

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIC ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
جامعة عمار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : Physique appliquée

Présenté par :

MESSAOUDI Nessrine

THEME

Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et élastiques des composés ternaires Cd_yX_4 (X=S, Se)

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

<i>Mr. ARAR Rabie</i>	<i>Maître de Conférences B</i>	<i>Président</i>
<i>Mr. ABDELLH Abdelwaheb</i>	<i>Maître de Conférences A</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mr. CHEIKH Kadiri</i>	<i>Maître de Conférences A</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mr. HALIT Mohamed</i>	<i>Professeur</i>	<i>Rapporteur</i>

Année Universitaire 2019- 2020

Dédicace :

Je dédie ce travail :

Mes parents qui m'ont aidé toujours

Mes sœurs : Messaouda.

Mes frères :

Taher Mustapha Moloud Maamar Messaoud.

*Mes amies de par le monde qui n'ont cessé de
m'encourager Rabiaa, Zoulikha, Karima Aicha*

AZZOUZ Lahcene. ALLAL Adel

.KHAMLOUL Fakhereddine. FADHLA

Mohamed...

À tous les étudiants de la promotion 2018/2019

*A toutes mes copines des deux options: Sciences
de la matière physique et chimie.*



Remerciements

Tout d'abord je remercie mon encadreur Mr HALIT Mohamed pour avoir encadré mon projet, et pour le soutien, le suivi, et l'aide sans oublier sa disponibilité et ses conseils précieux, tout au long de ce travail

Je remercie également le jury de bien vouloir examiner mon projet.

En fin ...un grand merci pour mes parents qu'ils m'ont encouragé toujours dans ma vie et mes études moralement et affectivement.

LISTE DES SYMBOLES

<p>H : Hamiltonien du système (électrons-noyaux)</p> <p>E : Energie totale propre du système.</p> <p>Ψ : Fonction d'onde du système</p> <p>\hat{T}_N : Energie cinétique totale des noyaux</p> <p>\hat{T}_e : Energie cinétique totale des électrons</p> <p>\hat{V}_{e-e} : Energie potentielle de l'interaction entre les électrons</p> <p>\hat{v}_{N-N} : Energie potentielle de l'interaction entre les noyaux.</p> <p>\hat{V}_{N-e} : Energie potentielle de l'interaction noyaux-électrons</p> <p>h : Constante de Planck réduite (appelée aussi Constante de Dirac)</p> <p>M_e : Masse de l'électron</p> <p>M_N : Masse de noyaux</p> <p>H_i : Hamiltonien d'un électron.</p> <p>U_i : L'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champs de tous les noyaux (k).</p> <p>(r) : champ effectif de Hartree. : Energie d'un électron i.</p> <p>V(r) : Le potentiel moyen du cristal.</p> <p>ρ_0 : La densité de l'état fondamental.</p> <p>[r] : Fonctionnelle universelle Hohenberg et kohn.</p> <p>V_{xc} : potentiel d'échange et correlation (XC).</p> <p>V_H : Potentiel de Hartree.</p> <p>T₀ : Energie cinétique du système sans interaction.</p>	<p>$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$: Energie d'échange et de correlation, LDA par electron.</p> <p>$E_{xc}^{GGA}[\rho]$: Energie d'échange et de correlation, GGA</p> <p>Ψ_i : Fonction d'onde mono-électronique pour l'i^{ème} électron</p> <p>Ψ_N : Fonction d'onde nucléaire</p> <p>Ψ_e : la fonction d'onde électronique</p> <p>$\hat{V}_{eff}(\vec{r})$: Potentiel effectif</p> <p>[C] : Matrice des constantes élastique</p> <p>G : Module de cisaillement</p> <p>G_V : Module de cisaillement de Voigt</p> <p>G_R : Module de cisaillement de Reuss</p> <p>E_g : Gap d'énergie</p> <p>η : Coefficient de Poisson</p> <p>E : Module de Young</p> <p>B : Module de rigidité</p> <p>B' : Dérivé du module de rigidité</p> <p>E_{tot} : Energie totale</p> <p>N_{kpt} : Nombre de points k</p> <p>$\epsilon(0)$: Le constant diélectrique statique</p> <p>$\epsilon_1(\omega)$: parties réelle</p> <p>$\epsilon_2(\omega)$: parties imaginaire</p> <p>ω_p : fréquence de résonance</p> <p>n(0) : l'indice de réfraction</p>
---	---

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Généralités sur la structure spinelle

I.1 Introduction.....	4
I.2 Les composées spinelles ...	4
I.3 La structure spinelle ...	4
I.3.1 Spinelle normal	5
I.3.2 spinelle inversion ...	5
I.4 NiAs (B8) structure ...	6
I.5 Propriétés électroniques ...	6
I.5.1 Introduction	6
I.5.2 Structure de bande d'énergie électronique	6
I.5.3 Gap direct – Gap indirect	7
I.5.4 La densité d'états électroniques (Density of States ou DOS)	7
I.6 Propriétés élastiques	8
I.6.1 Le tenseur de déformation	8
I.6.2 Le tenseur des contraintes	9
I.6.3 Relation contrainte-déformation	9
I.6.4 Cristal à symétrie cubique	11
I.6.4.1 Tenseur des constantes élastiques	11
I.6.5 Module de compressibilité	11
I.6.5.1 Stabilité mécanique	11
I.6.5.2 Modules d'élasticité	12
I.6.5.3 Modules d'élasticité pour des solides polycristallins	12
I.6.5.4 La température de Debye	13
I.6.5.5 Anisotropie du comportement élastique	14
I.7 Conclusion.....	15
Références bibliographiques du chapitre I	16

Chapitre II : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1 Introduction...	16
II.1.1 Equation de Schrödinger ...	16
II.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer ...	17
II.1.3 Approximation de Hartree (Approximation des électrons indépendants) ...	18
II.2 Approximation de Hartree-Fock ...	19
II.2.1 Déterminant de Slater ...	19
II.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)...	20
II.3.1 Densité électronique ...	20
II.3.2 Approche de Thomas-Fermi.....	21
II.3.3 Théorèmes d'Hohenberg-Kohn ...	21
II.3.3.1 Premier théorème ...	21
II.3.3.2 Deuxième théorème ...	21
II.4 Approche de Kohn-Sham ...	22
II.4.1 Equations de Kohn-Sham ...	23
II.4.2 Résolution des équations de Kohn-Sham.....	24
II.4.3 Approximation de la Densité Locale (LDA)	25
II.4.4 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	26
II.5 Conclusion...	27
Références bibliographiques du chapitre II ...	28

Chapitre III : Résultats et Discussion

III.1 Introduction...	29
III.2 Le code CRYSTAL ...	29
III.3 Les détails de calcul et les paramètres d'entrée	30
III.4 Choix des fonctions de base	31
III.5 Propriétés structurales du composé CdY_2S_4 et CdY_2Se_4	31
III.5.1 Echantillonnage de la zone de Brillouin ...	32
III.5.2 convergence de E et NK-point ...	33
III.5.3 Optimisation des fonctions de base.....	33
III.5.4 Optimisation de la géométrie	33
III.5.5 Equations d'état ...	34

III.6 Propriétés électroniques du composé CdY_2S_4 et CdY_2Se_4	36
III.6.1 Structure de bandes	36
III.6.2 Structure de bandes électroniques	36
III.6.3 La densité d'états électronique	38
III.6.4 Analyse de population de Mulliken	40
III.7 Les propriétés élastiques	42
III.7.1 Introduction	42
III.7.2 Les constantes élastiques.....	42
III.7.3 Les modules d'élasticité	43
III.7.4 Température de Debye	44
III.7.5 Vitesses d'ondes élastiques	45
III.8 Conclusion... ..	45
Références bibliographiques du chapitre III	47
Conclusion générale	48

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : la structure de composés AB ₂ X ₄	4
Figure I.2 : La structure Spinel de site tétraédriques et site octaédriques.....	5
Figure I.3 : Structure de bande d'énergie : gap indirect -gap direct La densité d'états électroniques (Density of States ou DOS)	7
Figure I.4 : Les composantes du tenseur des contraintes.	9

Chapitre II

Figure II.1 :modélisation d'un Système d'électrons corrélés par un système d'électrons.....	23
Figure II.2 : schéma itératif de la procédure auto cohérente destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham.	25
Figure II.3 : schéma représentatif de l'approximation LDA. La distribution de la densité électronique réelle (à gauche) est approximée en plusieurs locaux de densité électronique uniforme (à droite)	26

Chapitre III

Figure III.1 : La structure cristalline de composé est représentée dans la figure suivante	32
Figure III.2 :Première zone de Brillouin d'un réseau cfc selon les points de haute symétrie indiquée.....	33
Figure III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé	36
Fig.III.5 :la structure de bande de CdY ₂ S ₄ et CdY ₂ Se ₄	38
Fig.III.6 :la structure de bande de CdY ₂ S ₄ et CdY ₂ Se ₄	38
Figure III.7 : Densité d'états électroniques pour le composé CdY ₂ S ₄ et CdY ₂ Se ₄	39
Figure III.8 : Densité d'états électroniques pour le composé CdY ₂ S ₄ et CdY ₂ Se ₄	39

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Le nombre des constantes élastiques indépendant pour différente structure cristalline avec leur groupe ponctuel	11
Tableau III-1 : Les paramètres d'entrée pour les composés CdY_2X_4 (X=S, Se)	32
Tableau III-2 : Les valeurs de convergence de CdY_2S_4	34
Tableau III-3 : Les valeurs de convergence de CdY_2Se_4	34
Tableau III-4 : Valeurs des paramètres optimisées du composé CdY_2S_4 et CdY_2Se ...	35
Tableau III-5 : Paramètres structuraux à l'équilibre pour le composé CdY_2S_4	37
Tableau III-6 : Paramètres structuraux à l'équilibre pour le composé CdY_2Se_4	37
Tableau III-7 : Largeurs de la bande interdite comparées à d'autres résultats.....	38
Tableau III-8 : Résultats de l'analyse de population de Mulliken.....	41
Tableau III-9 : les valeurs des C_{ij} en (GPa) du CdY_2X_4 (X=S, Se) en LDA et GGA...	42
Tableau III-10 : présente ces quantités pour le matériau CDY_2X_4 (X=S,Se) dans les deux approximations LDA et GGA	43
Tableau III.11 : pour CdY_2X_4 (X=S ,Se) en utilisant les deux approximations LDA et GGA.....	43
Tableau III.12 :Les valeurs calculées pour les vitesses d'ondes élastiques anisotropes pour le cristal CdY_2X_4 (X=S ,Se) sont données dans.....	44

Introduction
Générale

INTRODUCTION GENERALE

Les semi-conducteurs ternaires ont récemment attiré l'attention pour leur large gamme d'applications potentielles dans le domaine électronique et optique, en raison de la présence de trois éléments chimiques différents qui permettent au moins l'adaptation de certaines propriétés physiques importantes. La physique de ces composés couvre de nombreuses zones de grand intérêt technologique, tel que le magnétisme, la ferroélectricité, la supraconductivité [1-2]. Les composés de base de cette famille de matériaux sont les chalcogénures de formule générale AB_2X_4 ($X = S, Se, Te$). Le cristal se trouve généralement dans la structure cubique de spinelle. Dans ce qui suit, nous analyserons en détail (Chapitre 1), les matériaux chalcogénures, à base de soufre, de sélénium qui sont utilisés dans une gamme d'applications technologiques, y compris les matériaux thermoélectriques [3,4], électronique des semi-conducteurs adsorbants la lumière [5-6], les supraconducteurs [12], matériaux de batterie Li-ion [7-8] et points quantique [9-10].

Récemment, des spinelles chalcogénure ternaires ont également été identifiés comme possibles conducteurs à haute mobilité [10].

Grâce à l'accroissement rapide et continue de l'outil informatique et le développement de nouveaux algorithmes plus performants, contribuant à l'évolution des techniques de modélisation numérique des matériaux à l'échelle atomique, il est devenu possible aujourd'hui de caractériser avec une grande précision les différentes propriétés de nombreux matériaux en appliquant des méthodes basées sur les lois fondamentales de la mécanique quantique et de l'électrostatique. En particulier, les simulations quantiques de premiers principes « ab-initio » employant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, Density Functional Theory) développée par Hohenberg-Kohn et Kohn-Sham permettent d'explorer et modéliser avec des précisions croissantes une large gamme de propriétés physicochimiques de la matière sans de données expérimentales, i.e., sans paramètres ajustables, à priori des systèmes étudiés. La plus importante caractéristique de la modélisation de premier principe à base de DFT réside dans son

caractère prédictif qui autorise finalement les simulations quantiques à prédire de nouveaux matériaux, et de nouvelles applications dans l'attente de la confirmation par l'expérience.

L'objectif principal du travail de recherche mené au cours de ce mémoire, est l'exploration des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des deux chalcogénures de formes AB_2X_4 et l'importance de leur famille. L'étude sera menée dans un cadre théorique en se basant sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et les deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation, à savoir ; les approximations de la densité locale (LDA) et du gradient généralisé (GGA), implémentées dans le code CRYSTAL. Ce dernier est un code de simulation basé sur la mécanique quantique et spécialement conçu pour la science des matériaux dans l'état solide. Il permet de calculer l'énergie de l'état électronique fondamental, le gradient de l'énergie, la fonction d'onde électronique et la structure électronique des systèmes périodiques. Le CRYSTAL09 emploie les approches Hartree-Fock ou la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, avec la possibilité d'utiliser diverses fonctionnelles.

Le présent manuscrit est divisé en trois chapitres. Le premier chapitre concerne l'étude bibliographique des propriétés structurales, électroniques, élastiques et quelques exemples des familles chalcogénures de formule AB_2X_4 avec leur importance. Une étude statistique est conduite sur la famille AB_2X_4 à partir de la base de données cristallographiques de tous les chalcogénures de forme AB_2X_4 .

Le deuxième chapitre décrit le cadre théorique dans lequel a été effectuée cette étude. Nous présentons dans ce chapitre les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les approximations employées pour résoudre les équations mono électroniques de Kohn-Sham.

Le dernier chapitre a été consacré à la présentation des résultats de nos calculs avec une discussion parallèle et une comparaison de ceux-ci avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

Le manuscrit est complété par une conclusion générale qui résume les propriétés obtenues de la présente étude.

