (Kg)

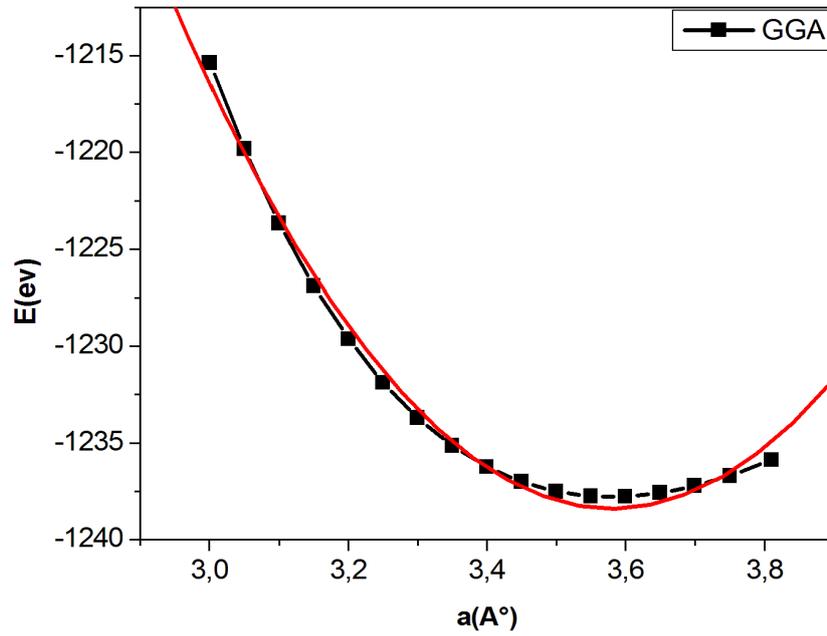
Pour cette étude de convergence du paramètre de maille par rapport à la grille des points-k (Kg), la valeur de l'énergie de coupure (Ecut) a été fixée à une valeur de 65Ry. Pour cette dernière valeurs neuf grilles Kg de type Monkhorst-Pack ont été testées, allant de (2×2×2) jusqu'à (10×10×10). Pour chaque grille Kg, le paramètre de maille a été varié manuellement autour de la valeur expérimentale, et la courbe obtenue a été fittée par une fonction quadratique ayant la forme :

$$Y = \alpha x^2 + \beta x + \gamma \quad (\text{II-1})$$

La valeur correspondant au minimum de la courbe est donnée par la relation :

$$a_0 = x_0 = \frac{-\beta}{2\alpha} \quad (\text{II.2})$$

(A)



(B)

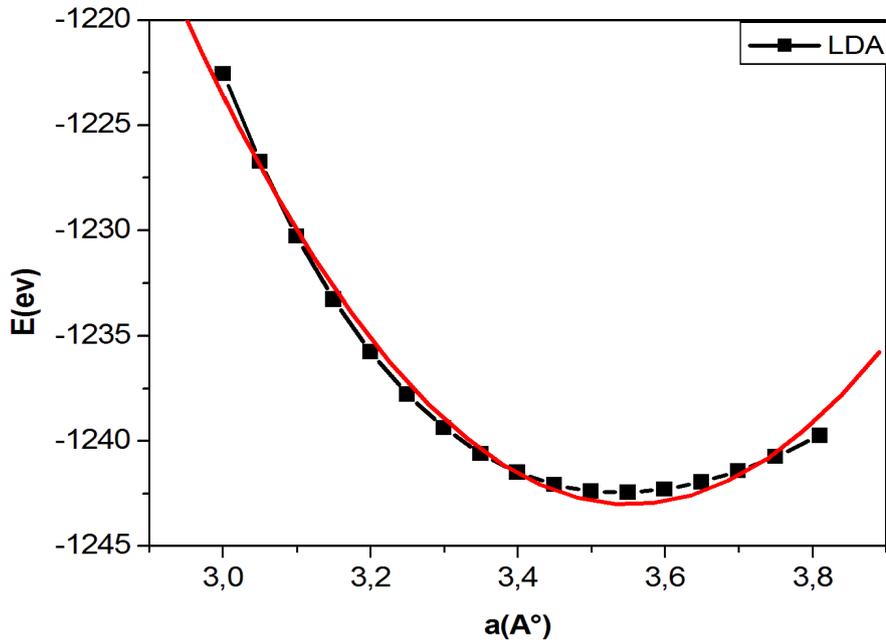


Figure. II.1. Évolution de l'énergie en fonction du paramètre de maille avec $E_{cutt} = 65Ry$ pour la grille des point k réduit par symétrie $K_g (8 \times 8 \times 8)$ avec les deux fonctionnelle (GGA, LDA)

. Les courbes en question ont été obtenue en utilisant une énergie de coupure $E_{cut} =$ La figure II.1 montre deux exemples de courbes d'énergie totale de la maille en fonction du paramètre de maille, pour les fonctionnelles PZ-LDA et PBE-GGA. La valeur utilisée de E_{cut} est de 65Ry et la grille des points-k est $(8 \times 8 \times 8)$ qui correspond à 20 points-k réduits par symétrie.

Le tableau II.2 représente les valeurs du paramètre de maille du carbone diamant pour différentes grilles de points-k (K_g) allant de $(2 \times 2 \times 2)$ jusqu'à $(10 \times 10 \times 10)$, ce qui correspond à un à un nombre de points-k réduits par symétrie variant entre 1 et 35. Les valeurs du paramètre de la maille cristalline rapporté pour les deux fonctionnelles d'échange et corrélations PZ-LDA et PBE-GGA.

Les figures II.3 et II.4 représentent l'évolution du paramètre de maille du carbone diamant en fonction du nombre de points-k réduits par symétries, calculé en utilisant la fonctionnelle d'échange et corrélations PZ-LDA et PBE-GGA, respectivement 65Ry.

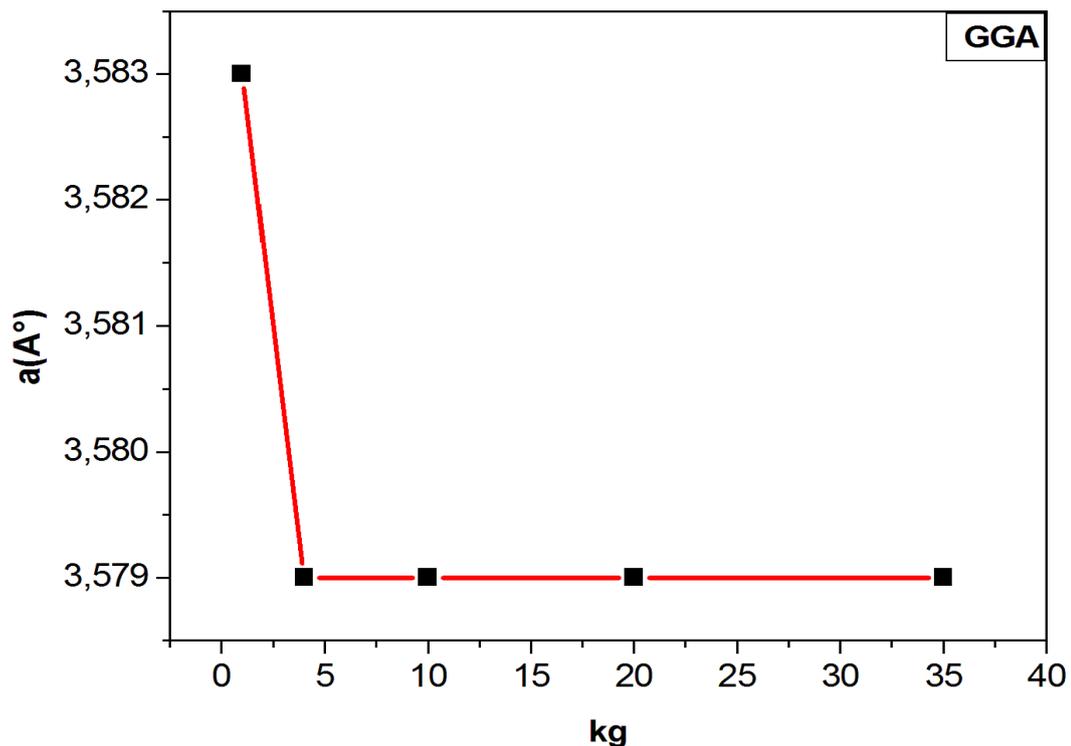


Figure. II.2 : Évolution du paramètre de maille du carbone diamant en fonction du nombre des points K réduite par symétrie la fonctionnelle (PBE- GGA) et $E_{cutt} = 65Ry$

Tableau II.2. Valeurs du paramètre de maille du carbone diamant pour les différentes grilles de points-k et pour $E_{cut}=65$ Ry

Kg	Nombre des points-k réduits par symétrie	a (Å) GGA	a (Å) LDA
2×2×2	1	3,583	3,552
3×3×3	4	3,579	3,553
4×4×4	4	3,579	3,553
5×5×5	10	3,579	3,553
6×6×6	10	3,579	3,553
7×7×7	20	3,579	3,553
8×8×8	20	3,579	3,553
9×9×9	35	3,579	3,553
10×10×10	35	3,579	3,553

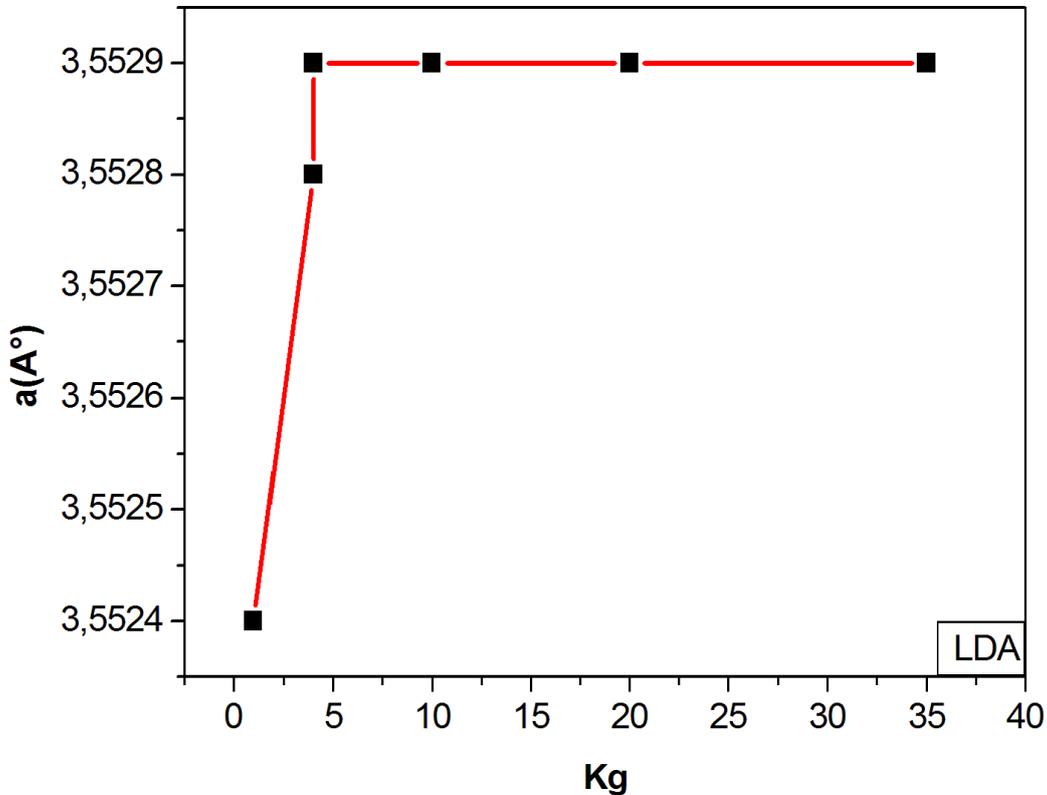


Figure. II.3. : Évolution du paramètre de maille du carbone diamant en fonction du nombre des points K réduite par symétrie la fonctionnelle (PZ- LDA) et $E_{\text{cut}}=65\text{Ry}$

Les figures II.2 et II.3 montrent que la courbe d'évolution du paramètre de maille en fonction du nombre des points-k réduits par symétrie présente une variation pour les faibles nombre de points-k (diminution pour la PBE-GGA et une augmentation pour la PZ-LDA) avant de se stabiliser pour les grande valeurs. L'existence d'un palier dans les deux courbes montre l'existence d'une convergence du paramètre de maille par rapport au nombre de points-k réduits par symétrie. La grille de convergence adoptée est celle $K_g = 8 \times 8 \times 8$ qui correspond à 20 points-k réduits par symétrie. Celle grille va être utilisée, dans la prochaine section, pour étudier la convergence du paramètre de maille par rapport à l'énergie de coupure E_{cut} .