Référence:

- [1] Proceedings of the 7th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, edited by S. K. Deb and A. Zunger (MRS, Pittsburgh, 1987).
- [2] Proceedings of the Adriatico Research Conference on High Temperature Superconductors, edited by S. Lundqvist, E. Tosatti, M. P. Tosi, and Yu Lu (World Scientific, Singapore, 1987).
- [3] Hsu, K. F. Cubic AgPbmSbTe_{2+m}: Bulk Thermoelectric Materials, with High Figure of Merit. *Science* 2004, 303, 818–821.
- [4] Snyder, G. J.; Toberer, E. S. Complex thermoelectric materials. *Nat. Mater.* 2008, 7, 105–114.
- [5] Persson, C.; Zhao, Y.-J.; Lany, S.; Zunger, A. n-type doping of CuInSe₂ and CuGaSe₂. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2005, 72, 35211.
- [6] Butler, K. T.; McKechnie, S.; Azarhoosh, P.; van Schilfgaarde, M.; Scanlon, D. O.; Walsh, A. Quasi-particle electronic band structure and alignment of the V-VI-VII semiconductors SbSI, SbSBr, and SbSeI for solar cells. *Appl. Phys. Lett.* 2016, 108, 112103.
- [7] Patrie, M.; Flahaut, J.; Domage, L. Chimie Minerale - Sur Une Nouvelle Serie De Spinelles Soufres Contenant Des Terres Rares Ou Du Scandium. *C. R. Hebd. Acad. Sci.* 1964, 258, 2585–2586.
- [8] Williams, A. J.; McQueen, T. M.; Cava, R. J. The stoichiometry of FeSe. *Solid State Commun.* 2009, 149, 1507–1509.
- [9] Whittingham, M. S. Chemistry of intercalation compounds: Metal guests in chalcogenide hosts. *Prog. Solid State Chem.* 1978, 12, 41–99.
- [10] Canepa, P.; Bo, S.-H.; Gopalakrishnan, S. G.; Key, B.; Richards, W. D.; Tan, S.; Tian, Y.; Wang, Y.; Li, J.; Ceder, G. High Magnesium Mobility in Ternary Spinel Chalcogenides, accepted in *Nat. Commun.*, 2017.
- [11] Nozik, A. Quantum dot solar cells. *Phys. E* 2002, 14, 115–120.
- [12] Meinardi, F.; Colombo, A.; Velizhanin, K. A.; Simonutti, R.; Lorenzon, M.; Beverina, L. Viswanatha, R.; Klimov, V. I.; Brovelli, S., Large-area luminescent solar concentrators based

Chapitre I

GENERALITES SUR LA STRUCTURE SPINELLE

I.1.INTRODUCTION

Le nom du spinelle vient du latin spina, qui signifie épine, en raison de ses cristaux très pointus. Son nom lui a été donné en 1783 par le minéralogiste Jean Baptiste Louis Rome de L'Isle [1] qui a identifié le spinelle comme une gemme différente du rubis et sa découverte marque la naissance de la gemmologie telle que nous la connaissons aujourd'hui.

La structure cristalline du spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915) [2] et Nishikawa (1915) [3] ; une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs [4-5].

I.2.Les composées spinelles

Les composés spinelles sont de formule chimique générale AB_2X_4 (A et B sont des métaux dans l'état d'oxydation II-III ou II-IV) avec II = Cd, Mg, Mn, Zn, III = Al, Ga, In et IV = Si, Ge, Sn. X est un anion divalent (Oxygène (O) ou un chalcogène (S, Se, Te)). Ces composés forment une large famille (~ 120) appelée : les spinelles. Quand X = O, AB_2O_4 forment une famille appelée : les oxydes spinelles [6]. Quand X=S, Se et Te, AB_2X_4 forment une famille appelée les Thiospinelles, selenospinelles et tellurospinelles, respectivement.

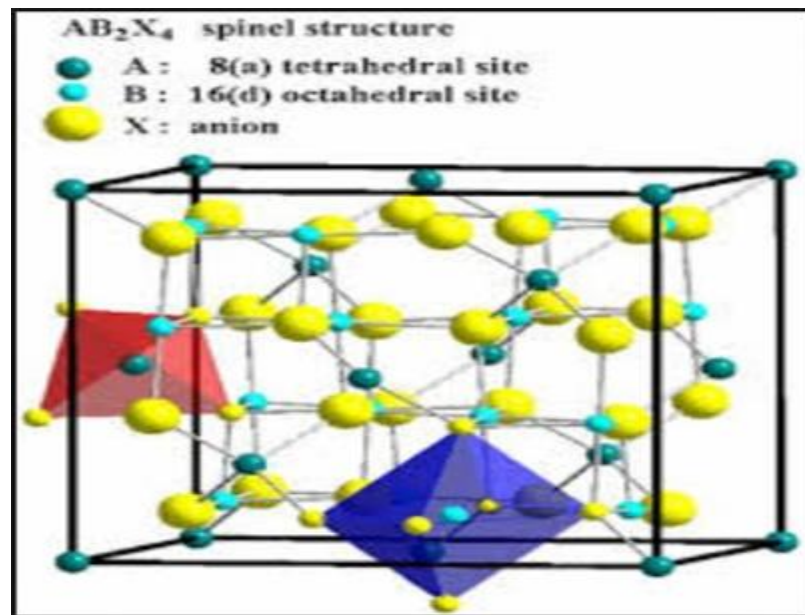


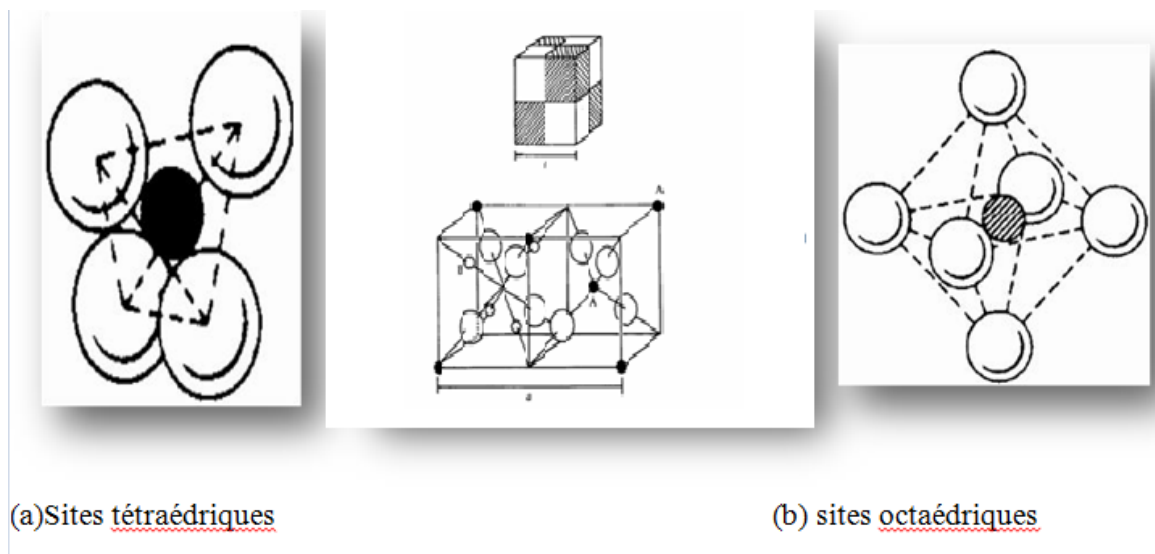
Fig I.1 :la structure de composés de AB₂X₄

I.3.La structure spinelle

Le réseau du spinelle est cubique à faces centrées et contient 32 anions. Le groupe d'espace est Fd3m (numéro 227 dans les tableaux internationaux) avec les cations occupant les positions spéciales 8a et 16d. Les anions occupent la position générale 32 e, qui nécessite un paramètre supplémentaire, généralement désigné par u et connu dans les spinelles d'oxyde comme le paramètre oxygène, pour leur description complète. Si l'origine de la maille primitive est prise au

centre de symétrie, alors u se situe entre environ 0,24 (cas des spinelles de silicate) et 0,275. Pour une valeur de u égale à 0,250 les anions forment un emballage parfaitement cubique et définit une coordination de polyèdre tétraédrique régulière autour des sites 8a (symétrie ponctuelle $43m$) et un octaèdre régulier sur les 16d sites ($m3m$). [7]

Dans les structures spinelles, Les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B. La maille primitive est une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires AB_2X_4 . ($X = S ; Se$). Comme elle n'est pas commode pour décrire la structure, nous décrivons dans la suite la plus petite maille multiple cubique qui définissent 32 sites B et 64 sites A. Seulement 8 sites A et 16 sites B sont occupés par des cations. La plus petite maille cubique contient donc 8 groupes formulaires de type AB_2X_4 .



FigI.2 : La structure spinelle.

I . 3.1. Spinnelle normal

La structure spinelle dite normale correspond à un réseau dont les sites tétraédriques sont occupés par un seul type de cation A, et dont les sites octaédriques ne sont occupés que par des cations de type B.

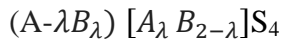
La structure spinelle AY_2S_4 ($A=Cd$) , cristallise dans un cubique à face centrées (CFC) (groupe d'espace $Fd 3m$). Cette configuration est due au rayon relativement élevé des ions de l'atome C ($C=S$) par rapport à celui des cations entrant dans la composition du spinelle. Dans les structure spinelle '' normales ; Il est possible que les cations se distribuent sur les deux sites cristallographiques disponibles [8] .

I.3 .2. spinelle inversion

L'inversion d'un spinelle est influencée par le rayon des ions entrant dans la composition. Par leur configuration électronique certains ions ont une préférence marquée pour la coordinence comme Zn^{+2} ou Cd^{+2} car leurs électrons 4s ,4p et 5s respectivement peuvent former des liaisons covalentes avec les électrons 3p de S constituant ainsi une hybridation de type sp^3 .

Peu de spinelles peuvent également présenter ce type "Inversion", comme observé expérimentalement par Gastoldi [8] dont et la ou une fraction d'ions A dans les sites d'échange 8a avec le B en 16d .

Si A représente les cations divalents, B les cations trivalents et si les tétraédriques sont symbolisés entre parenthèses et les octaédrique entre crochets, un composé de type spinelle peut donc s'écrire de manière générale



λ représente le taux d'inversion qui correspond à la fraction de cations divalents occupant des sites octaédriques

Pour $\lambda = 0$, la structure spinelle est normale ou direct . Pour $0 < \lambda < 1$, le réseau est partiellement inversé et pour $\lambda = 1$,il est totalement inverse. [8]

I.4. NiAs (B8) structure

La structure NiAs (B8) est représentée par MnX_n où M est un ion métallique et X est un élément du groupe B. Les ions X sont dans des couches approximativement serrées qui sont à leur tour empilés dans la séquence ABAB ... et les ions ($m - \sim n$) M sont en coordination octaédrique. Cette structure diffère de la structure NaCl (B 1) dans laquelle les couches des ions X sont empilées dans la séquence ABCABC

La structure idéale en NiAs présente une symétrie hexagonale. Chaque ion X est entouré de six M ions aux coins d'un prisme trigonal. Le rapport axial (c / a) varie de 1,22 à 1,97 pour différents composés. Pour les sphères hexagonalement serrées, le rapport axial idéal (c / a) est égal à 1,633.

Une structure ayant une valeur moindre pour ce rapport est stabilisée par la liaison cation-cation et par le chevauchement des orbitales d (le long des octaèdres) et celles les interstices de la pyramide. De tels composés manifestent une conductivité métallique [9].

I.5. Propriétés électroniques

I.5.1. Introduction

Après l'étude structurale, il est important de donner une description de la structure électronique qui rend compte de la différence de la nature de la liaison chimique entre nos différents composés. Il faut donc opter pour une technique qui donne accès à la distribution de charge électronique, à la structure de bande et à la densité d'état (DOS) dont sont dérivées les énergies mises en jeu.

I.5.2. Structure de bande d'énergie électronique

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. On les représente donc dans l'espace réciproque et, pour simplifier, dans les

directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de valence et bandes de conduction Figure I-3. La bande de valence est la plus basse et la bande de conduction est la plus haute. La bande interdite séparant les deux bandes détermine principalement les propriétés de transport du semi-conducteur. [10]

I.5.3. Gap direct – Gap indirect :

Le gap direct est, par définition, la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Sont situés en des points différents de l'espace des k et les semi-conducteurs à gap indirect pour les quels ces extrema sont situés au même point de l'espace des k (au centre de la zone de Brillouin, en $k=0$).

Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Par contre ceux qui ont un gap indirect, leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective, donc ayant une faible mobilité.

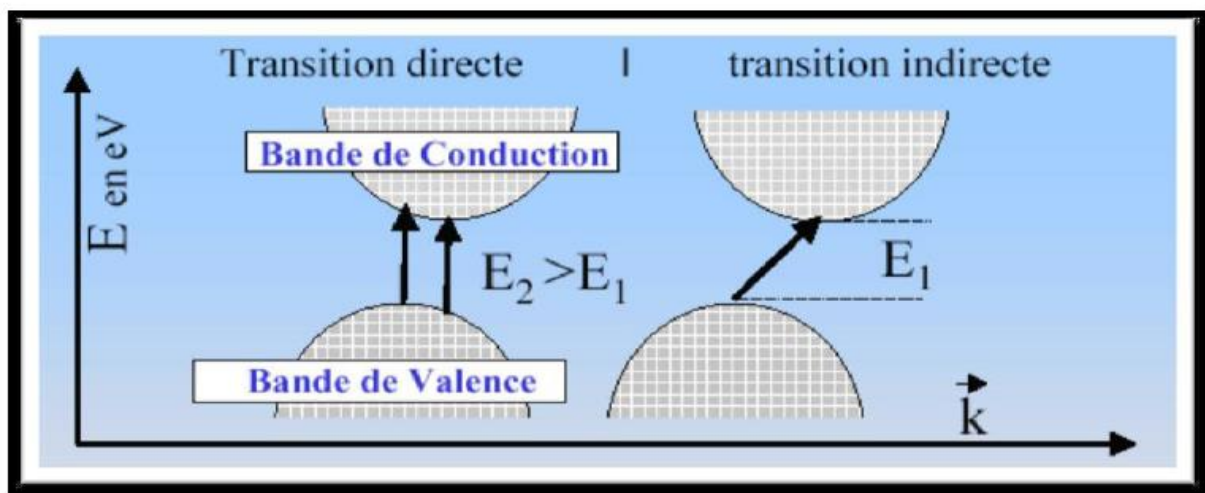


Figure I-3 : Structure de bande d'énergie : gap indirect -gap direct [10].