II-3.1.1.b Convergence du paramètre de maille par rapport à l'énergie de coupure (E_{cut}).

L'étude de convergence de paramètre de maille par rapport à l'énergie de coupure E_{cut} consiste à suivre le même principe que la convergence par rapport à la grille des points Kg. C'est-à-dire une variation manuelle du paramètre de maille et fit parabolique de la courbe de l'énergie totale de la maille en fonction du paramètre de maille. Nous avons ainsi fixé la grille des points-k à $(8 \times 8 \times 8)$, et nous avons fait varier l'énergie de coupure entre 35 et 100Ry en adoptant les deux fonctionnelle PZ-LDA et PBE-GGA.

Les valeurs obtenues du paramètre de la maille cristalline du carbone diamant en fonction de l'énergie de coupure, pour les deux fonctionnelle PZ-LDA et PBE-GGA, sont résumées dans le tableau II.3.

Les figures II.4.a et II.4.b représentent l'évolution du paramètre de maille du carbone diamant en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} , pour les deux fonctionnelle PZ-LDA et PBE-GGA, respectivement. La courbe obtenue dans le cas de la fonctionnelle PZ-LDA présente une diminution du paramètre de maille suivie d'un plateau où le paramètre de maille est pratiquement constant. La convergence du paramètre de maille a lieu à partir d'une énergie de coupure de 45Ry. La courbe obtenue dans le cas de la fonctionnelle PBE-GGA présente une diminution du paramètre de maille suivie de deux plateaux. La convergence dans le deuxième palier a lieu à partir de 65Ry.

Pour les deux fonctionnelles PZ-LDA et PBE-GGA, nous avons décidé d'adopter une énergie de coupure E_{cut} de convergence commune à savoir la valeur de 65Ry.

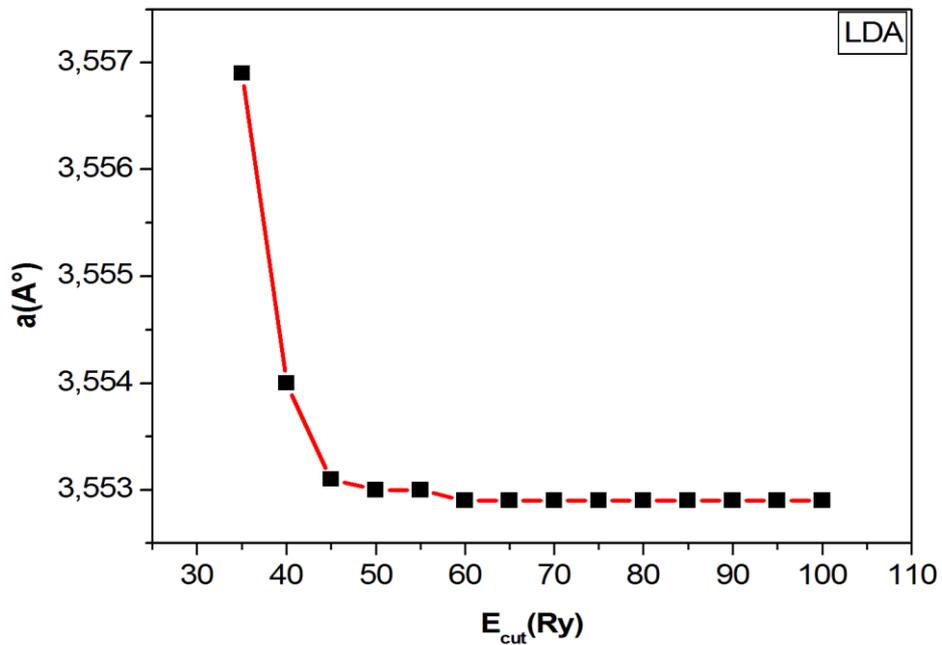
L'étude de convergence du paramètre de maille du carbone diamant par rapport à l'énergie de coupure et la grille des points-k, en utilisant la méthode du calcul d'énergie, a montré que, pour les deux fonctionnelles PZ-LDA et PBE-GGA, une convergence est atteinte pour une grille $K_g = 8 \times 8 \times 8$, correspondant à 20 points-k réduits par symétrie, et une énergie de coupure $E_{cut} = 65Ry$. Les paramètres de maille à l'équilibre obtenus pour les fonctionnelles PZ-LDA et PBE-GGA, sont 3.553 \AA et 3.579 \AA , respectivement. Ces dernières valeurs sont à comparer par rapport à la valeur expérimentale de 3.567 \AA . L'écart par rapport à la valeur expérimentale calculé par le biais de la relation :

$$\Delta_a \% = \left(\frac{a_{cal} - a_{exp}}{a_{exp}} \right) \times 100 \quad (\text{II.3})$$

Tableau. II.3. : Valeurs du paramètre de la maille du carbone diamant pour $kg = 8 \times 8 \times 8$ et différentes valeurs de l'énergie de coupure E_{cutt} avec les deux fonctionnels (GGA, LDA)

E_{cutt}	a (Å) GGA	a (Å) LDA
35	3,583	3,5569
40	3,581	3,554
45	3,58	3,553
50	3,58	3,553
55	3,58	3,553
60	3,58	3,553
65	3,579	3,553
70	3,579	3,553
75	3,579	3,553
80	3,579	3,553
85	3,579	3,553
90	3,579	3,553
95	3,579	3,553
100	3,579	3,553

(A)



(B)

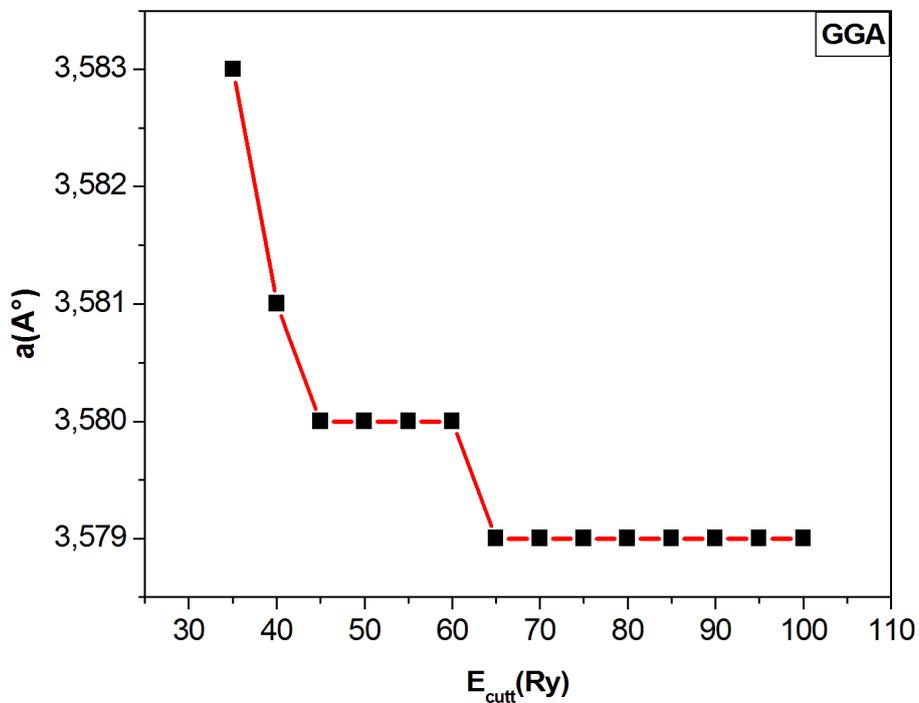


Figure. II.4. : Évolution du paramètre de maille du carbone diamant en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour les deux fonctionnelles (PZ-LDA, PBE- GGA) et pour ($K_g = 8 \times 8 \times 8$), pour un calcul d'énergie.

La valeur du paramètre de maille du carbone diamant obtenue par la fonctionnelle PZ-LDA sous-estime la valeur expérimentale de 0.39%, alors que la valeur obtenue par la fonctionnelle PBE-GGA surestime la valeur expérimentale de 0.34%. Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

$$a \text{ (PZ-LDA)} = 3.553 \text{ \AA} \text{ (-0.39\%)}$$

$$a \text{ (PBE-GGA)} = 3.579 \text{ \AA} \text{ (+0.34\%)}$$

II-3.1.2. Paramètre de maille avec relaxation atomique

Comme cela a été le cas dans la méthode précédente, le paramètre de maille est toujours varié manuellement autour de la valeur expérimentale (tableau II.1) et l'énergie de chaque structure est calculée par CASTEP en résolvant les équations de Kohn-Sham. A la différence de la méthode précédente le calcul de l'énergie se fait à l'issue d'une relaxation des coordonnées atomique. Cette procédure est basée sur le calcul des forces exercée sur chaque atome à l'aide du théorème de Hellmann-Feynman. La relaxation atomique a été exécutée en utilisant l'algorithme de minimisation (BFGS) [*] qui permet à chaque fois d'aller vers une configuration du système de plus basse énergie. Un déplacement maximal des atomes de 0.002Å a été adopté et l'état d'équilibre a été défini par un maximum force de 0,03eV/Å. Pour chaque valeur du paramètre de maille, le calcul est effectué avec une valeur fixée de Ecut et une grille Kg donnée. Cette dernière a été décalée par rapport au point gamma par (0.5, 0.5, 0.5) et le critère de convergence des cycles SCF adopté en énergie est 2×10^{-6} eV/atome. Le paramètre de maille à l'équilibre est déterminé comme la valeur du paramètre de maille correspondant au minimum de la courbe de l'énergie totale de la maille en fonction du paramètre de maille. Pour ce faire un fit parabolique (quadratique) est adopté.

Comme cela été le cas dans la méthode précédente, le paramètre de maille d'équilibre du carbone diamant a été déterminé en utilisant les deux fonctionnelles d'échange et corrélations PZ-LDA et PBE-GGA.

Pour des raisons techniques inhérentes à la version de CASTEP utilisée, une relaxation atomique ne peut se faire en imposant un groupe d'espace donnée au cristal. Ainsi, nous a été donc menés à exécuter nos calculs sans contrainte de symétrie (symétrie triclinique). Ceci, a un impacte sur le nombre des points-k utilisées effectivement dans les calculs, qui ne sont réduits par symétrie.

II-3.1.2. a. Convergence par rapport à la grille des points-k réduit par symétrie

Comme cela a été dans la méthode précédente, dans l'étude de convergence du paramètre de maille par rapport à la grille des points-k (K_g), la valeur de l'énergie de coupure (E_{cut}) a été fixée à une valeur de 65Ry. Pour cette dernière valeurs neuf grilles K_g de type Monkhorst-Pack ont été testées, allant de $(2 \times 2 \times 2)$ jusqu'à $(10 \times 10 \times 10)$. Pour chaque grille K_g , le paramètre de maille a été varié manuellement autour de la valeur expérimentale, et la courbe obtenue a été fittée par une fonction quadratique.

Le tableau II.4 représente les valeurs du paramètre de maille du carbone diamant pour différentes grilles de points-k (K_g) allant de $(2 \times 2 \times 2)$ jusqu'à $(10 \times 10 \times 10)$, ce qui correspond à un à un nombre de points-k variant entre 4 et 500. Les valeurs du paramètre de la maille cristalline rapporté pour les deux fonctionnelles d'échange et corrélations PZ-LDA et PBE-GGA.

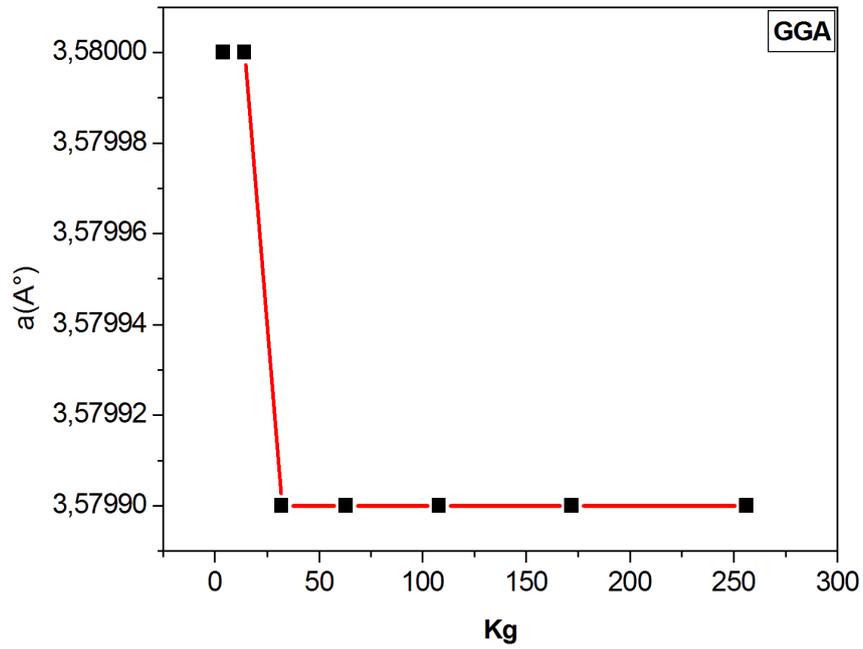
Les figures II.5.a et II.5.b représentent l'évolution du paramètre de maille du carbone diamant en fonction du nombre de points-k, calculé en utilisant la fonctionnelle d'échange et corrélations PZ-LDA et PBE-GGA, respectivement. Les courbes en question ont été obtenues en utilisant une énergie de coupure $E_{cut} = 65Ry$.

Les figures précédentes montrent que la courbe d'évolution du paramètre de maille en fonction du nombre des points-k présente une variation pour les faibles nombre de points-k (diminution pour la PBE-GGA et une augmentation pour la PZ-LDA) avant de se stabiliser pour les grandes valeurs. L'existence d'un palier dans les deux courbes montre l'existence d'une convergence du paramètre de maille par rapport au nombre de points-k réduits par symétrie. La grille de convergence adoptée est celle $K_g = 8 \times 8 \times 8$ qui correspond à 256 points-k. Cette grille va être utilisée, dans la prochaine section, pour étudier la convergence du paramètre de maille par rapport à l'énergie de coupure E_{cut} .

Tableau. II.4 : Valeurs du paramètre de la maille du carbone diamant pour l'énergie de coupure égale à 65 Ry pour différentes grille de points K avec les fonctionnelles (GGA, LDA).

Kg	Nombre des points-k réduits par symétrie	a (Å) GGA	a (Å) LDA
2×2×2	4	3,580	3,552
3×3×3	14	3,580	3,553
4×4×4	32	3,579	3,553
5×5×5	63	3,579	3,553
6×6×6	108	3,579	3,553
7×7×7	172	3,579	3,553
8×8×8	256	3,579	3,553
9×9×9	356	3,579	3,553
10×10×10	500	3,579	3,553

(A)



(B)

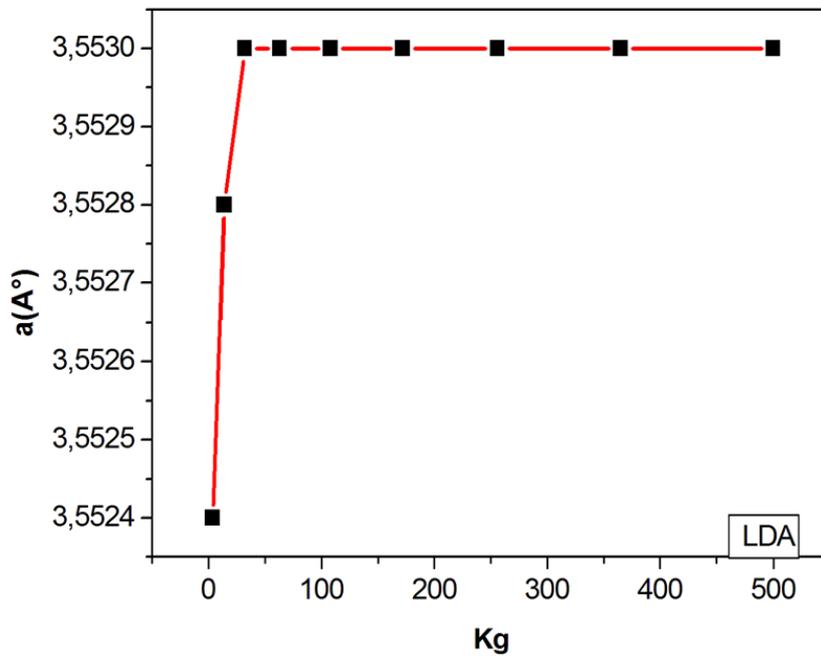


Figure. II.5 : Évolution du paramètre de maille du carbone diamant en fonction de l'énergie de coupure (E_{cutt}) pour les deux fonctionnelles (PZ-LDA, PBE- GGA) et pour ($Kg = 8 \times 8 \times 8$) en utilisant la relaxation atomique

II-3.1.2.b. Convergence du paramètre de maille par rapport à l'énergie de coupure (E_{cut}).

Comme ca a été le cas dans la méthode précédente, l'étude de convergence de paramètre de maille par rapport à l'énergie de coupure E_{cut} consiste à suivre le même principe que la convergence par rapport à la grille des points K_g . C'est-à-dire une variation manuelle du paramètre de maille et fit parabolique de la courbe de l'énergie totale de la maille en fonction du paramètre de maille. Nous avons ainsi fixé la grille des points-k à $(8 \times 8 \times 8)$, et nous avons fait varier l'énergie de coupure entre 35 et 100Ry en adoptant les deux fonctionnelle PZ-LDA et PBE-GGA.

Les valeurs obtenues du paramètre de la maille cristalline du carbone diamant en fonction de l'énergie de coupure, pour les deux fonctionnelle PZ-LDA et PBE-GGA, sont résumées dans le tableau II.5.

Les figures II.6.a et II.6.b représentent l'évolution du paramètre de maille du carbone diamant en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} , pour les deux fonctionnelle PZ-LDA et PBE-GGA, respectivement. La courbe obtenue dans le cas de la fonctionnelle PZ-LDA présente une diminution du paramètre de maille suivie d'un plateau où le paramètre de maille est pratiquement constant. La convergence du paramètre de maille a lieu à partir d'une énergie de coupure de 45Ry. La courbe obtenue dans le cas de la fonctionnelle PBE-GGA présente une diminution du paramètre de maille suivie de deux plateaux quasi alignés. La convergence dans le deuxième palier a lieu à partir de 60Ry.

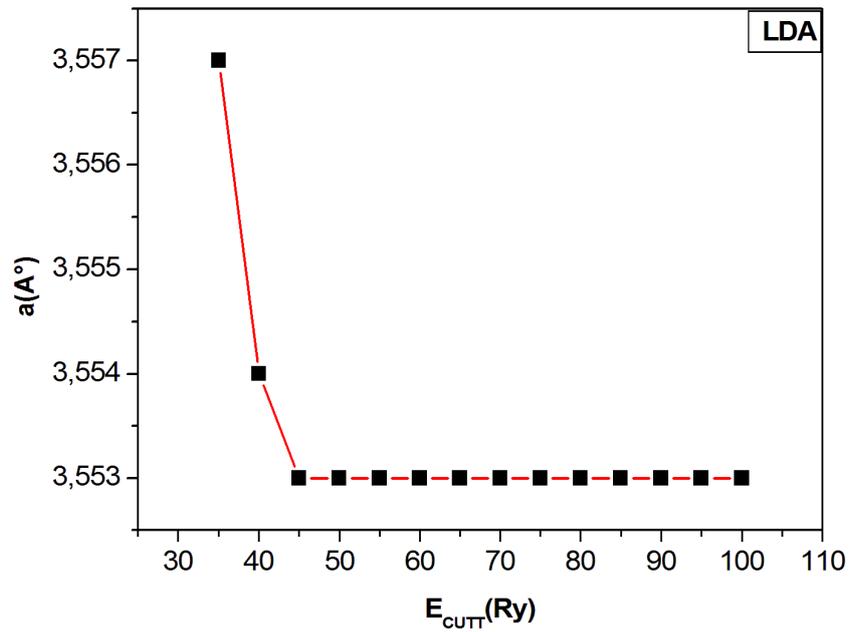
Pour les deux fonctionnelles PZ-LDA et PBE-GGA, nous avons décidé d'adopter une énergie de coupure E_{cut} de convergence commune à savoir la valeur de 65Ry.

L'étude de convergence du paramètre de maille du carbone diamant par rapport à l'énergie de coupure et la grille des points-k, en utilisant la méthode de la relaxation atomique, a montré que, pour les deux fonctionnelles PZ-LDA et PBE-GGA, une convergence est atteinte pour une grille $K_g = 8 \times 8 \times 8$, correspondant à 256 points-k, et une énergie de coupure $E_{cut} = 65Ry$. Les paramètres de maille à l'équilibre obtenus pour les fonctionnelles PZ-LDA et PBE-GGA, sont 3.553 \AA et 3.5799 \AA , respectivement. Ces dernières valeurs sont à comparer par rapport à la valeur expérimentale de 3.567 \AA .