I.5.4. La densité d'états électroniques (Density of States ou DOS)

En Physique du solide la densité d'états électroniques quantifie le nombre d'état quantique possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Elle est généralement notée par l'une des lettres g , ρ , n . Plus précisément, on définit la densité d'états $N(E)$ par le fait que $N(E) dE$ est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre E et $E + dE$ par unité de volume du solide ou, plus fréquemment, par Maille élémentaire du Cristal étudié.

La densité d'états est égale à l'intégrale de la Fonction spectrale sur la Zone de Brillouin

$$N(E) = \int_{\text{PZB}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} A(k, E)$$

Cette quantité est d'une grande utilité en physique expérimentale puisque elle est directement mesurable, contrairement à la fonction d'onde qui n'est pas mesurable ou calculable pour des structures de grosse taille. Pour ce travail on prend la colonne de DOS total ou fichier Dos est on soustrait la valeur de l'énergie de Fermi de tous les points pour que on aura l'énergie de Fermie ou zéro (conventionnement).

I.6. Propriétés élastiques

La théorie d'élasticité traite la relation entre déformations et contraintes d'un solide sous l'influence des force extrêmes, elle est liée à plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide ,telles que la chaleur spécifique ,la dilation thermique , la température de debye et le point de fusion .

Dans ce chapitre, on va présenter quelques aspects théoriques sur les propriétés élastiques. On va présenter les constantes élastiques ainsi la détermination des modules d'élasticité, la vitesse de son et la température de Debye

I.6.1. Le tenseur de déformation

Sous l'action de forces extérieures, les corps solides se déforment [11]. Ils changent de forme et de volume. Les déformations d'un objet sont mesurées généralement à partir d'une position initiale, qui est la position au repos de l'objet pour laquelle aucune force n'est appliquée à l'objet. Les éléments du tenseur des déformations ϵ_{ij} sont définis d'une façon générale par la relation suivante :

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{I-0})$$

Avec : $(x_1 = x; x_2 = y; x_3 = z)$

Le tenseur de déformation symétrique s'écrit :

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{I-1})$$

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

L'allongement relatif $\frac{\delta l}{l}$ mesuré dans une direction quelconque indiquée par le vecteur unitaire $\vec{d} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ est donné par le calcul ci-dessous :

$$\left(\frac{\delta l}{l}\right)_{(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \end{pmatrix} \quad \text{(I-2)}$$

1.6.2. Le tenseur des contraintes

La contrainte est par définition, la force qui s'exerce sur l'unité de surface du solide. Le tenseur des contraintes, noté σ , est également représenté par une matrice 3×3 symétrique, comme le tenseur des déformations :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad \text{(I-3)}$$

Dans la notation σ_{ij} , le premier indice (i) indique la direction de la force et le deuxième indice (j) indique la normale à la facette sur laquelle s'applique la force (figure 2.4)

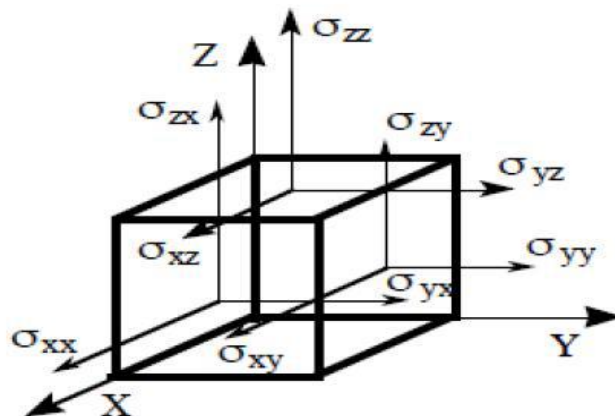


Figure I-4 : Les composantes du tenseur des contraintes.

Les composantes σ_{ij} sont appelées contraintes normales, car elles agissent perpendiculairement à une facette de normale Ox , Oy ou Oz . Les éléments σ_{ij} avec $j \neq i$ sont les contraintes tangentielles puisque elles agissent dans le plan de la surface. Les composantes de la contrainte ont la dimension d'une force par unité de surface ou d'une énergie par unité de volume. [12]

I .6.3.Relation contrainte-déformation :

Deux tenseurs d'ordre 2 peuvent être définis : le tenseur des contraintes σ_{ij} et le tenseur des déformations ε_{ij} Ils sont tous les deux symétriques, c'est à dire que $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ et $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ En théorie de

l'élasticité linéaire, il existe une relation linéaire entre σ_{ij} et ε_{ij} donnée par la loi de Hooke généralisée [13] :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{I-4})$$

C_{ijkl} est un tenseur d'ordre 4 appelé tenseur de rigidité élastique et il définit les constantes élastiques du matériau avec i, j, k et l variant de 1 à 3.. Le nombre de combinaisons possibles de quatre indices $ijkl$ est de $3^4 = 81$ éléments. Dans le cas le plus général et par raison de symétrie de σ_{ij} et de ε_{kl} et en appliquant la relation de Maxwell $C_{ijkl} = C_{ijlk}$ [13], les éléments C_{ijkl} se réduisent à 21 éléments indépendants. En outre, la symétrie du solide cristallin réduit notablement ce nombre [14].

Les constantes C_{ijkl} sont notées par une nouvelle notation, à savoir $C_{\alpha\beta}$, telles que les indices ij ou kl sont abrégés en remplaçant chaque paire d'indices initialement quadruplés par un seul indice α ou β . Ainsi, les abréviations seront comme suit :

Notation tensorielle	X	Yy	zz	yz	xz	xy
	11	22	33	23 ou 32	13 ou 31	12 ou 21
Notation matricielle	1	2	3	4	5	6

La loi de HOOKE s'exprime alors :

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (\text{I-5})$$

L'inverse de C_{ijkl} est donnée par les constantes appelées compliances :

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{51} & S_{52} & S_{53} & S_{54} & S_{55} & S_{56} \\ S_{61} & S_{62} & S_{63} & S_{64} & S_{65} & S_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} \quad (\text{I-6})$$

Le nombre de constante élastique C_{ij} indépendantes nécessaires a la description du comportement élastique d'un solide cristallin dépend de sa symétrie .Le tableau III-1 donne le nombre des constantes élastiques indépendant pour différente structure cristalline [13].

Tableau I-1 : Le nombre des constantes élastiques indépendant pour différente structure cristalline avec leur groupe ponctuel

Structure (avec groupe ponctuel)	Nombre des constants indépendant
Triclinique	21
Monoclinique	13
Orthorhombique	9
Tétragonal (4,-4,4/m)	7
Tétragonal (422,4mm,-4 2/m, 4/mmm)	6
Hexagonal et rhomboédrique (3,-3)	7
Hexagonal et rhomboédrique (32,3m,-32/m)	6
Hexagonal (6,-6,6/m, 622,6mm,-62m,-6/mmm)	5
Cubique	3

I.6.4.Cristal à symétrie cubique

I.6.4.1 .Tenseur des constantes élastiques

Pour les cristaux de symétrie cubique, le tenseur des constantes élastiques se simplifie par symétrie [14] et prend la forme suivante :

$$C_{ijkl} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{I- 7})$$

I.6.5. Module de compressibilité :

I.6.5.1. Stabilité mécanique

L'une des propriétés importantes qui découle de l'étude des propriétés élastiques d'un solide est sa stabilité mécanique. La stabilité mécanique de la structure cristalline a été originellement formulée par les deux chercheurs Born et Huang[15], qui ont montré qu'il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques, tout en considérant l'énergie interne d'un cristal positive pour des petites déformations. Ainsi une condition

nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constants élastiques soit positivement définie (critère de Born). Une matrice est positivement définie si les déterminants des matrices d'ordres successifs qui la composent sont tous positifs. En appliquant les conditions de stabilité mécaniques de Born, les structures cristallines à symétrie cubique doivent obéir aux critères suivants :

$$C_{11}-C_{12} > 0 ; C_{11} > 0 ; C_{44} > 0 ; C_{11} + 2C_{12} > 0 ; C_{12} < B_0 < C_{11} \quad (\text{I-8})$$

Le module de compressibilité B doit satisfaire le critère :

$$C_{12} < B < C_{11} \quad (\text{I-9})$$

I.6.5. 2. Modules d'élasticité

Pratiquement, la plupart des matériaux sont élaborés sous forme polycristallines. Contrairement au cas des monocristaux, les propriétés élastiques des polycristaux ne dépendent pas de l'orientation au sein de la matière. Les grains monocristallins sont orientés de façon aléatoire. En grande échelle, ces matériaux peuvent être considérés comme quasi-isotropes ou isotropes.

Pour décrire expérimentalement le comportement élastique d'une structure poly cristallines, seulement deux constantes élastiques sont nécessaires : Le module de Young E et le coefficient de Poisson μ ou le module de compressibilité B et de cisaillement G .

Généralement, les modules d'élasticité isotropes sont inaccessibles par des calculs ab-initio direct. Donc, le seul moyen pour établir ces paramètres est de calculer d'abord les constantes élastiques monocristallines C_{ij} puis transformer ces données à des quantités macroscopiques en utilisant des méthodes basées sur la mécanique statistique. Les méthodes le plus souvent utilisées pour calculer les modules d'élasticité isotropes à partir des C_{ij} sont la méthode de Voigt [16], la méthode de Reuss [17] et la méthode de Hill [18]. Les calculs que nous allons présenté dans la suite sont basés sur ces trois méthodes Voigt-Hill-Reuss

I.6.5.3. Modules d'élasticité pour des solides polycristallins

Pour obtenir, donc, les grandeurs élastiques des solides polycristallins, on utilise souvent deux approches de Voigt et de Reuss. Les modules de Voigt correspondent à faire une moyenne sur les C_{ij} dans toutes les orientations possibles des grains alors que les modules de Reuss correspondent à la moyenne sur la relation inverse en faisant intervenir les compliances. Le module de Voigt repose sur l'hypothèse que la déformation est uniforme dans chaque grain, alors que le module de Reuss repose sur l'hypothèse que la contrainte est uniforme. Hill [69] a montré que le module de rigidité B d'un solide polycristallin est forcément compris entre ces deux limites ; le module de Voigt étant la limite supérieure et le module de Reuss la limite inférieure :

$$\mathbf{B}_R \leq \mathbf{B} \leq \mathbf{B}_V \quad (\text{I-14})$$

Pour calculer les modules de rigidité B et de cisaillement G pour un solide cristallin, on prend la moyenne entre ces deux modules :

$$\begin{cases} G = \frac{G_V + G_R}{2} \\ G = \frac{B_V + B_R}{2} \end{cases} \quad (\text{I-15})$$

✓ **Le coefficient de Poisson :**

Le coefficient de Poisson ν caractérise la traction et la compression du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué. Dans le cas d'un système cubique, le coefficient de Poisson est défini comme

$$\nu = \frac{(3B - G)}{[2(3B + G)]} \quad (\text{I-16})$$

Avec B le module de compressibilité dans l'approche Hill (relation (I.15))

Le module de Young et le coefficient de poisson sont calculés par les relations suivantes :

$$\begin{cases} Y = \frac{9GB}{G + 3B} \\ Y = \frac{1}{2} \left[\frac{B - \frac{2}{3}G}{B + \frac{1}{3}G} \right] \end{cases} \quad (\text{I-17})$$

Pour la symétrie cubique les formules qui nous permet de calculer le module de Cisaillement et de rigidité en utilisant les constantes d'élasticité sont données par les relations suivantes : [19]

$$\begin{cases} G_R = \frac{5(C_{11} + C_{12})C_{44}}{4C_{44} + (C_{11} - C_{12})} \\ G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \end{cases} \quad (\text{I-18})$$

Ainsi le module de *compressibilité* est :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{I-19})$$

I.6.5.4 La température de Debye

La température de Debye est un paramètre fondamental important lié à plusieurs propriétés physiques telles que la chaleur spécifique et la température de fusion ainsi que l'énergie de vibration à point zéro. La température de Debye θ_D est donnée par :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[\frac{3n(N_A \rho)}{4\pi M} \right]^{1/3} V_m \quad (\text{I-20})$$

où \hbar est la constante du Planck, k le constante du Boltzmann, N_A le nombre de l'Avogadro, n le nombre d'atomes par molécule, M la masse moléculaire . ρ est la densité $\rho = \left(\frac{M}{V}\right)$. V_m est la vitesse moyenne donnée par l'équation :

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{1/3} \quad (\text{I-21})$$

Où v_l et v_t sont, respectivement, la vitesse longitudinale et transversale et elles sont données par les expressions suivantes :

$$V_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad \text{et} \quad V_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (\text{I-22})$$

II.6.5.5. Anisotropie du comportement élastique :

L'anisotropie élastique représente la dépendance de la réponse élastique d'un matériau dans une telle structure cristalline vis-à-vis de la direction de sollicitation. Pour les systèmes cubiques. L'anisotropie élastique en cisaillement peut être quantifiée en calculant le paramètre AE introduit par Every [22] où le rapport de Zener A_Z [23]. Ces deux paramètres sont définis comme suit :

$$A_E = \frac{(C_{11}-C_{12}-2C_{44})}{(C_{11}-C_{44})} \quad (\text{II-23})$$

$$A_Z = \frac{2C_{44}}{(C_{11}-C_{12})} = \frac{C_{44}}{C'} \quad (\text{II-24})$$

$$C' = C_{11} - C_{12} \quad (\text{II-25})$$

Les valeurs de $A_E \neq 0$ et $A_Z \neq 1$, indiquent une anisotropie élastique. La déviation de 0 pour AE et de 1 pour A_Z mesure le degré d'anisotropie élastique possédé par le cristal. Si $A_Z < 1$, le cristal est le plus rigide suivant les axes de directions $\langle 100 \rangle$, tandis que pour $A_Z > 1$, le cristal est plus rigide suivant les directions diagonales $\langle 111 \rangle$ [24].

Les limites de Voigt et Reuss peuvent être utilisées pour caractériser l'anisotropie élastique dans les solides polycristallins formés par des grains monocristallins anisotropes orientés au hasard. Dans ces matériaux quasi-isotropes, il est utile de définir une mesure de l'anisotropie élastique en cisaillement comme suit :

$$A_G = \frac{(G_V - G_R)}{(G_V + G_R)}$$

Ce paramètre est nul pour les cristaux isotropes [25]

Pour un system isotrope: $(C_{11} - C_{12}) = 2C_{44}$ ainsi $A_E = 0$ et $A_Z = 1$.