Tableau. II.5. : Valeurs du paramètre de la maille du carbone diamant pour une grille des points K de 8×8×8 et différentes valeurs de l'énergie de coupure avec les fonctionnelle (LDA, GGA)

E_{cutt}	a (Å) GGA	a (Å) LDA
35	3,584	3,557
40	3,581	3,554
45	3,58	3,553
50	3,58	3,553
55	3,58	3,553
60	3,5799	3,553
65	3,5799	3,553
70	3,5799	3,553
75	3,5799	3,553
80	3,5799	3,553
85	3,5799	3,553
90	3,5799	3,553
95	3,5799	3,553
100	3,5799	3,553

(A)



(B)

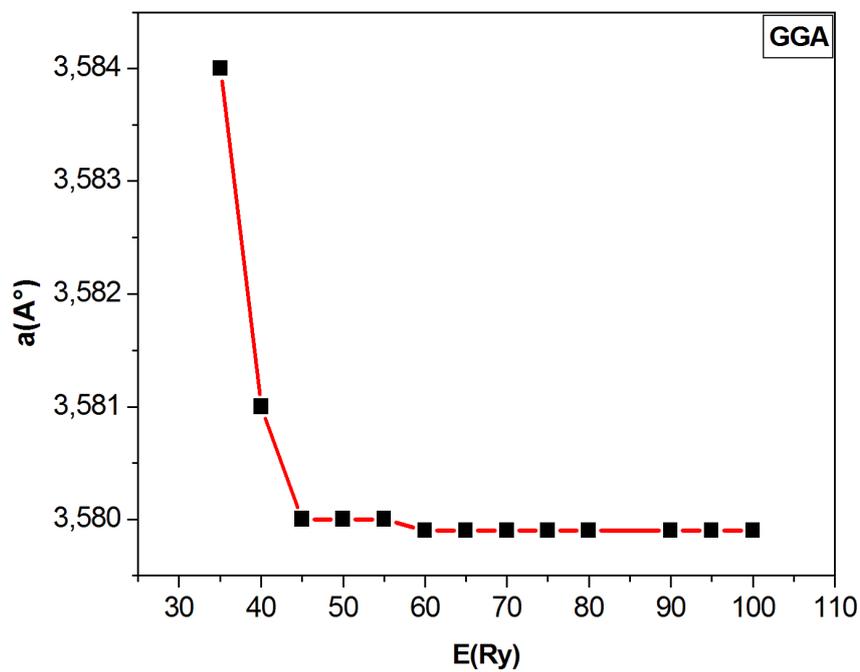


Figure. II.6. : Évolution du paramètre de maille du carbone diamant en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour les deux fonctionnelles (PZ-LDA, PBE- GGA) et pour ($K_g = 8 \times 8 \times 8$)

La valeur du paramètre de maille du carbone diamant obtenue par la fonctionnelle PZ-LDA sous-estime la valeur expérimentale de 0.39%, alors que la valeur obtenue par la fonctionnelle PBE-GGA surestime la valeur expérimentale de 0.36%. Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

$$a \text{ (PZ-LDA)} = 3.553\text{\AA} \quad (-0.39\%)$$

$$a \text{ (PBE-GGA)} = 3.5799\text{\AA} \quad (+0.36\%)$$

II-3.1.3. Détermination du paramètre de maille avec relaxation de la cellule

Dans la méthode dite de la relaxation cellulaire, la détermination du paramètre de maille à l'équilibre ne se fait plus par variation manuelle du paramètre de maille. La détermination de ce dernier se fait en variant automatiquement les dimensions de la maille jusqu'à atteindre l'état d'équilibre. Ce dernier est défini comme un état où la force qui agit sur n'importe quel atome est nulle et les contraintes que subit la maille sont aussi nulles. Pour ce faire, l'algorithme de minimisation BFGS est utilisé. Ce dernier permet à travers une procédure itérative d'optimiser à la fois les positions atomiques ainsi que les dimensions de la maille et ainsi atteindre l'état d'équilibre. Les calculs de relaxation ont été réalisés en utilisant un déplacement maximal des positions atomiques de 0.002Å, un maximum force de 0.03 eV/Å et une contrainte maximale de 0.05 GPa.

Les équations de Kohn-Sham ont été résolues avec une valeur fixée de Ecut et une grille Kg donnée. Cette dernière a été décalée par rapport au point gamma par (0.5, 0.5, 0.5) et le critère de convergence des cycles SCF adopté en énergie est 2×10^{-6} eV/atome.

Comme cela été le cas dans les deux méthodes précédentes, le paramètre de maille d'équilibre du carbone diamant a été déterminé en utilisant les deux fonctionnelles d'échange et corrélations PZ-LDA et PBE-GGA.

II-3.1.3. a. Convergence par rapport à la grille des points-k

Comme cela a été le cas dans les méthodes précédentes, dans l'étude de convergence du paramètre de maille par rapport à la grille des points-k (K_g), la valeur de l'énergie de coupure (E_{cut}) a été fixée à une valeur de 65Ry. Pour cette dernière valeurs neuf grilles K_g de type Monkhorst-Pack ont été testées, allant de $(2 \times 2 \times 2)$ jusqu'à $(10 \times 10 \times 10)$. Pour chaque grille K_g , le paramètre de maille a été obtenue automatiquement suite à une relaxation cellulaire avec le code CASTEP.

Le tableau II.6 représente les valeurs du paramètre de maille du carbone diamant pour différentes grilles de points-k (K_g) allant de $(2 \times 2 \times 2)$ jusqu'à $(10 \times 10 \times 10)$, ce qui correspond à un à un nombre de points-k variant entre 1 et 35. Les valeurs du paramètre de la maille cristalline rapporté pour les deux fonctionnelles d'échange et corrélations PZ-LDA et PBE-GGA.

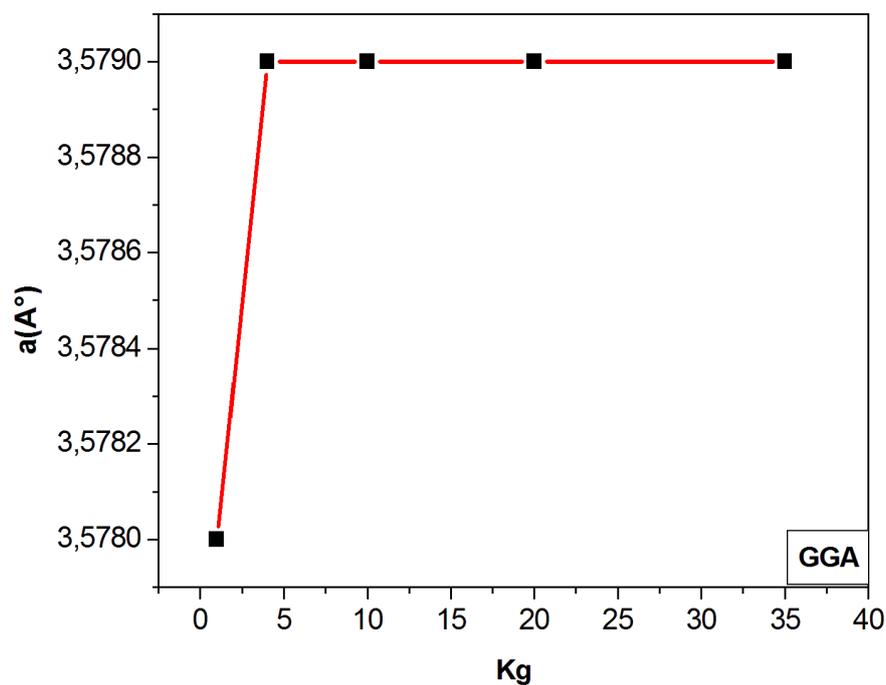
Les figures II.7.a et II.7.b représentent l'évolution du paramètre de maille du carbone diamant en fonction du nombre de points-k, calculé en utilisant la fonctionnelle d'échange et corrélations PZ-LDA et PBE-GGA, respectivement. Les courbes en question ont été obtenues en utilisant une énergie de coupure $E_{cut} = 65Ry$.

Les figures précédentes montrent que la courbe d'évolution du paramètre de maille en fonction du nombre des points-k présente une variation pour les faibles nombre de points-k (diminution pour les deux fonctionnelles PBE-GGA et PZ-LDA) avant de se stabiliser pour les grandes valeurs. L'existence d'un palier dans les deux courbes montre l'existence d'une convergence du paramètre de maille par rapport au nombre de points-k réduits par symétrie. La grille de convergence adoptée est celle $K_g = 8 \times 8 \times 8$ qui correspond à 20 points-k. Cette grille va être utilisée, dans la prochaine section, pour étudier la convergence du paramètre de maille par rapport à l'énergie de coupure E_{cut} .

Tableau. II.6. : Paramètre de maille en fonction de Kg (relaxation de la cellule) GGA, LDA

Kg	N-K-pointe réduite	a (Å) GGA	a (Å) LDA
2×2×2	1	3,5780	3,538
3×3×3	4	3,579	3,539
4×4×4	4	3,579	3,39
5×5×5	10	3,579	3,539
6×6×6	10	3,579	3,539
7×7×7	20	3,579	3,539
8×8×8	20	3,579	3,539
9×9×9	35	3,579	3,539
10×10×10	35	3,579	3,539

(A)



(B)

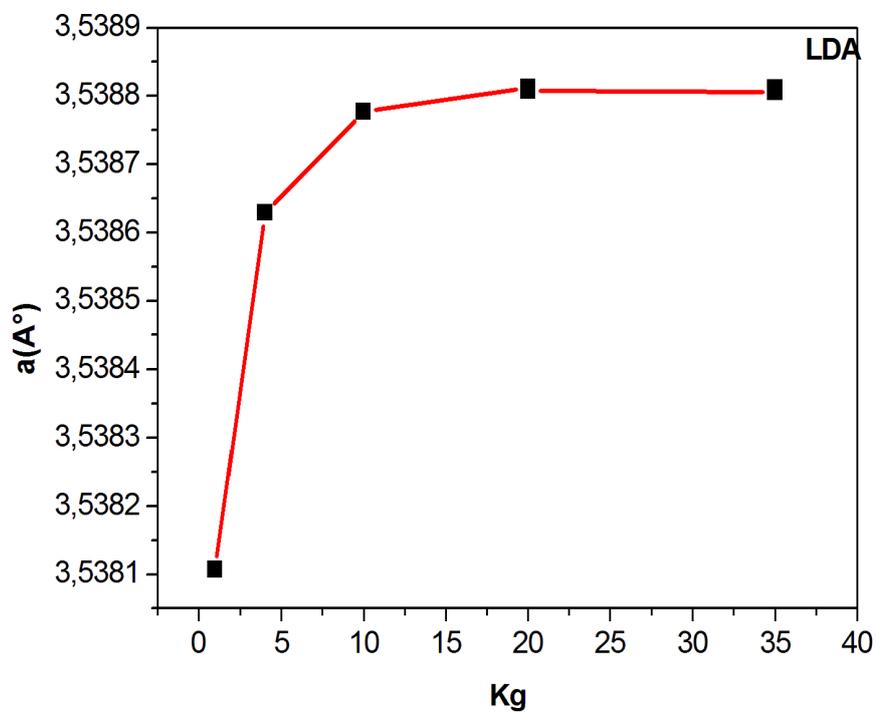


Figure. II.7. : Relaxation cellulaire Paramètre de maille en fonction de kg et $E_{cut}=65\text{Ry}$ pour les deux fonctionnelle GGA, LDA

II-3.1.3. b. Convergence par rapport à l'énergie de coupure E_{cut}

Comme ca a été le cas dans les méthodes précédentes, l'étude de convergence de paramètre de maille par rapport à l'énergie de coupure E_{cut} consiste à suivre le même principe que la convergence par rapport à la grille des points Kg. C'est-à-dire, nous avons ainsi fixé la grille des points-k à $(8 \times 8 \times 8)$, et nous avons fait varier l'énergie de coupure entre 35 et 100Ry en adoptant les deux fonctionnelle PZ-LDA et PBE-GGA.

Les valeurs obtenues du paramètre de la maille cristalline du carbone diamant en fonction de l'énergie de coupure, pour les deux fonctionnelle PZ-LDA et PBE-GGA, sont résumées dans le tableau II.6.