I.7. Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons regroupé quelques propriétés générales des semi-conducteurs ternaires spécifiquement les composé AB_2X_4 . Nous avons présenté les caractéristiques de ces matériaux. Nous avons aussi donnés quelques concepts physiques en insistant spécialement sur les propriétés structurales et électroniques et élastiques.

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] P. Garcia Casado, I. Rasines, J. Solid. State. Chem. 52 (1984) 187.
- [2] W. H. Bragg, Nature. 95 (1915) 561.
- [3] S. Nishikawa, Proc, Tokyo Math. Phys. Soc. 8 (1915) 199.
- [4] D.W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering Properties, Processing, and Use in Design* (2nd Ed. The University of Utab (1992)).
- [5] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction To Ceramics* (2nd Ed. New York, Wiley, (1976)).
- [6] G. Aliprandi, M.A Porfirioni, D. Beruto, *Matériaux Réfractaires et Céramiques techniques* (Septima, Paris (1996)).
- [7] D. H. Chung, W. R. Buessem, J. Appl. Phys. 38 (1967) 201.
- [8] A. Ingram ,R.Golovchak ,M .Kostrzewa ,S .wacke ,M.shpotyuk ,O .shpotyuk compositional dependence of average positron lifetime in binary As-S/Se glasses ,physics B:Condensed Matter 407(2012)652-655 .
- [9] PABLO DE LA MORAF AND JOHN B. GOODENOUGH Inorganic Chemistry Laboratory, South Parks Road,Oxford OX1 3QR, United Kingdom.
- [10] Jain, A.; Ong, S. P.; Hautier, G.; Chen, W.; Richards, W. D.; Dacek, S.; Cholia, S.; Gunter, D.; Skinner, D.; Ceder, G.; Persson, K. A. Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. APL Mater. 2013, 1, 011002.
- [11] Henry Mathieu, physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Dunod,ISBN 210 005654 9, paris, 2001.
- [12] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B14, 556 (1976)
- [13] Ahmed Gueddouh Thèse magister : Université de Laghouat 2009.
- [14] A. Gicquel, Diamond and Related Materials, 20(7) (2011) 875
- [15] T. Ouisse; D. Chaussende; L. Auvray, J. Appl. Crys., 43 (2010) 122
- [16] P. Pavlov, A. Khokhlov. Physique du solide. Ed. Mir, Moscou, 1989, 416 p.
- [17] J. Nye, Propriétés Physiques des Cristaux (Edition Dunod, Paris, 1961).
- [18] R. Hill, Proc. Phys. Soc. London **65**, 350 (1952).
- [19] K. B. Panda and K. S. R. Chandran, Acta Mater **54**, 1641 (2006).

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)

II.1.Introduction

Le développement technologique grandissant que connaissent les sciences de matériaux est due non seulement au progrès réalisé dans le domaine expérimental mais surtout aux avancées remarquables effectuées dans le domaine théorique. En physique du solide, la matière a toujours été considérée, macroscopiquement, comme un système atomique (électrons et noyaux) en interaction. Afin de comprendre ce qui se passe dans la matière et de l'exploiter dans diverses applications, il est impératif d'étudier ce système quantique. Ceci nous conduit directement au problème de la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à particules en forte interactions. Cependant, il est bien connu que la résolution d'un tel problème n'est possible que si nous opérons des approximations bien fondées sur l'Hamiltonien du système. Au début du siècle passé, deux approximations fondatrices ont été introduites. La première, connue sous le nom de l'approximation de Born-Oppenheimer, est basée sur le découplage du mouvement des électrons de celui des noyaux. La deuxième, l'approximation de Hartree, est basée sur la notion de fonction d'onde mono électronique. En dépit de ces deux grandes approximations simplificatrices, la résolution de l'équation de Schrödinger demeure pour longtemps difficile voire impossible pour des systèmes réels (spin) ou des systèmes beaucoup plus complexes (grand nombre de particules). Au cours de la deuxième moitié du siècle passé de nouvelles théories se sont apparues. Parmi lesquelles, on trouve la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

II.1.1. Equation de Schrödinger

La formulation mathématique du mouvement d'un ensemble d'électrons et d'atomes sous la forme d'une équation d'onde est apparue dans les années vingt par Erwin Schrödinger (prix Nobel de Physique en 1933) [1]. Cette équation, appelée équation de Schrödinger, est la clef de voûte de la mécanique quantique. Malheureusement, cette équation n'est soluble exactement que pour des systèmes atomiques ou moléculaires ne comprenant qu'un seul électron. Pour des systèmes possédant un nombre d'électrons plus important (le cas des solides), on doit se contenter d'une solution approchée. L'objectif de la DFT est d'obtenir de l'équation de Schrödinger une solution qui soit la plus proche possible de la solution du système Physique réel [2].

L'état d'un système à M noyaux et N électrons est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde ψ satisfaisant à l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (\text{II-1})$$

\hat{H} est l'opérateur l'Hamiltonien du système (électrons-noyaux), E est son énergie total et ψ est sa fonction d'onde. L'hamiltonien \hat{H} se compose d'une somme de cinq termes d'énergie cinétique et potentielle :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (\text{II-2})$$

$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i$: est l'opérateur de l'énergie cinétique des électrons.

$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_K \Delta_K$ est l'opérateur de l'énergie cinétique des noyaux.

$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Delta_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: est l'opérateur de l'énergie potentiel d'interaction électron -électron

$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{kl} = \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_k - \vec{r}_l|}$ est l'opérateur de l'énergie potentielle d'interaction noyaux-noyaux .

$\hat{V}_{Ne} = \sum_{i,k} U_{ik} = -\sum_{i,k} \frac{e^2 Z_k}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_k|}$ l'opérateur de l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

e : la charge de l'électron

m : masse de l'électron

M : masse du noyau

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

R_k, R_l : définissent les positions des noyau (k) et (l), respectivement

Z_k, Z_l : sont les nombres atomique des noyau (k) et (l), respectivement

La résolution d'une telle équation pour un tel système commence à devenir impossible dès que le nombre de particules (noyaux électrons) dépasse trois (quelques hydrogénoïdes) et par conséquent des approximations sont bien nécessaires quand le nombre de particules est plus important.

II.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation [3] est basée sur le rapport de masses entre le noyau et l'électron. La masse du noyau est bien supérieure à la masse de l'électron. Donc, le mouvement du noyau est plus lent.

Dans ce cas, on peut considérer que l'énergie cinétique des noyaux est nulle et l'énergie potentielle due à la répulsion noyau-noyau n'est qu'une constante [4]. Ainsi, l'hamiltonien complet donné dans l'équation (II-2) se réduit à ce qu'on appelle l'Hamiltonien électronique :

$$\hat{H}_e = T_e + V_{ee} + V_{Ne} \quad (\text{II-3})$$

$$H_e \psi = E_e \psi \quad (\text{II-4})$$

Du moment que le mouvement des noyaux est devenu indépendant de celui des électrons, la fonction d'onde globale du système s'écrit comme un produit des fonctions d'ondes électronique $\psi_{\text{el}}^{\vec{r}_i}(\vec{r}_i)$ et celle des noyaux $\Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_i)$ Cette dernière étant indépendante des position \vec{r}_i des électrons d'où l'emploi de $\psi_{\text{el}}^{\vec{r}_i}(\vec{r}_i)$ dans l'équation (2.4). L'énergie totale E_{tot} du système est donnée par :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{el}} + E_{\text{nuc}} \text{ tel que } E_{\text{nuc}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II-5})$$

II.1.3. Approximation de Hartree (Approximation des électrons indépendants)

Dans cette approximation on considère que les électrons sont indépendants, sans corrélations et sans spin. Chaque électron se déplace dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système et il est traité individuellement [4]

Ainsi, l'équation de Schrödinger à "n" électrons se ramène à "n" équations de Schrödinger à un seul électron :

$$\hat{H}_{\text{eff}}^{(i)} \psi(\vec{r}_i) = E \psi(\vec{r}_i) \quad (\text{II-6})$$

Tel que

$$\hat{H}_{\text{eff}}^{(i)} = \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}_i, \vec{R}) + \hat{V}_{\text{H}}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (\text{II-7})$$

Où $\hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}_i, \vec{R})$ représente l'interaction attractive entre l'électron de coordonnée \vec{r}_i et les noyaux de coordonnées \vec{R} .

$\hat{V}_{\text{H}}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$: est le potentiel d'Hartree issu de l'interaction coulombienne répulsive entre un électron de coordonnée \vec{r}_i plongé dans le champ moyen des autres électrons de coordonnées \vec{r}_j et il est donné par :

$$\hat{V}_{\text{H}}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_j^n \int d\vec{r}_j \frac{\psi_j}{|\vec{r}_i, \vec{r}_j|} (\vec{r}_j^2) \quad (\text{II-8})$$

La fonction d'onde électronique employée avec cet Hamiltonien est constituée d'un produit mono-électronique, tel que :

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-9})$$

L'énergie totale E se compose de deux parties :

1. La première partie $E^{(1)}$ est due au mouvement d'une seule particule en interaction avec les noyaux du système :

$$E_{ii} = \int \Psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}, \vec{R}) \right) \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II-10})$$

2. La deuxième partie $E^{(2)}$ de l'énergie totale inclut la contribution de deux électrons i et j (c'est l'énergie de Hartree) :

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n J_{ij} \quad (\text{II-11})$$

J_{ij} : est appelée l'intégrale de Coulomb.

L'hamiltonien de départ n'est qu'une approximation de champ moyen et les électrons ne sont pas traités comme des fermions, c.à.d. ils sont considérés sans spin, par conséquent les solutions ne sont pas antisymétriques et ne vérifient pas le principe de Pauli, d'où l'approximation de Hartree-Fock.

II.2. Approximation de Hartree-Fock

II.2. 1. Déterminant de Slater

C'est un déterminant introduit par Slater [4] pour remédier au problème de l'antisymétrie de la fonction d'onde (la fonction d'onde change de signe si on intervertit les électrons i et j) et donc satisfaire le principe d'exclusion de Pauli. La nouvelle interaction électron-électron résultant de l'anti-symétrisation est appelée interaction d'échange. Ce déterminant est appelé déterminant de Slater et s'écrit comme suit :

$$\Psi_{\text{HF}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_n) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \ddots & \Psi_2(\vec{r}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_n(\vec{r}_1) & \Psi_n(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II-12})$$

Où $1/\sqrt{n!}$ est un facteur de normalisation.

Fock [5] a employé le déterminant de Slater dans sa méthode, méthode de Hartree-Fock (HF), et qui stipule que pour chercher les fonctions d'ondes spin-orbitales mono-électroniques $\Psi_i(\vec{r})$, (orthonormées) minimisant l'énergie, on résout l'équation de Schrödinger en insérant $\Psi_{\text{HF}}(\vec{r})$ sous la forme du déterminant de Slater avec un hamiltonien \hat{H} comportant quatre termes d'énergie ; ainsi nous aurons :

$$\left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_X(\vec{r}) \right) \Psi_{\text{HF}}(\vec{r}) = E \Psi_{\text{HF}}(\vec{r}) \quad (\text{II-13})$$

Où $\hat{V}_X(\vec{r})$ est le potentiel d'échange exprimé par :

$$\hat{V}_X(\vec{r}) = \sum_{j=1}^n \int \frac{\Psi_j^*(\vec{r}_i) \Psi_j(\vec{r}_j) \Psi_j(\vec{r}_i) \Psi_j^*(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j \quad (\text{II-14})$$

Donc l'énergie totale est donnée par la forme suivante [6]

$$E_{\text{HF}} = \langle \Psi_{\text{HF}} | \hat{H} | \Psi_{\text{HF}} \rangle = \sum_{i=1}^n \epsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{II-15})$$

$$\epsilon_i = \int \Psi_i^*(\vec{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r}$$

où K_{ij} est appelée l'intégrale d'échange, avec :

$$K_{ij} = \iint \frac{\Psi_i^*(\vec{r}_i) \Psi_j^*(\vec{r}_j) \Psi_j(\vec{r}_i) \Psi_i(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (\text{II-16})$$

Dans la méthode de Hartree-Fock, chaque orbitale est soumise à un champ moyen électrostatique, et l'opérateur d'échange traduit la modification de l'énergie due au principe d'exclusion de Pauli.

En examinant attentivement l'Hamiltonien de Hartree-Fock, on peut clairement constater que le potentiel due à la corrélation des électrons n'est pas pris en compte. Même pour des systèmes simples (atomes ou molécules simples), ce terme ne peut être négligé alors qu'en est-il pour les cristaux ayant un très grand nombre de particules. Par conséquent l'énergie calculée par Hartree Fock est surestimée et donc d'autres approches demeurent encore nécessaires. Parmi lesquelles, on peut citer la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

En plus des améliorations notables que la DFT a apportées sur l'Hamiltonien quantique (échange-corrélation), la DFT a transformé de façon fondamentale l'outil de description du problème à N corps. En effet, Dans la méthode Hartree-Fock, l'étude du système est faite en utilisant la fonction d'onde. Or dans cette nouvelle méthode, au lieu de la fonction d'onde, on utilise la notion de densité électronique qui est spécialement dédié à l'étude d'un grand nombre de particules. Nous donnons dans ce qui suit, une brève définition de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, puis nous entamons les fondements de la théorie de la DFT.

II.3.1. Densité électronique

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est une fonction positive qui dépend seulement des trois coordonnées (x,y,z) de l'espace. Elle représente la probabilité de présence d'un électron dans un volume unitaire $d\vec{r}$ centré sur la position \vec{r} , et elle est exprimé par [7].

$$\rho(\vec{r}) = n \int \dots \int d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_n |\langle \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n | \rangle|^2 \quad (\text{II-17})$$

Cette quantité s'annule à l'infini et vaut n (nombre total d'électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\begin{cases} \rho(\vec{r}) \rightarrow \infty = 0 \\ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = n \end{cases}$$

II.3.2. Approche de Thomas-Fermi

Historiquement, l'idée d'exprimer l'énergie en fonction de la densité électronique remonte à Thomas [8] et Fermi [9]. Dans leur modèle, ils utilisent des expressions classiques pour l'énergie cinétique, le potentiel attractif nucléaire-électronique et le potentiel répulsif électron-électron pour établir l'expression de l'énergie suivante [10] :

$$E_{TF}(\rho(\vec{r})) = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{10} \int \rho(\vec{r})^{5/3} d\vec{r} - Z \frac{\int \rho(\vec{r}) d\vec{r}}{r} + \frac{1}{2} \frac{\iint \frac{\rho(\vec{r}_i)\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j}{r_{ij}} \quad (\text{II-18})$$

Dans cette formule, on remarque que l'énergie est en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ qui elle-même est **une fonction** de la coordonnée \vec{r} , d'où la notion de fonctionnelle de la densité. En 1964, Hohenberg et Kohn [11] ont repris cette idée pour formuler la théorie de la DFT et ils ont établi leurs deux théorèmes fondamentaux pour décrire tout système de n particules en interaction.