Les figures II.8.a et II.8.b représentent l'évolution du paramètre de maille du carbone diamant en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} , pour les deux fonctionnelle PZ-LDA et PBE-GGA, respectivement. La courbe obtenue dans le cas de la fonctionnelle PZ-LDA présente une diminution du paramètre de maille suivie d'un plateau où le paramètre de maille est pratiquement constant. La convergence du paramètre de maille a lieu à partir d'une énergie de coupure de 55Ry. La courbe obtenue dans le cas de la fonctionnelle PBE-GGA présente une diminution du paramètre de maille suivie aussi d'un plateau. La convergence dans le deuxième palier a lieu à partir de 50Ry.

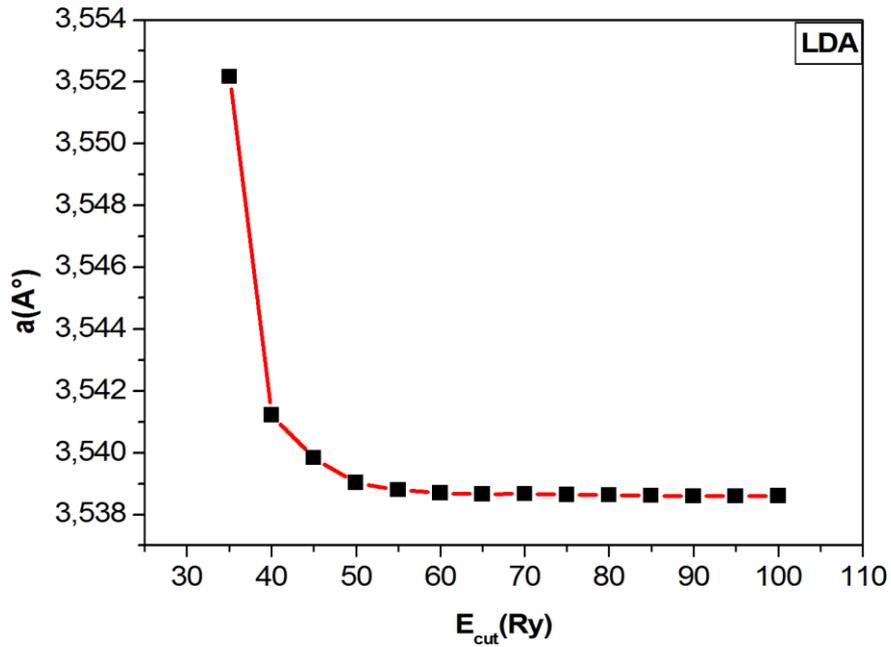
Pour les deux fonctionnelles PZ-LDA et PBE-GGA, nous avons décidé d'adopter une énergie de coupure E_{cut} de convergence commune à savoir la valeur de 65Ry.

L'étude de convergence du paramètre de maille du carbone diamant par rapport à l'énergie de coupure et la grille des points-k, en utilisant la méthode de la relaxation atomique, a montré que, pour les deux fonctionnelles PZ-LDA et PBE-GGA, une convergence est atteinte pour une grille $K_g = 8 \times 8 \times 8$, correspondant à 256 points-k, et une énergie de coupure $E_{cut} = 65Ry$. Les paramètres de maille à l'équilibre obtenus pour les fonctionnelles PZ-LDA et PBE-GGA, sont 3.539\AA et 3.579\AA , respectivement. Ces dernières valeurs sont à comparer par rapport à la valeur expérimentale de 3.567\AA .

Tableau. II.6. Paramètre de maille en fonction de E_{cutt} (relaxation de la cellule) GGA, LDA

E_{cutt}	a (Å) GGA	a (Å) LDA
35	3,593	3,552
40	3,581	3,541
45	3,58	3,539
50	3,579	3,539
55	3,579	3,539
60	3,579	3,539
65	3,579	3,539
70	3,579	3,539
75	3,579	3,539
80	3,579	3,539
85	3,579	3,539
90	3,579	3,539
95	3,579	3,539
100	3,579	3,539

(A)



(B)

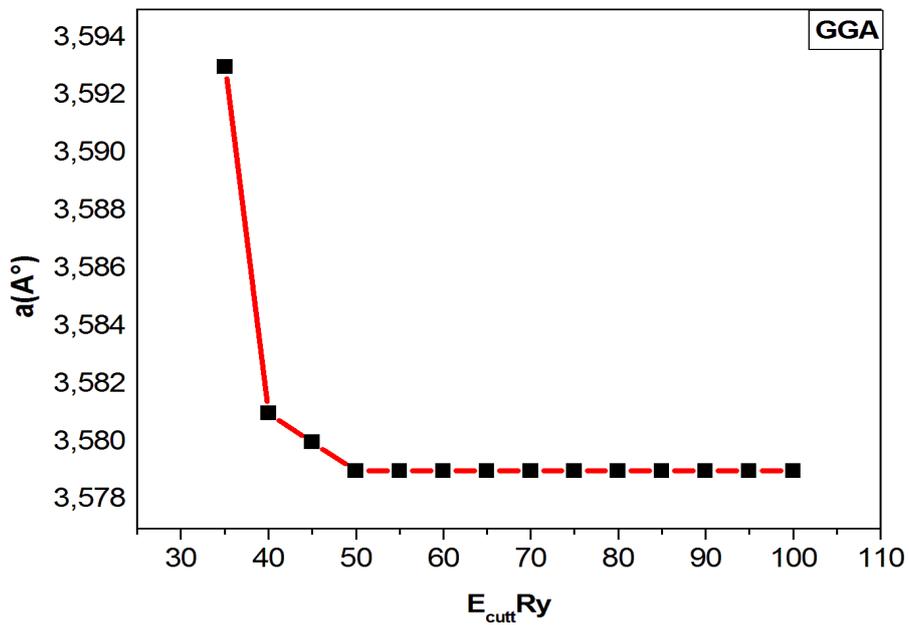


Figure. II.8. : Évolution du paramètre de maille en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour les deux fonctionnelles (PZ-LDA, PBE- GGA) et pour $K_g = 8 \times 8 \times 8$.

La valeur du paramètre de maille du carbone diamant obtenue par la fonctionnelle PZ-LDA sous-estime la valeur expérimentale de 0.78%, alors que la valeur obtenue par la

fonctionnelle PBE-GGA surestime la valeur expérimentale de 0.34%. Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

$$a \text{ (PZ-LDA)} = 3.539\text{\AA} \quad (-0.78\%)$$

$$a \text{ (PBE-GGA)} = 3.579\text{\AA} \quad (+0.34\%)$$

Nous avons utilisé trois méthodes différentes pour déterminer les paramètres de maille à l'équilibre du carbone diamant. Ces méthodes sont : la méthode avec calculs d'énergie, la méthode avec relaxation atomique et la méthode avec relaxation atomique. Ces trois méthodes ont conduit aux mêmes valeurs des paramètres de convergence du paramètre de maille du carbone diamant, à savoir une grille des points-k de Monkhorst-Pack $K_g=8 \times 8 \times 8$ et une énergie de coupure $E_{cut} = 65Ry$. Cela est valable pour les deux fonctionnelles d'échange et corrélations utilisées PZ-LDA et PBE-GGA. Les trois méthodes utilisées aboutissent à des valeurs du paramètre de maille très proches, que ce soit pour la fonctionnelle PZ-LDA ou la PBE-GGA. La valeur du paramètre de maille du carbone diamant calculée à l'aide de la fonctionnelle PZ-LAD est sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale de 3.567\AA , alors que la valeur obtenue avec la fonctionnelle PBE-GGA est surestimée.

II.4. Les propriétés élastiques :

Les propriétés élastiques des solides ont un grand intérêt car elles permettent de conduire à la connaissance du comportement mécanique et dynamique des solides en question. Les propriétés élastiques d'un solide sont reliées à ses constantes élastiques. Appartenant au système cubique, le carbone diamant possède trois constantes élastiques indépendants, à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} . Pour déterminer ces dernières, on s'est basé sur ladite méthode directe qui est basée sur l'évaluation de la densité d'énergie élastique (U). Dans l'approximation de Hooke, cette dernière est une fonction quadratique du paramètre de déformation (δ). Techniquement, les constantes élastiques sont déterminées en examinant la réponse du cristal suite à l'application d'une déformation particulière. Ayant trois constantes élastiques à déterminer, trois différentes déformations doivent être appliquées à la maille cristalline. Les trois déformations utilisées dans notre travail sont :

$$\bar{\varepsilon}_1 = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & \delta \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II.4})$$

$$\bar{\varepsilon}_2 = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta^2 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{1-\delta^2} \end{pmatrix} \quad (\text{II.5})$$

$$\bar{\varepsilon}_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \\ 0 & \delta & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II.6})$$

Avec δ est le paramètre de déformation.

L'évaluation de la densité d'énergie élastique correspondant à chaque déformation permet de dégager une équation. Ainsi au total on aboutit à trois équations qui permettent en principe de remonter aux trois constantes élastiques du carbone diamant. Les expressions de la densité d'énergie élastique correspondant aux trois déformations utilisées sont données par :

$$\bar{\varepsilon}_1 \Rightarrow U_1 = \frac{3}{2} (C_{11} + 2C_{12}) \delta^2 \quad (\text{II.7})$$

$$\bar{\varepsilon}_2 \Rightarrow U_2 = (C_{11} - C_{12}) \delta^2 + \frac{1}{2} C_{11} \frac{\delta^4}{(1-\delta^2)} \quad (\text{II.8})$$

$$\bar{\varepsilon}_3 \Rightarrow U_3 = 2C_{44} \delta^2 \quad (\text{II.9})$$

Pour une déformation donnée, c'est-à-dire ε_1 , ε_2 ou ε_3 , les vecteurs de translation de la maille conventionnelle sont modifiés tout en conservant les coordonnées fractionnaires des atomes à l'équilibre. Un calcul de relaxation atomique (les paramètres de la maille déformée sont fixés), avec une grille de points-k et une valeur donnée de l'énergie de coupure E_{cut} , est ensuite exécuté avec le code CASTEP. Ceci permet d'évaluer l'énergie de la maille déformée correspondant à la valeur du paramètre de déformation (δ) et ainsi remonter à la densité de l'énergie élastique .

$$U = \frac{E - E_0}{V_0} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \quad (\text{II.10})$$

Cette procédure est répétée pour chaque type de déformation pour différentes valeurs du paramètre de déformation (δ), ce qui permet de générer trois courbes $U(\delta)$. Un fit parabolique des trois courbes précédentes $U(\delta)$ permet de remonter aux trois constantes élastiques du carbone diamant.

Afin de déterminer les constantes élastiques à l'équilibre du carbone diamant, nous avons réalisé une étude de convergence par rapport à différents paramètres de calcul. En plus de la convergence par rapport de la grille des points-k ainsi que l'énergie de coupure, nous avons également mené deux études de convergence par rapport à la valeur maximale du paramètre de déformation (δ_{max}) et le nombre de points utiliser lors du fit parabolique.

II.4.a. Test de convergence par rapport δ_{max}

Pour rappel δ_{max} représente la valeur maximale du paramètre de déformation utilisée pour déformer la maille du carbone diamant. Nous avons donc étudié l'impact de δ_{max} sur les valeurs des constantes élastiques du carbone diamant. La valeur de δ_{max} a été variée de 5×10^{-5} à 0.05. Pour chaque valeur de δ_{max} , nous avons utilisé 6 points pour le fit parabolique de la courbe de la densité d'énergie élastique. Pour la résolution des équations de Kohn-Sham nous avons adopté les paramètres de convergence obtenus pour le paramètre de maille. Ces derniers sont une grille de point-k de type Mokhorst-Pack $K_g=8 \times 8 \times 8$, décalée du point gamma par (0.5, 0.5, 0.5) correspondant à 20 points-k réduits par symétrie et une base d'ondes planes dont la taille correspond à une énergie de coupure $E_{cut}=65Ry$. Le critère de convergence des cycles SCF en énergie est 2×10^{-6} eV/atome. Les calculs de relaxation ont été réalisés en utilisant un déplacement maximal des positions atomiques de 0.002 \AA et un maximum force de 0.03 eV/\AA .