II.3.3. Théorèmes d'Hohenberg-Kohn

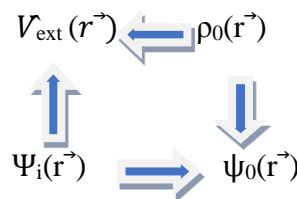
Les deux théorèmes Hohenberg et Kohn (HK) sont applicables pour tout système de n particules en interaction dans un potentiel externe $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$.

II.3.3.1. Premier théorème

Le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$, qui correspond au potentiel d'interaction nucléaire-électron en l'absence de champ électromagnétique, et à une constante additive près, est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

Le schéma ci-dessous montre l'utilité de ce premier théorème. Les flèches simples indiquent que si nous connaissons le potentiel externe [11], on peut résoudre l'équation de Schrödinger et déterminer les différents états électroniques (c'est-à-dire les fonctions d'ondes) ainsi que l'état fondamental et la densité électronique associée $\rho_0(\vec{r})$.

Le premier théorème (HK), représenté par la flèche double, permet de compléter ce cycle. Cela signifie que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental.



II.3.3.2. Deuxième théorème

Il existe une fonctionnelle universelle $FH[\rho(\vec{r})]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ valide pour tout potentiel externe $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$. Pour chaque $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité (\vec{r}) qui lui est associée correspond à la densité « exacte » ($\rho_0(\vec{r})$) de l'état fondamental.

La densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$ peut être déterminée à partir de la fonctionnelle d'énergie totale de l'état fondamental $E[\rho_0(\vec{r})]$ en utilisant la méthode variationnelle [12]. En séparant la

composante d'énergie potentielle externe, la fonctionnelle d'énergie totale $E[\rho]$ peut s'écrire alors :

$$E[\rho] = F_{\text{HK}}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r}$$

Avec :

$$F_{\text{HK}}[\rho] = \langle \psi[\rho] | \hat{T} + \hat{v} | \psi[\rho] \rangle = E_{\text{cin}}[\rho] + E_{\text{nn}}[\rho] \quad (\text{II-19})$$

La fonctionnelle d'Hohenberg-Kohn $F_{\text{HK}}[\rho]$ est indépendante de l'opérateur d'énergie potentielle externe, et ne dépend que des opérateurs énergies cinétiques des électrons \hat{T} et d'interaction électron-électron \hat{V} . Cette fonctionnelle $F_{\text{HK}}[\rho]$ est donc universelle et elle est la même pour n'importe quel système à plusieurs électrons, mais elle ne possède pas une formule explicite. Par conséquent, les $E_{\text{cin}}[\rho]$ et $E_{\text{nn}}[\rho]$ sont inconnues. Kohn et Sham ont proposé une approche pour les déterminer, c'est ce que nous développons dans le paragraphe suivant.

II.4. Approche de Kohn-Sham

Kohn et Sham (KS) [49] ont proposé en 1965 une approche qui consiste à remplacer ce système d'électrons corrélés, impossible à résoudre analytiquement, par un système fictif d'électrons indépendants (de même densité électronique) évoluant dans un potentiel externe effectif (Figure II.1).

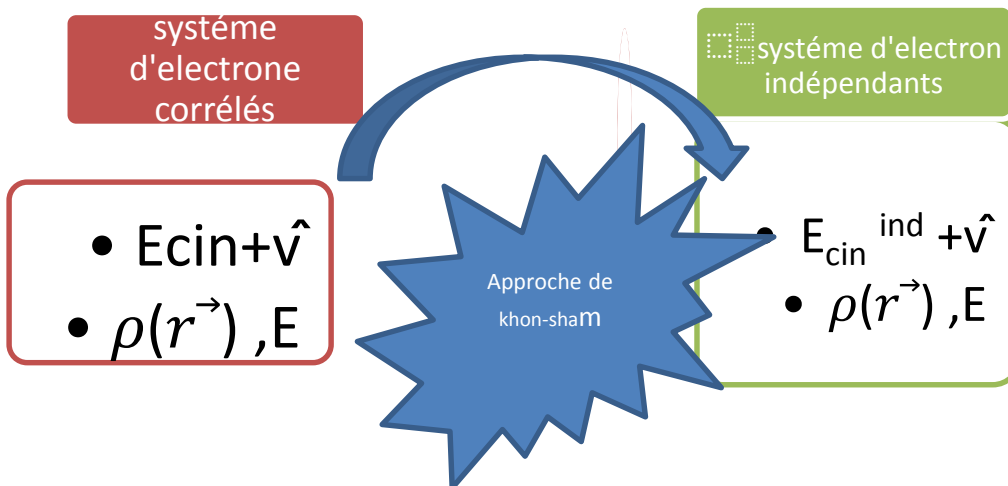


Figure II.1 : modélisation d'un Système d'électrons corrélés par un système d'électrons indépendants

E_{cin}^{ind} est la fonctionnelle de l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons indépendants. Son expression est :

$$E_{cin}^{ind} [\Psi_i(\vec{r}^{\rightarrow})] = -\frac{1}{2} \sum \Psi_i^*(\vec{r}^{\rightarrow}) \vec{\nabla}_i^2 \Psi_i(\vec{r}^{\rightarrow}) \quad (\text{II-20})$$

Ainsi $F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{cin}^{ind} [\Psi_i(\vec{r}^{\rightarrow})] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho(\vec{r})]$

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_c[\rho(\vec{r})] + E_x[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-21})$$

Où $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation (exchange correlation, EXC)

La fonctionnelle d'énergie totale s'écrit alors :

$$E[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Psi_i^*(\vec{r}) \vec{\nabla}_i^2 \Psi_i(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_i)\rho(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j + \int \rho(\vec{r}) \hat{v}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II-22})$$

Le deuxième terme de l'expression (2.28) correspond au potentiel d'Hartree ($E_H[(\vec{r}^{\rightarrow})]$) définissant l'interaction entre l'électron \vec{r}_i et la densité moyenne du champ électronique en \vec{r}_j (le facteur de correction 1/2 pour éviter le double comptage). Le potentiel d'échange-corrélation qui est donné par $\hat{v}_{xc}[\rho(\vec{r}^{\rightarrow})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r}^{\rightarrow})]}{\delta \rho(\vec{r}^{\rightarrow})}$ dépend de la densité électronique qui est calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants et qui elles-mêmes dépendent du potentiel calculé à partir de la densité. Cette approche conduit donc à ce qu'on appelle Self-Consistent Field, SCF (ou méthode du champ auto-cohérent). C'est-à-dire, qu'à partir d'une certaine valeur arbitraire de départ $\rho_0(\vec{r}^{\rightarrow})$, on calcule en boucle les valeurs de densité, potentiel et fonctions d'ondes au point où ces différentes valeurs cessent de changer ou presque.

II.4.1. Equations de Kohn-Sham

Pour déterminer l'état fondamental du système, on résout un système d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham pour un système à n électrons indépendants, plongés dans un potentiel effectif \hat{v}_{eff} , :

$$\hat{H}_{ks} \Psi_i(\vec{r}^{\rightarrow}) = E_i \Psi_i(\vec{r}^{\rightarrow}) \quad (\text{II-23})$$

\hat{H}_{ks} est l'Hamiltonien de Kohn-Sham qui est de la forme suivante :

$$\hat{H}_{ks} = -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{v}_{ext}(\vec{r}) + \hat{v}_H \rho(\vec{r}) + \hat{v}_{xc}(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{v}_{eff}(\vec{r})$$

$$\text{Où :} \quad \hat{v}_{eff}(\vec{r}) = \hat{v}_{ext}(\vec{r}) + \hat{v}_H \rho(\vec{r}) + \hat{v}_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{II-24})$$

$\hat{v}_{\text{eff}}(\vec{r})$ est un potentiel effectif

L'équation de Kohn-Sham devient ainsi :

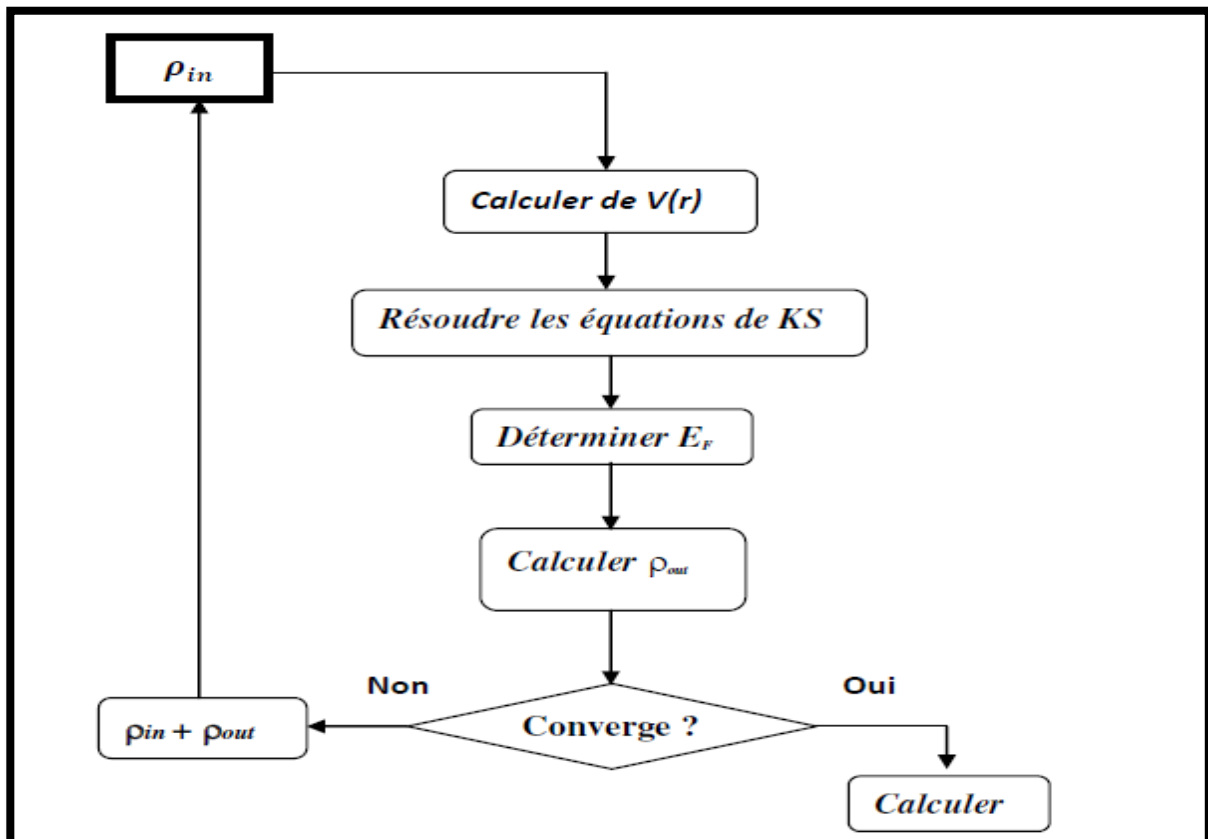
$$\left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + \hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r}) + \hat{v}_H \rho(\vec{r}) + \hat{v}_{\text{XC}}(\vec{r})\right) \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-25})$$

II.4.2. Résolution des équations de Kohn-Sham

La méthode du champ auto-cohérent utilisée pour résoudre ce système consiste à introduire une certaine densité de départ ρ_0 pour construire un hamiltonien \hat{H}_{KS} . Une première résolution de l'équation aux valeurs propres est effectuée avec une fonction d'onde $\Psi_1(\vec{r})$ et on obtient, donc, une densité ρ_1 . Généralement ρ_1 est différent de ρ_0 . On refait alors la même procédure avec ρ_1 au lieu de ρ_0 , ce qui donnera un ρ_2 , etc[13]. A la fin de chaque cycle, on réalise le test de convergence si $\rho_n = \rho_{n-1}$, au quel cas la procédure est arrêtée. L'organigramme de la Figure II.2 illustre cette procédure.

Figure II.2 : schéma itératif de la procédure auto cohérente destiné à résoudre les équations de

Kohn-Sham.



Durant cette démarche, on remarque que l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc} [\rho(\vec{r})]$ est inconnue et donc en réalité on ne peut pas calculer H_{KS} . Plusieurs approximations sont alors proposées pour exprimer cette inconnue, parmi lesquelles on peut citer l'Approximation de la Densité Locale (LDA) et celle du Gradient Généralisé (GGA),

II.4.3. Approximation de la Densité Locale (LDA)

La LDA (Local Density Approximation) a été proposée pour la première fois par Kohn et Sham (1965). Elle consiste à supposer que le système se comporte localement comme un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$ (Figure 2.3) et ainsi supposer que le potentiel d'échange-corrélation est une fonctionnelle de la densité électronique locale [13].



Figure II.3 : schéma représentatif de l'approximation LDA. La distribution de la densité électronique réelle (à gauche) est approximée en plusieurs locaux de densité électronique uniforme (à droite).

D'après cette définition, on peut exprimer l'énergie d'échange et corrélation $E_{XC}^{LDA} [\rho (\vec{r})]$ comme suit :

$$E_{XC}^{LDA} [\rho (\vec{r})] = \int \rho (\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{hom} \rho \, d\vec{r} \quad (\text{II-26})$$

$\varepsilon_{XC}^{hom} (\rho)$ est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(\vec{r})$. Elle peut, généralement, être séparée en une énergie d'échange $\varepsilon_X^{hom} (\rho)$ et en énergie de corrélation $\varepsilon_C^{hom} (\rho)$, tel que :

$$\varepsilon_{XC}^{hom} (\rho) = \varepsilon_X^{hom} (\rho) + \varepsilon_C^{hom} (\rho) \quad (\text{II-27})$$

$\varepsilon_X^{hom} (\rho)$ représente l'énergie d'échange d'un électron dans un gaz d'électrons uniforme, elle est calculée par la formule [14] :

$$\varepsilon_X^{hom} (\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II-28})$$

Pour les systèmes à spin polarisé ; il s'agit alors de l'approximation de la densité Local à Spin polarisé (Local Spin polarized Density Approximation, LSDA) [15]. Dans ce cas, l'énergie d'échange-corrélation est donnée par :

$$E_{XC}^{LDA} [\rho \uparrow (\vec{r}), \rho \downarrow (\vec{r})] = \int (\rho \uparrow (\vec{r}), \rho \downarrow (\vec{r})) \varepsilon_{XC}^{hom} \rho d\vec{r} \quad (\text{II-29})$$

La LDA donne de bons résultats surtout dans le cas de systèmes covalents et les métaux simples pour lesquels la densité électronique varie lentement. Les propriétés fondamentales prédites par la LDA, notamment l'énergie totale du système étudié, s'accordent alors assez bien aux résultats expérimentaux [56]. En revanche, la LDA sous-estime les paramètres de maille, l'énergie de gap et les moments orbitaux de spin. C'est pourquoi d'autres formulations de l'énergie d'échange-corrélation doivent être considérées, c'est le cas de l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA).

II.4.4. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Contrairement à la LDA, l'approximation GGA tient en compte de l'inhomogénéité de la densité électronique par l'intermédiaire de densité d'électrons et son gradient (c'est-à-dire sa variation). Ainsi, la fonctionnelle d'échange-corrélation s'exprime sous sa première forme [13] :

$$E_{XC}^{hom} [\rho \uparrow (\vec{r}), \rho \downarrow (\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{hom} [\rho \uparrow (\vec{r}), \rho \downarrow (\vec{r}), \vec{\nabla} \rho \uparrow (\vec{r}), \vec{\nabla} \rho \downarrow (\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II-30})$$

Puis sous sa forme générale:

$$E_{XC}^{hom} [\rho \uparrow (\vec{r}), \rho \downarrow (\vec{r}), s(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{hom} (\rho(\vec{r})) F_{XC}^{GGA} [rs, \vec{\xi}(\vec{r}), s(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II-31})$$

Tel que :

$F_{XC}^{GGA} [rs, \vec{\xi}(\vec{r}), s(\vec{r})]$: est le facteur d'amélioration de LDA

$\vec{\xi}(\vec{r}) = \frac{\rho \uparrow (\vec{r}) - \rho \downarrow (\vec{r})}{\rho(\vec{r})}$: la densité de magnétisation (relatif à la polarisation de spin)

$s(\vec{r}) = \frac{|\vec{\nabla} \rho(\vec{r})|}{2(3\pi^2)^{1/3} \rho^{4/3}}$: le gradient de densité

Sous une forme, Perdew-Burke-Ernzerhof [16] ont présente une version améliorée de la GGA, sans éléments empiriques et qui caractérise la densité électronique locale et ses gradients du premier et du second ordre, inclus dans son facteur d'amélioration. Dans ce cas, ils ont proposé un facteur d'amélioration correspondant à l'énergie d'échange donné par :

$$F(s)=1+k\frac{k}{1-\mu s^2/k} \quad (\text{II-32})$$

On note que l'avantage de ces dernières formules de fonctionnelle c'est qu'elle permet de retrouver de façon correcte les cas limites de la physique (gaz d'électrons uniforme par exemple).

II.5.conclusion

L'approche DFT développée par Hohenberg et Kohn permet, par l'intermédiaire de la méthode de Kohn-Sham, de transformer un gaz électronique réel en interaction en un gaz électronique fictif sans interaction. La justification physique de cette démarche réside dans l'introduction d'un potentiel d'échange-corrélation $VXC(r)$ subi par le gaz électronique fictif qui permet de compenser les effets purement quantiques d'échange et de corrélation qui ne sont pas pris en compte par les fonctions d'onde mono-électroniques)contrairement à la fonction d'onde multiélectroniques $\{(r_j)\}$.

Références *bibliographiques du chapitre II*

- [1] Schrödinger E, Quantisierung, Ann. D. Physik 79 (1926) 361-376.
- [2] Born M, Oppenheimer J R, Ann. d. Physik. 84 (1927) 457-484.
- [3] Wolfram Koch, Max C. Holthausen, “A Chemist’s Guide to Density Functional Theory”. Second Edition, (2001), ISBNs: 3-527-30372-3.
- [4] Hartree D R, Proc. Camb. Phil. Soc 24 (1928) 89-110.
- [5] Michel Guymont, “Structure de la matière : Atomes, liaisons chimiques et cristallographie”, (2003), ISBN : 978-2-7011-3631-8.
- [6] Takao Tsuneda, “Density Functional Theory in Quantum Chemistry”, First Edition, (2014), ISBN: 978-4-431-54824-9.
- [7] Fock V, Z. Phys. 61 (1930) 126-148.
- [8] Robert G. Parr, Yang Weitao, “Density-functional theory of atoms and molecules”, (1989), ISBN: 0-19-504279-4.
- [9] Thomas L H, Proc. Cambridge, Philos. Soc. 23 (1927) 542.
- [10] Fermi E, Z. Phys. 48 (1928) 73.
- [11] Hohenberg P and Kohn W, Phys. Rev. 136 (1964) 864-871.
- [12] Viraht Sahni, “Quantal Density Functional Theory”, First Edition, (2004), ISBN: 978-3-642-07419-6.
- [13] Kohn W and Sham L J Phys. Rev. A 140 (1965) 1133–1137.16 b28.
- [14] Cottenier S, “Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction” (K.U. Leuven, Belgium, (2002)), ISBN: 90-807215-1-4.
- [15] Politzer. P, Jorge M. Seminario, “Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry”, (1995), ISBN: 0-444-82171-6.
- [16] Dirac P A M, Proc. Cambridge Phil. Soc. 26 (1930) 376.

Chapitre III

Résultats et Discussion

III.1.Introduction :

Dans ce chapitre, nous discutons et présentons les résultats de nos calculs telles que les propriétés structurales, électroniques et élastiques des composés CdY_2X_4 ($X=S, Se$) dans le cadre de la DFT (Density Functional Theory). Les calculs ont été réalisés par le code CRYSTAL09 [1] basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et Hartre-Fock dans les approximations LDA, GGA.

III.2. Le code CRYSTAL

Plusieurs logiciels de calcul de structure électronique périodique sont actuellement disponibles et largement distribués tant dans le domaine de la recherche que de l'industrie, en particulier, CRYSTAL, CASTEP, SIESTA et VASP.

Le Crystal est un programme de chimie quantique, conçu principalement pour les calculs des Propriétés physiques et chimiques des cristaux (3 dimensions), les slabs (2 dimensions) et les polymères (1 dimension) à l'aide de symétrie de translation, mais il peut également être utilisé pour des molécules simples. Le programme a été développé conjointement par le groupe de chimie théorique à l'Université de Turin et le Groupe de la science des matériaux par modélisation au Laboratoire de Daresbury près de Warrington, dans le Cheshire, en Angleterre. La première version du code a été publiée en 1988, puis 6 versions actualisées se sont succédées CRYSTAL 92, 95, 98, CRYSTAL 03, 06, 09, 14. Nous avons utilisé la version CRYSTAL09, qui a été installée sur les stations de calcul du laboratoire de sciences fondamentales.

Le code CRYSTAL permet de calculer l'énergie de l'état électronique fondamental, le gradient de l'énergie, la fonction d'onde électronique, la structure électronique des systèmes périodiques, les propriétés élastiques, piézoélectricité par les approches Hartre-Fock ou DFT avec la possibilité d'utiliser diverses fonctionnelles.

Le programme est construit de plusieurs modules. Parmi ces modules, le module cristal et le Module propriétés Le module cristal est utilisé pour le calcul de la convergence d'énergie, Propriétés structurales d'états (EOS), propriétés élastiques ainsi que les propriétés vibrationnelles

Le module « Propriétés » permet de déterminer la structure de bande, le DOSS, la densité de Charge.

Les avantages principaux du code de cristal09 sont :

- l'exploitation en profondeur et optimisé de la symétrie et cela à tous les niveaux de Calcul.
- une réduction significative du coût de calcul pour les structures périodiques.

III.3. Les détails de calcul et les paramètres d'entrée

Dans notre travail, nous avons étudié les propriétés physiques du composé CdY_2X_4 ($X=S, Se$) en utilisant les quatre approximations LDA, GGA (corrélation).

Ces approximations de premiers principes basés sur la théorie de fonctionnelle de la Densité (DFT) sont implémentées dans le code CRYSTAL.

Les données nécessaires pour effectuer un calcul de structure sont:

- ✓ La géométrie cristalline définie par:

Le nombre atomique Z de chaque élément dans le matériau.

Le système cristallin du réseau de bravais, (groupe d'espace).

Les paramètres de maille ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$).

Les positions des atomes dans la maille conventionnelles.

- ✓ Les fonctions de base atomiques.
- ✓ La précision de l'énergie (le critère de convergence de l'énergie totale).
- ✓ Le choix de la méthode de calcul (DFT, UHF, RHF).
- ✓ les K point (grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin).

Le choix de la méthode de calcul (DFT, UHF, RHF). Les paramètres d'entrée pour les composés CdY_2X_4 ($X=S, Se$) sont regroupés dans le tableau III.1.

CRYSTAL INPUT		La description	
	CdY ₂ S ₄ Crystal	CdY ₂ Se ₄ Crystal	Titre
1-Donnée Géométriques	0 0 0	0 0 0	Le cristal en 3D
	227	227	Group d'espace
	11.198 [2]	11.66 [3]	Paramétre de maile
	3	3	Nombre d'atomes
	48 :0.3750 ,0.375 ,0.375 39 :0 ,0,0 16:0.2378 ,0.2378 ,0.2378	48 :0.3751, 0.1250, 0.1250 39 :0, 0, 0 34:0.2385, 0.2385 ,0.2385	Numéro atomique et les positions des atomes
END	END	La fin de la partie de la géométrie	
2-Base set	Cd : dou_1998.	Cd : dou_1998.	Pour cd
	Y : buljan_1999	Y : buljan_1999	Pour y Pour s
	S, Se: 86-311G*_linchanot_2006	S, Se: 86-311G*_linchanot_2006	
3-Méthode HF et DFT	Partie optionnelle (HF ,DFT)		LDA /GGAA
4-SCF	SHRINK(KPT)		Le nombre de kpt dans la zone de Brillouin (à chaque fois modifié) La fin de scf
	8 8		
	Maxcycle		
	END		

III.4.Choix des fonctions de base

Les fonctions atomiques sont choisies à partir de la librairie de fonctions de base de CRYSTAL 09[1].

Deux différentes fonctions de base, appelées BASE1 et BASE 2 (Voir l'annexe), sont utilisées dans ce travail.

✓ Les fonctions atomiques de CdY₂S₄ et CdY₂Se₄sont :

Cd : dou_1998.

Y : buljan_1999 .

S, Se: 86-311G*_linchanot_2006.

III.5. Propriétés structurales du composé CdY₂S₄ et CdY₂Se₄

La structure cristalline de composé est représentée dans la figure suivante (figure III.1)

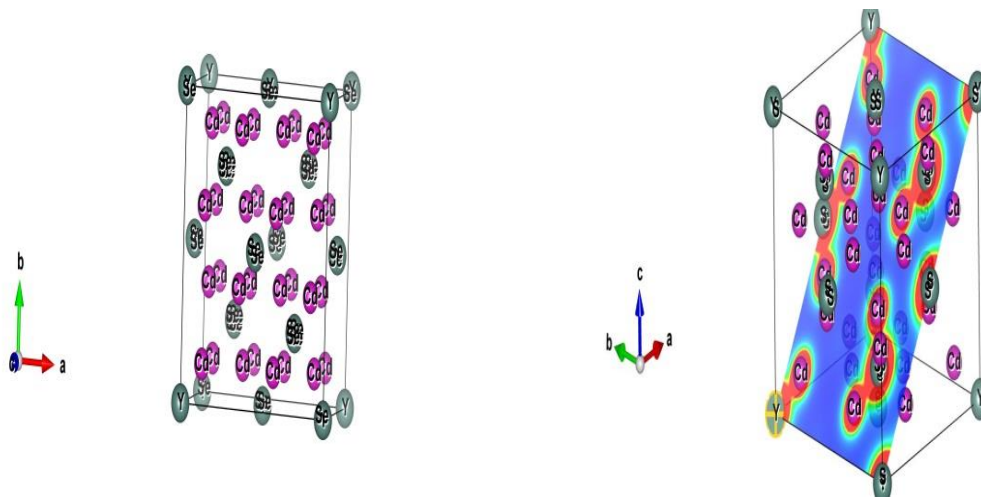


Fig. III.1 : la structure cristalline des composés CdY_2S_4 et CdY_2Se_4 .

Avant de calculer les propriétés électroniques, élastiques, on calcule les propriétés Structurales du matériau.