Le tableau II.8 résume les résultats relatifs au constantes élastiques du carbone diamant obtenues avec les fonctionnelles d'échange et corrélations PZ-LDA et PBE-GGA et différentes valeurs de δ_{max} (5×10^{-5} , 5×10^{-4} , 5×10^{-3} , 5×10^{-2} , 1×10^{-2}).

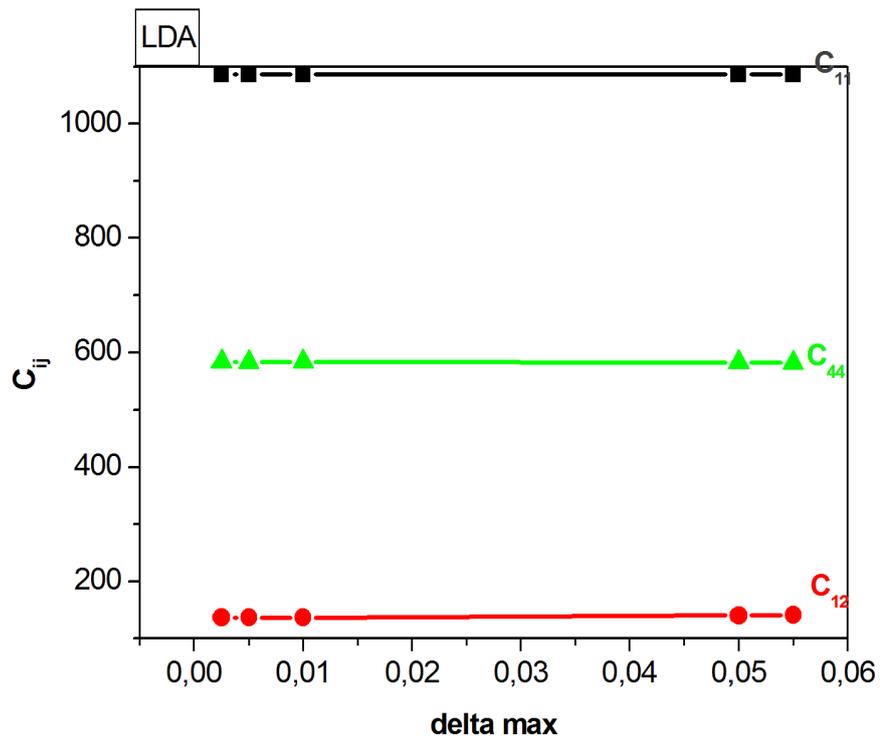
Les figures II.9.a et II.9.b représentent l'évolution des trois constantes élastiques du carbone diamant en fonction de δ_{max} , pour les fonctionnelles d'échange et corrélations PZ-LDA et PBE-GGA, respectivement. Les deux courbes montrent que les constantes élastiques du carbone diamant sont insensibles aux variations de δ_{max} , Pour les plus petites

valeurs de δ_{\max} , la variation des constantes élastiques était au dessous de la limite de 1GPa. Pour la suite des calculs nous adopterons la valeur de δ_{\max} de 0.01.

Tableau. II.8. : valeurs des constants élastiques en fonction de nombre de point

Valeur de delta max	C_{ij} GGA			C_{ij} LDA		
	C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_{11}	C_{12}	C_{44}
0,00005	1033,72	114,486	550,840	1086,12151	136,57489	583,55293
0,0005	1034,846	115,643	550,341	1086,17103	136,6265	582,93196
0,005	1034,821	115,754	540,379	1086,17605	136,75016	583,55293
0,01	1034,883	115,878	549,558	1086,46584	140,73518	582,22848
0,05	1034,927	119,667	548,316	1086,52375	141,61465	581,84586

(A)



(B)

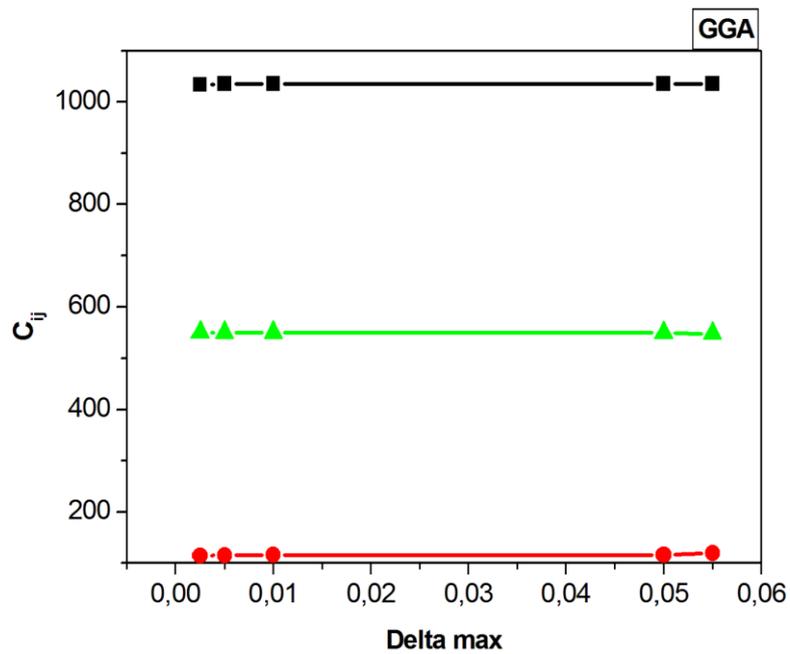


Figure. II.9. : Évolution des constantes élastiques du diamant en fonction de δ_{max} avec (LDA et GGA).

II.4.b. Convergence par rapport au nombre de points du fit parabolique.

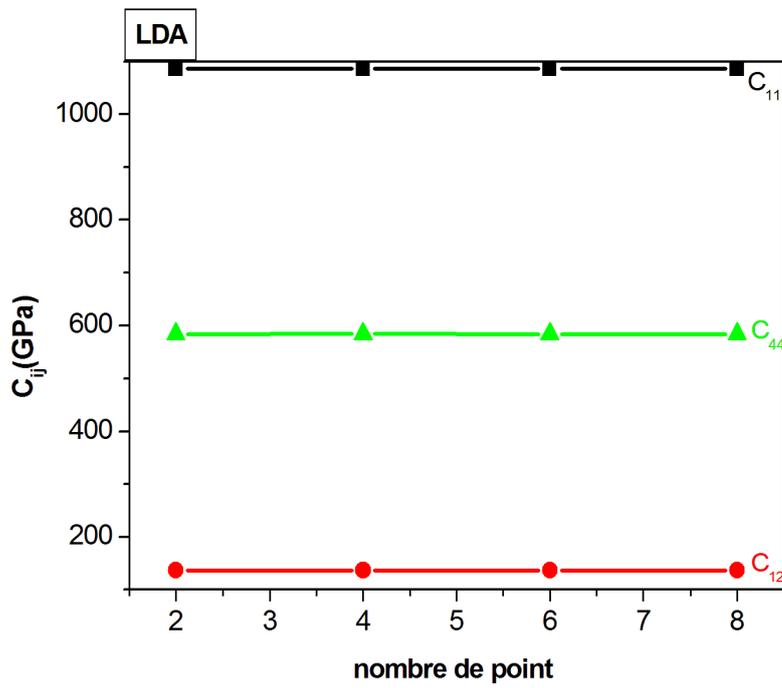
Dans cette étude nous avons adopté des paramètres de convergence similaires à ceux adoptés précédemment. A savoir, une grille de points-k $K_g=8 \times 8 \times 8$, décalée du point gamma par (0.5, 0.5, 0.5) correspondant à 20 points-k réduits par symétrie et une base d'ondes planes dont la taille correspond à une énergie de coupure $E_{cut}=65R_y$. Les critères de convergence des cycles SCF et des cycles de relaxations atomiques sont aussi semblables à ceux adoptés dans l'étude précédente. La valeur adoptée de δ_{max} de 0.01. Le nombre de points du fit parabolique a été varié de 2 à 8.

Le tableau II.7 résume les valeurs des trois constantes élastiques du carbone dimant pour différentes valeurs du nombre de points du fit parabolique, en utilisant les fonctionnelles d'échange et de corrélations PZ-LDA et PBE-GGA. Les figures II.10.a et II.10.b, montrent que les valeurs des constantes élastiques du carbone diamant sont pratiquement insensibles aux variations du nombre de points du fit parabolique. Dans la suite des calculs nous avons choisi d'adopter 6 points lors du fit parabolique.

Tableau. II.7. : valeurs des constants élastiques en fonction de nombre de point

Nombre de point	C_{ij} (GGA)			C_{ij} (LDA)		
	C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_{11}	C_{12}	C_{44}
2	1034,779	115,894	549,527	1086,186	136,8011	583,60655
4	1034,805	115,882	549,632	1086,18426	136,78191	583,65219
6	1084,838	115,878	549,758	1086,17605	136,75016	583,55293
8	1034,819	115,858	549,842	1086,18005	136,74829	583,61626

(A)



(B)

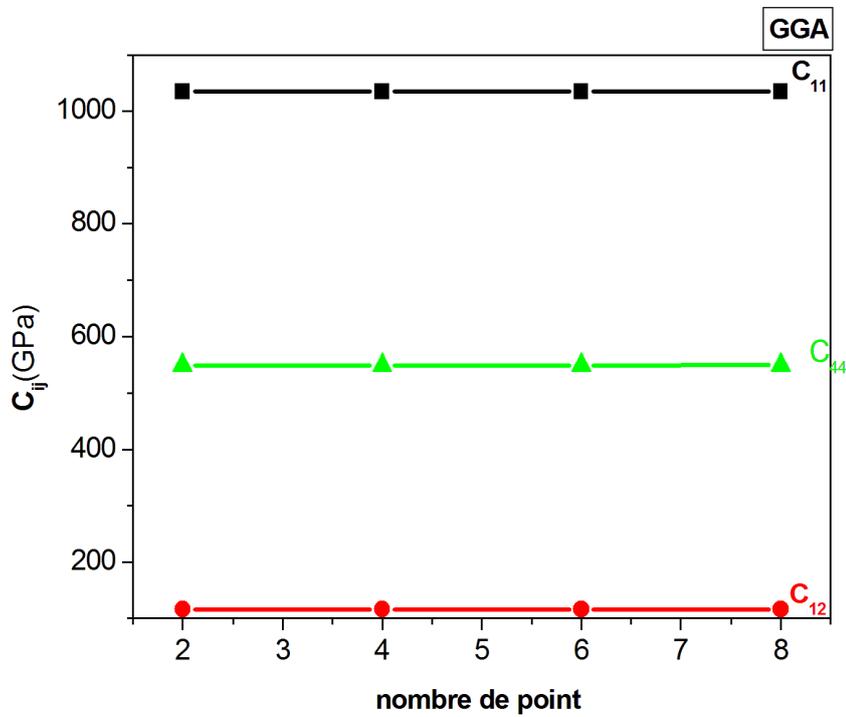


Figure.