III.5.1. Echantillonnage de la zone de Brillouin

Le théorème de Bloch implique théoriquement la prise en compte d'une infinité de Points k dans la première zone de Brillouin. Concrètement, il est impossible de travailler Dans ces conditions, on utilise alors un nombre fini de points k choisis de manière Judicieuse dans l'espace réciproque c'est le pavage de la zone de Brillouin. L'ensemble des points spéciaux» choisi pour échantillonner correctement la zone de Brillouin sont obtenus par la méthode de Monk horst-Pack [4]

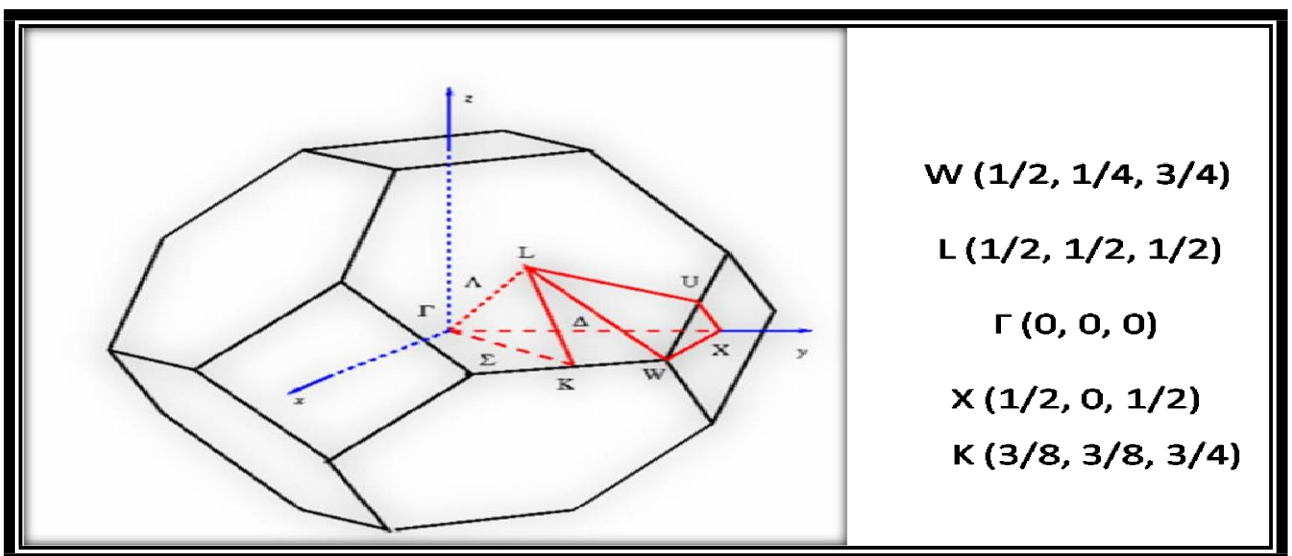


Figure (III.2): Première zone de Brillouin d'un réseau cfc selon les points de haute symétrie indiquée

III.5.2.convergence de E et NK-point

Dans le pratique, il faut toujours tester la convergence des résultats par rapport à l'énergie, et par rapport à la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin (appelée K points) et par rapport au nombre de cycle SCF (Self consistent.).Donc, Il faut obtenir une bonne valeur de l'énergie, un nombre de points k suffisant et un nombre de cycle inférieur à 20 cycles pour assurer la convergence de l'énergie totale du système avec plus précision. Dans cette étude, on a choisi le critère de convergence de l'énergie totale autour de 10^{-7} eV .Les résultats de convergence sont dans les tableaux III.2

Tableau III.2: Les valeurs de convergence de CdY₂S₄.

	NK point	Cycle	E _{tot} (Au)	De	P _X
LDA	9 9 9	12	-2.732978842022E+04	1.25E-08	5.16E-05
GGA	9 9 9	15	-2.738498033186E+04	-4.41E-09	2.85E-05

Tableau III.3: Les valeurs de convergence de CdY₂Se₄ .

	NK point	Cycle	E _{tot} (Au)	dE	P _X
LDA	8 8 8	12	-4.332442127178E+04	-4.51E-08	1.53E-04
GGA	8 8 8	15	-4.342542458446E+04	3.43E-08	1.23E-05

III.5.3. Optimisation des fonctions de base

Généralement, la fonction de base, choisies a partie de la librairie de crystal09, sont Destinées aux calculs de la propriété physique des molécules Pour que ses fonctions atomiques soient adaptées aux calculs des propriétés physiques d'un cristal,, il faut optimise ces fonctions de base.

Dans ce travail, l'optimisation des fonctions de base a été menée manuellement en changeant La valeur de exponentielle de expérimental des orbitales (α) en bor-2 et on cherche la valeur qui correspond à l'énergie minimale.

Pour les orbitales sp les valeurs numériques attribuées sont $\alpha_{sp} = -0.02 ; 0 ; 0.02$ Par ad justement de l'énergie pour ces 3 valeurs α_{sp} on trouve l'énergie minimale Correspondante. La fonction polynomial utilisée est $f(\alpha) = a\alpha^2 + b\alpha + c$ avec $\alpha_{min} = -b/2a$ Pour les orbitales de polarisation (d), le facteur exponentiel αd permet 3 valeur -0.01 ; 0 ; 0.01.

III.5.4. Optimisation de la géométrie

Par définition, un composé à l'équilibre possède l'énergie la plus basse. Une fois la base d'orbitales atomiques optimisées, le préalable à tout calcul de propriétés est la détermination de cette énergie, et donc la configuration la plus stable d'un système dans un environnement donné. L'optimisation de la géométrie est donc indispensable. La procédure de minimisation de

l'énergie se fait par la technique du gradient conjugué, implémentée dans le programme CRYSTAL [4,5].

Quatre critères de convergence sont utilisés:

- ✓ La force maximale appliquée pour déplacer chaque atome soit inférieure à $0.00045 \text{ Hartree}\text{\AA}^{-1}$ ce qui peut être assimilé à une force nulle.
- ✓ L'écart type de la force appliquée pour déplacer chaque atome soit inférieur à $0.000300 \text{ Hartree}\text{\AA}^{-1}$, ce qui peut être assimilé à une valeur nulle.
- ✓ Le déplacement maximal d'un atome entre deux itérations soit inférieur à 0.00180\AA .
- ✓ L'écart type du déplacement des atomes entre deux itérations soit inférieur à 0.00120\AA .

Pour un système donné, le processus d'optimisation est répété de façon itérative jusqu'à Satisfaction simultanément des critères d'optimisation imposés pour les coordonnées Internes et les paramètres de maille. De ce fait, l'optimisation est réalisée quand la dérivée Première de l'énergie par rapport au déplacement atomique est nulle. Tous les résultats présentés dans le tableau.

Tableau III.4 : Valeurs des paramètres optimisées du composé CdY_2S_4 et CdY_2Se_4

		Paramètre (\AA)	Les positions	Densité ρ (g/cm^3)
CdY_2S_4	LDA	a = b = c = 11.198	48 : 0.3750 , 0.375 , 0.375 39 : 0 , 0, 0 16 : 0.2378 , 0.2378 , 0.2378	5.9574
	GGA	a = b = c = 11.198	48 : 0.3750 , 0.375 , 0.375 39 : 0 , 0, 0 16 : 0.2378 , 0.2378 , 0.2378	5.4058
CdY_2Se_4	LDA	a = b = c = 11.66	48 : 0.3751, 0.1250, 0.1250 39 : 0, 0, 0 34 : 0.2385, 0.2385 , 0.2385	6.4577
	GGA	a = b = c = 11.66	48 : 0.3751, 0.1250, 0.1250 39 : 0, 0, 0 34 : 0.2385, 0.2385 , 0.2385	6.3168

II.5.5. Equations d'état

Les équations d'état (EOS) établies pour les matériaux peuvent nous fournir une certaine information sur les propriétés mécaniques, mais à des conditions vibratoires zéro.

Les exemples les plus fréquents des grandeurs extraites de l'équation d'état sont le volume à l'équilibre, le module de compressibilité B et sa dérivée B' ainsi que l'énergie de cohésion au voisinage de l'équilibre [6].

La procédure utilisée consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs Du volume du réseau.

Les résultats obtenus sont ajustés par l'équation d'état de Monaghan [6] qui est Donnée par l'expression suivante:

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

Le module de compression B est déterminé par:

$$B = V^2 \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{et} \quad B' = \frac{\partial B}{\partial P}$$

Où V_0 est le volume d'équilibre statique de la maille primitive et E_0 l'énergie totale par Maille primitive à l'état d'équilibre et qui sont donnés par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$. Les courbes donnant la variation de l'énergie en fonction du volume pour le composé CdY_2S_4 et CdY_2Se_4 sont données dans la figure III.2. et III.3

CdY2S4 :

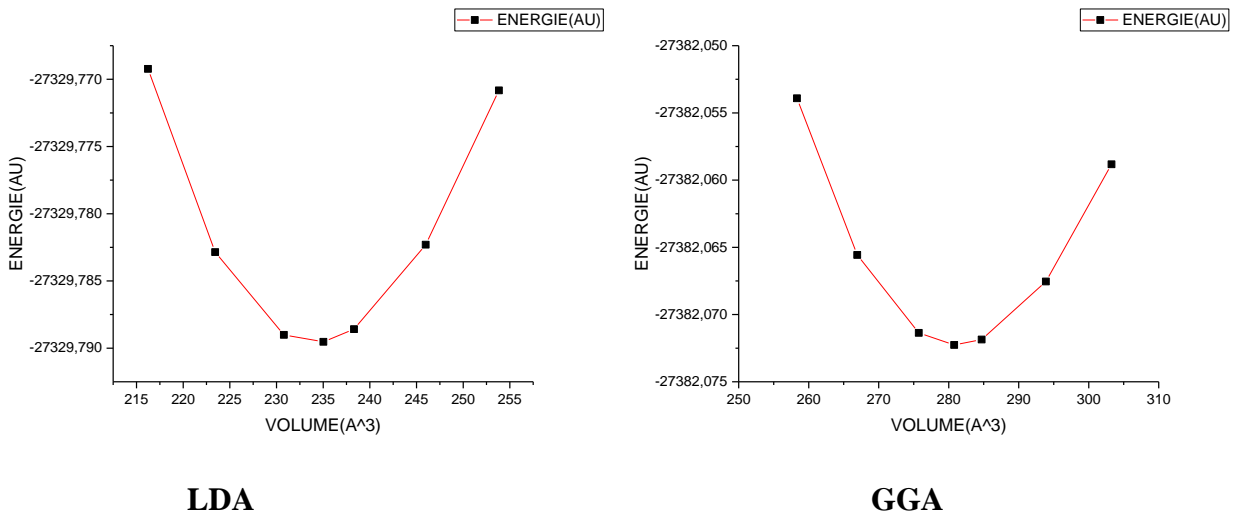


Figure III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé

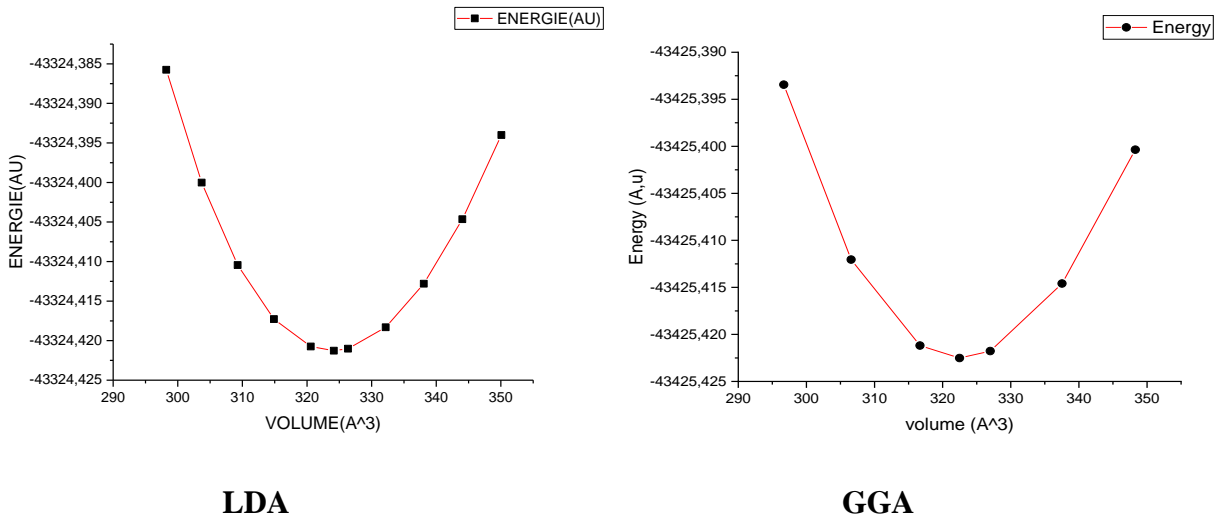


Figure III. 4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé

Les résultats numériques obtenus pour les paramètres structuraux du composé CdY_2S_4 et CdY_2Se_4 sont Présentés dans les tableaux III.5 et III.6.

Tableau III.5 : Paramètres structuraux à l'équilibre pour le composé CdY_2S_4

	VOLUME (\AA^3)	Module de rigidité B (GPa)	Dérivé du module de rigidité B'
LDA	144.161745	113.14	4.74
GGA	237.8193	109.95	5.45

Tableau III.6: Paramètres structuraux à l'équilibre pour le composé CdY_2Se_4

	VOLUME (\AA^3)	Module de rigidité B (GPa)	Dérivé du module de rigidité B'
LDA	233.9715	101.63	4.2
GGA	322.5010	106.45	4.04

Notons ici qu'il n'existe aucune mesure expérimentale ou calcul théorique sur B et B' des matériaux considérés pour les comparer avec nos résultats.

III.6. Les propriétés électroniques du composé CdY_2S_4 et CdY_2Se_4

III.6.1. Structure de bandes

Dans le but d'explorer la structure électronique et le caractère des liaisons atomiques de CdY_2S_4 , nous avons calculé, à pression nulle, leurs structures de bandes électroniques, densités d'états totales électroniques (TDOSs) et partielles (PDOSs), ainsi que les distributions de charges électroniques de valence en utilisant les deux méthodes LDA et GGA pour les deux composés.

III.6.2. Structure de bandes électroniques

Les figures III.5, III.6, représentent les structures de bandes électroniques des composés CdY_2S_4 et CdY_2Se_4 suivant les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin calculées à 0 GPa avec les paramètres de maille obtenus par les deux méthodes LDA et GGA.. Les spectres de la structure de bandes électroniques sont complétés par les diagrammes des densités d'états électroniques totales correspondantes.

Comme les spectres de structure de bandes du matériau CdY_2S_4 avec les deux approximations LDA et GGA ont la même topologie, nous avons choisi de représenter la structure de bande calculée par LDA..La même démarche est faite pour le composé CdY_2Se_4 . Les figures fig III.5 et fig.III.6la structure de bande de ces composés.

révèle la même topologie similaire pour LDA. Les spectres de structure de bandes électroniques sont entièrement indiqués.