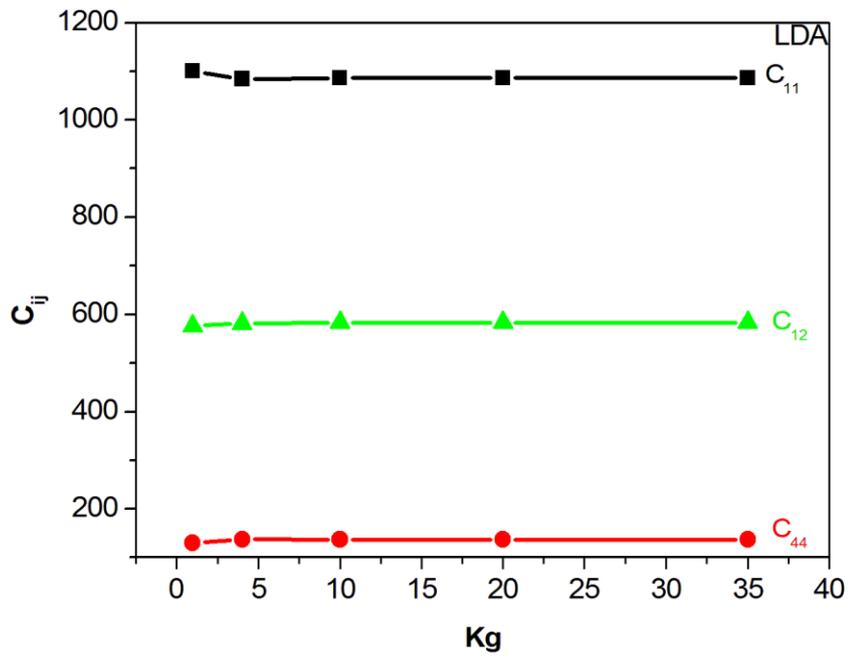
II.10. : Evolution des constants élastiques du diamant en fonction de nombre de point avec (LDA et GGA).

II.4.c. Convergence par apport à la grille des points-k :

Nous avons effectué une étude de convergence de ces constantes élastiques par rapport au nombre de point k réduite en utilisant la fonctionnelle d'échange et corrélation (LDA et GGA), le paramètre de déformation δ a été varié de -0,1 à +0.1, nous avons fixé l'énergie de coupure à 65Ry et nous avons fait varier la grille des point k de $(2 \times 2 \times 2)$ à $(10 \times 10 \times 10)$, le résultats des constantes élastique sont listé dans le tableau suivant :

Tableaux. II.11. : valeurs des constantes élastique en fonction des point k réduites par symétrie et pour $E_{cut}=65Ry$ en utilisant les deux fonctionnelles (LDA, GGA)

Kg	N-K-pointe réduite	GGA (GPa)			LDA (GPa)		
		C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_{11}	C_{12}	C_{44}
2×2×2	1	1046,8544	111,03	542,66	1100,602	130,270	576,791
4×4×4	4	1034,7835	116,006	549,60234	1084,638	137,777	582,302
6×6×6	10	1034,8536	115,88896	549,7625	1086,206	136,787	583,620
8×8×8	20	1034,8380	115,877	549,7523	1086,188	136,761	583,584
10×10×10	35	1034,8305	115,873	549,7526	1086,179	136,752	583,574



(B)

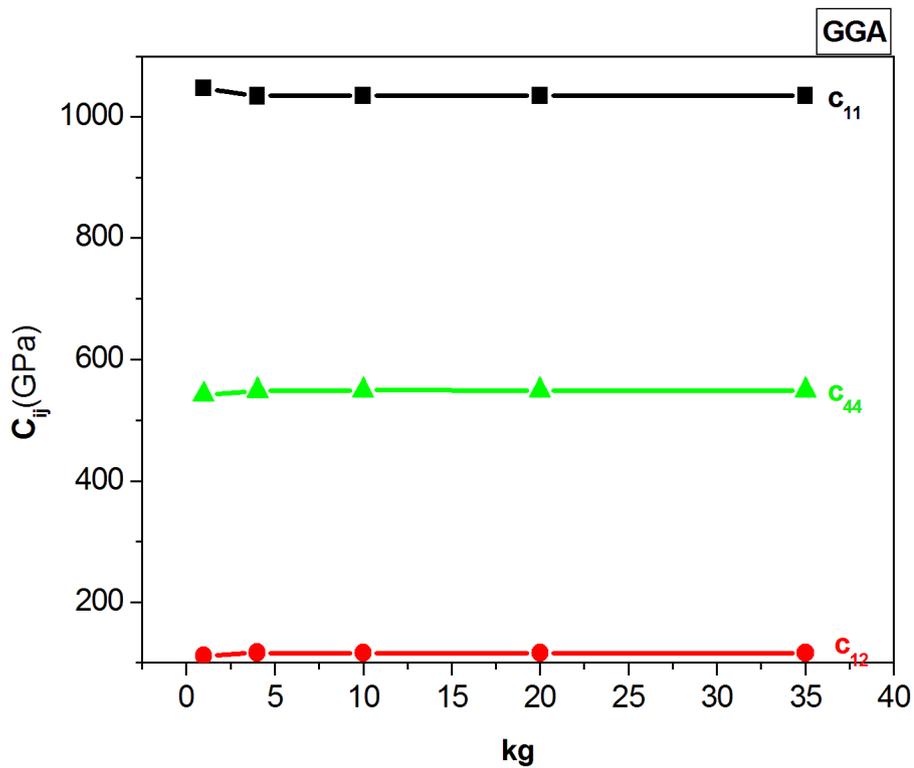


Figure. II.12. : Évolution du paramètre de maille du diamant en fonction du nombre des points k pour les deux fonctionnelles (PZ-LDA, PBE- GGA) et $E_{cut} = 65Ry$

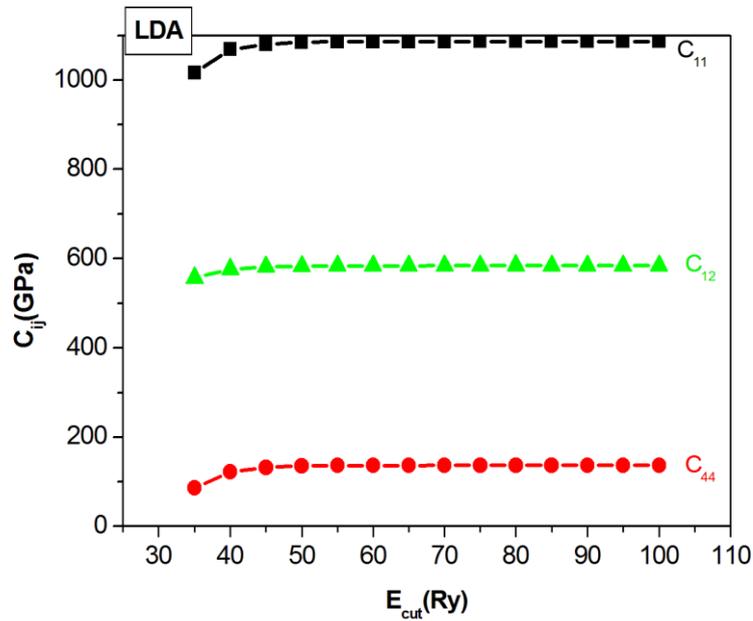
II.4.d. Convergence par rapport à l'énergie de coupure E_{cutt}

En utilisant la fonctionnelle d'échange et corrélation PZ-LDA et PBE- GGA, nous avons fixé la grille des points k à (8×8×8), et nous avons fait varier l'énergie de coupure entre 35 et 100 le paramètre de la déformation δ a été varier de -0,01 à +0,01 les résultats des constantes élastique sont listé dans le tableau suivant :

Tableau. II.9. : valeur des constantes élastique pour une grille point k à (8×8×8) et différentes énergies de coupure et valeurs expérimentales. La fonctionnelle utilisée est la PZ (LDA) et PBE-GGA.

E_{cutt}	GGA (GPa)			LDA (GPa)		
	C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_{11}	C_{12}	C_{44}
35	967,76794	66,12044	518,43053	1015,95729	86,89456	556,739
40	1024,4468	106,95606	544,10368	1068,882	122,584	575,848
45	1030,83456	112,07106	544,10368	1080,716	132,362	581,003
50	1034,95495	115,41508	549,30269	1085,03821	136,177	583,041
55	1031,33239	115,36846	549,81332	1086,29339	136,787	583,624
60	1034,75868	115,77075	549,69044	1086,34085	136,802	583,773
65	1034,83805	115,87759	549,75726	1086,18758	136,761	583,584
70	1035,13827	116,16819	549,81402	1086,53238	137,017	583,783
75	1035,23049	116,17041	549,92949	1086,70764	137,107	584,055
80	1035,31943	116,22507	549,95511	1086,77184	137,116	584,265
85	1035,07229	116,257	549,95511	1086,75733	137,079	584,092
90	1035,33807	116,21064	549,9819	1086,70256	137,077	583,875
95	1035,32761	116,20054	549,97484	1086,73072	137,040	583,943

(A)



(B)

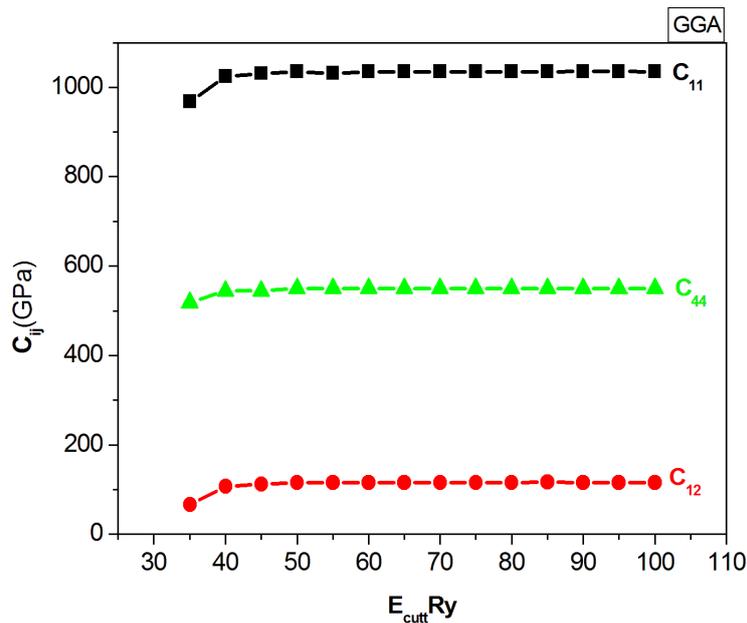


Figure. II.11 : Évolution des constantes élastiques du diamant en fonction de l'énergie de coupure avec (PZ-LDA, PBE-GGA)

La figure(11) ont été présenté à partir des valeurs du tableau (9), les deux courbes présentent des paliers de convergence la valeur de convergence de E_{cut} obtenue est de 65Ry qui correspond aux valeurs des constante élastiques suivantes :

Tableaux. II.10. : Les valeurs calculées des constantes élastiques :

C_{ij}	Valeur expérimentale (GPa)	Valeurs calculées GGA (GPa)	Valeurs calculées LDA (GPa)
C_{11}	1079±5	1034,838 (-4,09)	1086,188(-0,665)
C_{12}	124±5	115,878(-6,55)	136,761(-10,292)
C_{44}	578±2	549,752(-4,87)	583,584(-0,996)

D'après nos calculs on remarque que les valeurs calculées en utilisant la LDA sont les plus proches par rapport aux valeurs calculées en utilisant la GGA, nos calculs sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales.

La figure (12) a été présentée à partir des valeurs du tableau (11), les deux courbes présentent des paliers de convergence à partir de (kg= 4×4×4), on obtient la meilleure convergence (NK-points réduits = 20 de la grille 8×8×8). Qui correspond aux valeurs des constantes élastiques listé dans le tableau suivant :

Tableaux. II.12 : valeur calculé des constantes élastiques

C_{ij}	Valeur expérimentale (GPa)	Valeurs calculées GGA (GPa)	Valeurs calculées LDA (GPa)
C_{11}	1079±5	1034,838 (-4,09)	1086,188(-0,665)
C_{12}	124±5	115,878(-6,55)	136,761(-10,292)
C_{44}	578±2	549,752(-4,87)	583,584(-0,996)

Les valeurs obtenues des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} sont en très bon accord avec les valeurs théoriques on peut remarquer que les valeurs calculées en utilisant la LDA sont légèrement supérieures à celles calculées en utilisant la GGA, on peut expliquer cela par le fait que le paramètre de maille calculé en utilisant la GGA est légèrement supérieur à celui calculé en utilisant la LDA.

II.5. Les modules élastiques :

A partir des constantes élastiques, on peut calculer d'autre module élastiques qui caractérise le comportement mécanique d'un matériau, tels que le module de compression le module de cisaillement, le coefficient de poisson et le module de Young ces module sont calculer à partir des constante élastiques en utilisant les formules cites dans le chapitre I. En utilisant la fonctionnelle PE-LDA et PBE-GGA le tableau suivant résume les différents modules élastiques calcules par les approximations de Voigt, Hill et Reuss

Tableaux. II.13. : valeur des modules élastiques du diamant

Valeur module	Voigt (GGA)	Reuss (GGA)	Hill (GGA)	Voigt (LDA)	Reuss (LDA)	Hill (LDA)	Valeur expérimental
Module de Young (GPa)	1088,916	1090,785	1089,834	1159,672	1208,074	1183,87	1048,5
Module de compression (GPa)	422,20	442,26	422,26	453,430	453,237	453,334	440
Module de cisaillement (GPa)	513,64	509,70	509,70	540,430	534,546	537,497	550
Coefficient de poisson	0,06	0,07	0,065	0,0737	0,130	0,1016	0,07

On remarque d'après ce tableau, que nos valeurs obtenues par l'approximation de Voigt, Reuss et Hill sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales. Ou les valeurs d module de compression et le module de Young est surestimé par Les fonctionnelles d'échange et corrélation (PZ-LDA et PBE-GGA) respectivement (3.03% , 0,51%) (12,9% 4,80%) et les valeurs du module de cisaillement est sous-estimé par (LDA et GGA) respectivement (2,27% . 0,073%).

Remarque :

Les valeurs expérimentales disponibles pour chaque module élastique ont été comparées par rapport aux valeurs obtenues par l'approximation de Hill.

II.6. Propriétés thermodynamiques :

II.6.1 Température de Debye :

Nous avons calculé la température de Debye θ_D du diamant, avec les deux approximations LDA et GGA à partir de la vitesse moyenne du son v_m calculée à partir des modules élastiques en utilisant l'équation (I.27) cité dans le chapitre I

Les résultats obtenus sont listés dans les tableaux ci-dessous, en utilisant l'approximation LDA et GGA. La vitesse longitudinale v_l , transversale v_t et moyenne v_m est calculée à partir des modules élastiques

Tableau II. 14 : Valeurs des vitesses transversales v_t^V , longitudinales v_l et moyennes v_m^V et les températures de Debye θ_D^V du diamant avec LDA et GGA.

	GGA	LDA	Expérimentales
v_t^V (m/s)	17179,199	17327,354	
v_t^R (m/s)	17113,014	17232,769	
v_t^H (m/s)	17146.053	17280.271	
v_l^V (m/s)	15575,008	15871,488	
v_l^R (m/s)	15940.723	15868.109	
v_l^H (m/s)	15576.115	15869.808	
v_m^V (m/s)	10642,685	16302,045	
v_m^R (m/s)	16295.585	16302.045	
v_m^H (m/s)	16035.088	16288.457	
θ_D^V (K)	2664,094	2737,699	2200
θ_D^R (K)	2706.091	2733.099	
θ_D^H (K)	2662.833	2735.417	

À partir de ce tableau on remarque que les valeurs obtenues pour les vitesses transversales sont plus grandes que celle des vitesses longitudinales et moyennes, on remarque aussi que les valeurs obtenues par LDA sont plus grande que celle obtenues par (GGA). Pour la température de Debye, les valeurs obtenues par les trois approximations sont très proche à la valeur expérimentale.

Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons interpréter les résultats obtenus par le code de calcul (CASTEP), en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité, les différents propriétés étudiées sont : les propriétés structurales, élastiques, modules élastiques (module de Young, module de compression, module de cisaillement, coefficient de poissant) et la température de Debye.

Pour étudié les propriétés structurales de carbone diamant, nous avons déterminée le paramètre de maille avec trois méthodes différents :

1. Calcul sans relaxation :

Elle se base sur le calcul d'énergie en étudiant la convergence de la grille des point K réduit par symétrie, et la convergence par rapporte a l'énergie de coupure E_{cutt} , en utilisant les deux fonctionnelle (PBE-GGA, PZ-LDA).

2. Calcul avec relaxation :

Le calcul avec relaxation atomique et cellulaire en a fait le même principe pour déterminer le paramètre de la maille, d'autre manière nous avons étudié la convergence par rapporte a Kg et E_{cutt} avec les deux fonctionnelle d'échange et corrélation.

La valeur du paramètre de la maille obtenue pour les trois méthodes est la même, ainsi les valeurs obtenu par la GGA, elle est surestimée par contre celle obtenue avec la LDA elle est sous-estimée.

Après nous avons étudié les constantes élastiques pour les deux fonctionnelle (GGA, LDA), avec quatre teste de convergence :

1. teste de convergence par-apport au nombre de point, où on remarque aucune influence sur les constantes élastique ;
2. teste de convergence para porte a delta max(δ_{max}), y'a une légère une déférence malgré l'évolution de delta max ;
3. teste de convergence par- apport a la grille des point K réduite par symétrie qui converge pour une grille des point k ($k_g=8 \times 8 \times 8$) ;

4. teste de convergence par- apport a l'énergie de coupure E_{cutt} , cet à $E_{cutt}=65Ry$.

En fin nous avons étudiée les modules élastiques, la température de Debye en utilisant les approximations de Voigt, Reuss et Hill, les résultats obtenu est en bonne accorde avec les valeurs expérimentales.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques (les constantes élastiques, les modules élastiques) et thermodynamiques (la température de Debye) du diamant. Par la technique pseudo-potentielle couplée avec la méthode des ondes planes pour résoudre l'équation de Khon-Sham, cette technique est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), on le traite avec deux approximations : la densité locale (LDA) et L'approximation gradient généralisée (GGA), implémentée dans le code CASTEP. Pour les propriétés structurales les paramètres de maille obtenus sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. Ou la (GGA) surestime la valeur de paramètre du maille avec (0,34 %) par contre la (LDA) est sous-estime le paramètre de maille avec (0,39).

Pour les propriétés élastiques les valeurs des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} à l'équilibre sont en bon accord comparées avec les valeurs expérimentales. Nous avons aussi calculé les modules élastiques du diamant en utilisant les deux approximations LDA et GGA avec les trois approximations (Voigt, Reuss et Hill), les résultats obtenus sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales.

Pour les propriétés thermodynamiques le diamant possède une grande température de Debye les valeurs obtenues sont proche a la valeur expérimentale.

En conclure, d'après notre expérience sur l'utilisation du code CASTEP il se confirme que ce programme est un code très puissant qui permet de faire un calcul facile et direct des propriétés structurales et élastiques des solides.

Références bibliographiques

Référence bibliographiques

- [1] J. Willard Hershey, *the Book Of Diamond: Their Curious Lore, properties, Tests And Synthetic Manufacture*, Kissinger Publishing, 2004, p 23-24
- [2] Neil W. Ashcroft et N. David Mermin, *physique des solides*
- [3] J-J ROUSSEAU. *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*. DUNOD 2000
- [4] C. ESNOUF. *Caractérisation microstructurale des matériaux, Analyse par le rayonnement X et électronique*. Presses polytechnique et universitaires Romandes 2011.
- [5] J. Bousquet Thèse de doctorat : *Propriétés optiques et électroniques du diamant fortement dopé au bore*. Université Grenoble Alpes, 2015. Français.]
- [6] C. KITTEL. *Physique de l'état solide*. DUNOD. 1998
- [7] Jean-Philippe Château et al. *Contraintes, petites déformations, élasticité*, version (2006]
- [8] C. Malgrange, R. Christian, L. Françoise, *Symétrie et propriétés physiques des cristaux* (2011)
- [9] McSkimin, H. J., and Bond, W. L., *Phys. Rev.*, 105, 116 (1957).
- [10] A. BEDJAOUI mémoire de magistère : *Contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés AIX (X=N, P et As)*. Université Ferhat Abbas-SETIF.
- [11] A. Benamrani thèse de doctorat : *Propriétés structurales, optoélectroniques, élastiques et dynamiques des Semi-conducteurs type II*. UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF
- [12] B. Candice thèse de doctorat : *développement de cristaux photoniques en diamant : modélisation, technologie et application à la bio détection*. Université PIERRE ET MARIE CURIE.
- [13] Thierry Kociniewski. Thèse de Doctorat : *homoépitaxie et dopage de type n du diamant*. Université de Versailles Saint-Quentin-en Yvelines (2006).
- [14] F. Gatt Mémoire de master : *étude ab initio des propriétés structurales, électroniques élastiques et optique des composés*. Université Med Khider Biskra (2014).
- [15] M. Born and J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 1927.

- [16] Z. AZOUB thèse de magistère : Étude ab-initio des propriétés structurales et électronique des systèmes (Sr, La) (Ti, Ni) O₃ Université KASDI MERBAH-OUREGLA, (2012).
- [17] W. Kohn and L. J. Sham., Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” Physical review, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [18] S. MAMOUN. Thèse de Doctorat Etude ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium (Li Nbo₃) stœchiométrique. Université de LORRAINE,2013.
- [19] V. sahani, physical interpretation of electron correlation in the local-density approximation., New York.
- [20] J. P. Perdew and Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-as correlation energy, Phys. Rev. B 45:13244-13249, 1992.
- [21] S. MAHTOUT. Thèse de Doctorat : Théorie et calcul des propriétés physiques des clusters. Université de Bejaia, mars 2007.
- [22] N. Richard Thèse de doctorat : Actinides et terres rares sous pression : approche pseudo potentiel, CEA/DAM - direction ile -de- France, 2002
- [23] P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc. **26**, 376 (1930).
- [24] E. Wigner, Phys. Rev. **46**, 1002 (1934)
- [25] <http://www.sas.upenn.edu/rappegroup/research/pseudo-potential-gga.html>
- [26] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 Phys. Rev. Lett.77, 3865.
- [27] Monkhorst H J and Pack J D 1976 Phys. Rev. B 13 5188
- [28] Fischer T H and Almlöf J 1992 J. Phys. Chem. 96, 9768
- [29] ‘synthetic Diamond-Emerging CVD Science and technology’. Spear and Dismukes, Wiley, NY,1994

Résumé

Pour ce travail de mémoire de master, nous avons fait une étude par simulation atomistique en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec un code de calcul CASTEP, dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation de la densité local (LDA) pour étudier les propriétés structurales, élastiques, et thermodynamique du diamant.

Les propriétés structurales telles que le paramètre de maille, les propriétés élastiques (le coefficient du poisson, module de compressions, cisaillement, et le module de Young.) et les propriétés thermodynamiques (température du Debye) sont en bon accord avec les résultats théoriques disponibles.

Mots clés : diamant, Simulation, DFT, CASTEP, LDA, GGA