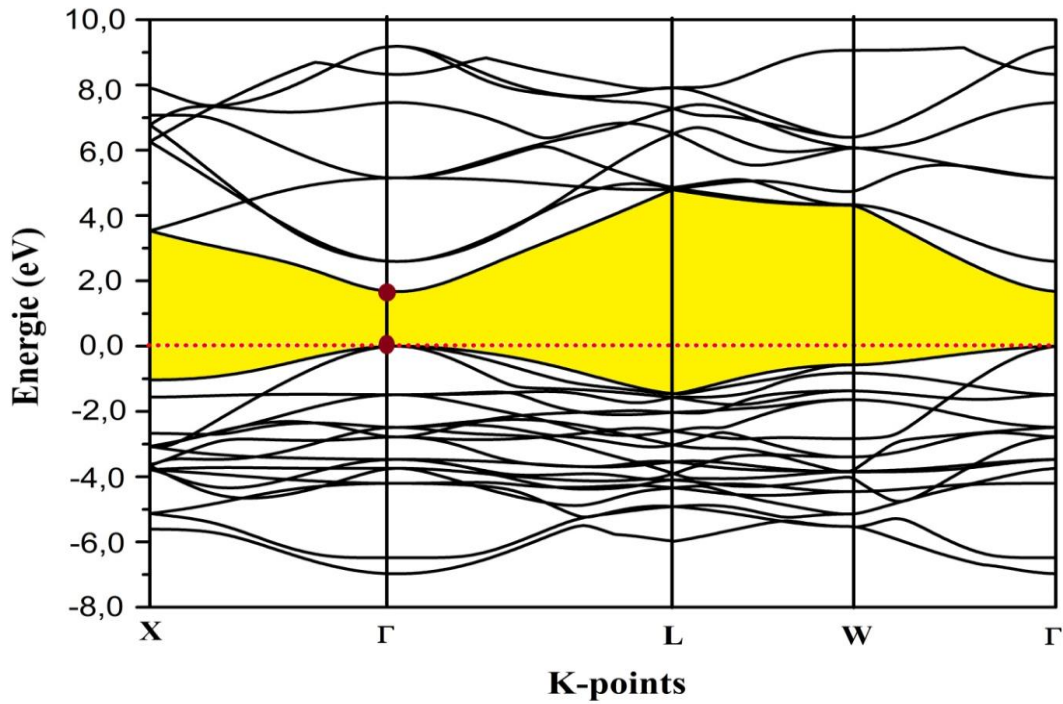


Fig.III.5: la structure de bande de CdY₂S₄ pour LDA.

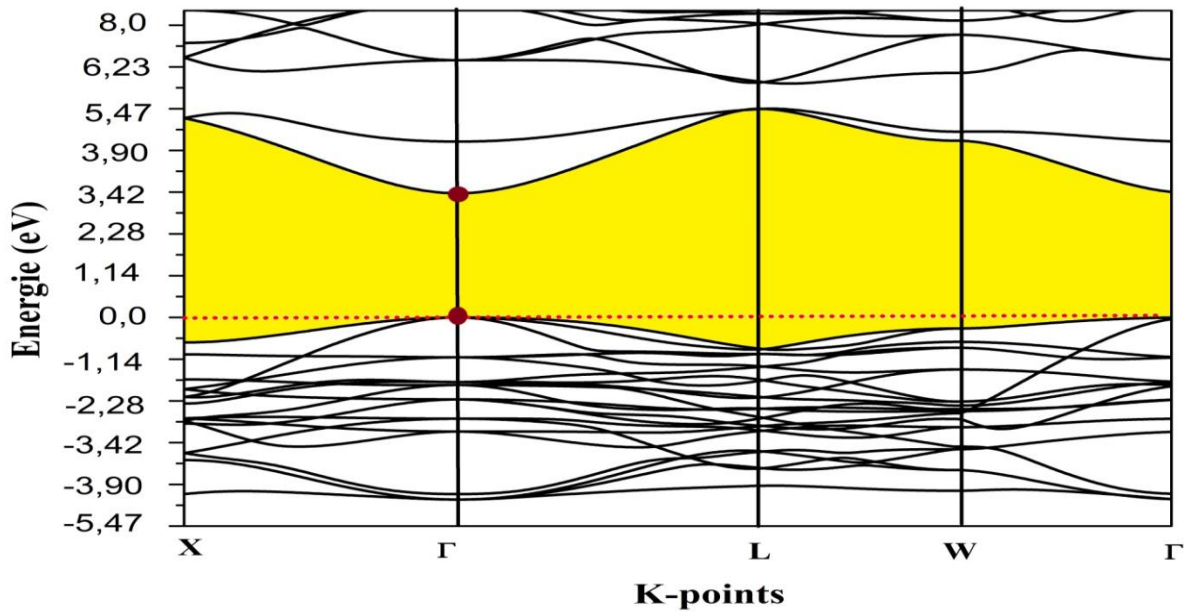


Fig.III.6 : la structure de bande de CdY₂Se₄ pour LDA.

Notons que les deux composés sont des semi-conducteurs à gap direct car le maximum de la bande de valence BV et le minimum de la bande de conduction BC se trouvent au point Γ pour les matériaux CdY₂S₄ et CdY₂Se₄.

Le tableau III-7 donne les valeurs du gap pour les deux approximations LDA et GGA. La méthode GGA sous-estime ces valeurs pour les deux composés CdY₂S₄ et CdY₂Se₄ mais elles sont proches des valeurs données par les calculs théoriques.

III.6.3. La densité d'états électronique

En Physique du solide la densité d'états électroniques, quantifie le nombre d'état quantique possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. On définit la densité d'états $N(E)$ par le fait que $N(E) dE$ est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre E et $E + dE$ par unité de volume du solide ou, plus fréquemment, par maille élémentaire du cristal étudié. Cette quantité est d'une grande utilité en physique expérimentale puisque elle est directement mesurable, contrairement à la fonction d'onde qui n'est pas mesurable ou calculable pour des structures de grosse taille. Le code de calcul utilisé, CRYSTAL 09[1], nous permet de déterminer les densités d'états totale et partielles.

Les DOS présentés dans ce travail ont été obtenus par la méthode LDA et GGA du code Crystal. En raison de leur topologie similaire nous avons présenté seulement les densités d'états totale (DOS) et partielle de CdY_2S_4 et CdY_2Se_4 en utilisant l'approximation LDA. La densité obtenue par la méthode LDA sont représentées dans les Figures (III.6, III.7 et III.8) .

✓ **Pour le composés CdY_2S_4**

Les états de valence BV sont situés juste entre $-5\text{eV} - 0\text{eV}$.Elle est composée par de p de S de d de Y et d de Cd avec une petite contribution de p de Cd la contribution dominante est p de S.

Les état de BC sont situés juste entre $(2.03, 7)\text{eV}$.Elle est composée de d de Y avec un petite contribution de p de Cd.

✓ **Pour le composés CdY_2Se_4**

Les états de valence BV sont situés juste entre $-5\text{eV} - 0\text{eV}$.Elle est composée de p de Se . une tres faible contrubution de d de Cd et de Y.

Les état de BC sont situés juste entre $3.22\text{eV} - 8\text{eV}$.Elle est composée p de Cd et d de Y la contribution est dominante de d de Y .

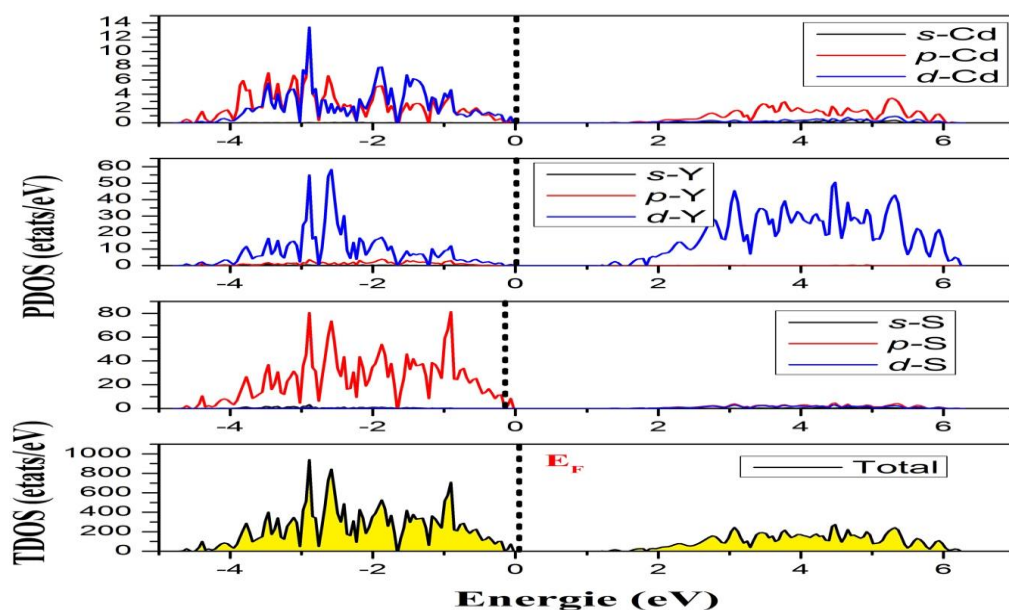


Figure III.7 : Densité d'états électroniques pour le composé CdY_2S_4 (LDA)

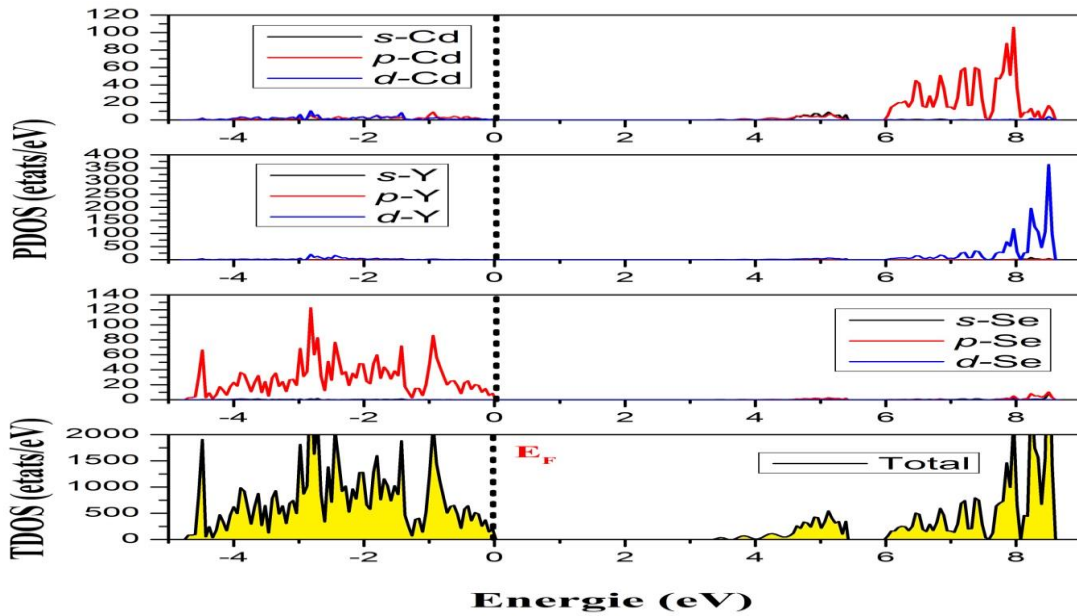


Figure III.8 : Densité d'états électroniques pour le composé CdY_2S_4 .

Tableau III-7: Largeurs de la bande interdite comparées à d'autres résultats

	Method	$E_g(\text{eV})$
CdY_2S_4	LDA	2.0358
	GGA	2.10
Résultat calculé [7]	GGA	2.18
CdY_2Se_4	LDA	3.228
	GGA	1.119
Résultat calculé [8]	GGA	1.53

III.5.4. Analyse de population de Mulliken

Pour distinguer la nature de liaison entre les atomes dans les composés CdY_2S_4 et CdY_2Se_4 , nous avons calculé la charge transférée entre les cations et les anions en se basant sur l'analyse de population de Mulliken [9]. Les résultats de calcul de charges partielles des orbitales, de la charge totale pour chaque atome et la charge transférée entre les constituants de CdY_2S_4 et CdY_2Se_4 sont rassemblés dans le tableau (III.8) et (III.9).

Tableau III.8: Résultats de l'analyse de population de Mulliken

Composés	Méth.	Atome A	Z	Charge Total	Charge effective	Atome B	Distance entre A-B(Å)	recouvrement
CdY ₂ S ₄	LDA	Cd	48	46.716	1.163	S	2.330	0.103
		Y	39	37.780	1.22	S	2.335	0.873
		S	16	17.195	-1.199	-	-	-
	GGA	Cd	48	46.97	1.03	S	2.335	0.044
		Y	39	37.823	1.177	S	2.449	-1.515
		S	34	17.604	-1.604	-	-	-
CdY ₂ Se ₄	LDA	Cd	84	46.897	1.1034	Se	2.581	0.084
		Y	39	36.940	2.059	Se	2.605	0.194
		Se	34	35.305	-1.305	-	-	-
	GGA	Cd	48	46.837	1.163	Se	2.776	0.120
		Y	39	37.780	2.059	Se	2.780	-0.013
		Se	34	34.9000	-0.900	-	-	-

Les calculs effectués, en utilisant la fonctionnelle LDA et GGA, ont montré que des charges sont transférées entre atomes. :

Pour CdY₂S₄ :

Dans le cas de l'approximation LDA, l'atome Cd et Y transfèrent, une charge égale à 1.163e et à 1.22 e, respectivement. L'atome S reçoit une charge de -1.195 de la charge totale transférée par les deux atomes Y et de l'atome de Cd .

Dans le cas de GGA l'atome Cd et Y transfèrent, une charge égale à 1.03e et à 1.117e, respectivement. L'atome S reçoit une charge de -1.604 de la charge totale transférée par les deux atomes Y et de l'atome de Cd. Les résultats des calculs suggèrent les états de valence effectives

pour CdY₂S₄ par LDA est Cd^{+1.163} Y^{+1.22} S^{-1.195}, et par GGA est Cd^{+1.03} Y^{+1.117} S^{-1.604}. et par conséquent, à partir de ces résultats, on déduit que les liaisons de ces matériaux, ne sont pas purement ioniques [10].

Pour CdY₂Se₄ :

Dans le cas de l'approximation LDA, l'atome Cd et Y transfèrent, une charge égale à 1.1034e et à 2.059e, respectivement. L'atome Se reçoit une charge de -1.305 de la charge totale transférée par les deux atomes Y et de l'atome de Cd.

Dans le cas de GGA l'atome Cd et Y transfèrent, une charge égale à 1.163 e et à 2.059 e, respectivement. L'atome Se reçoit une charge de -0.900 de la charge totale transférée par les deux atomes Y et de l'atome de Cd.

Les résultats des calculs suggèrent les états de valence effectifs pour CdY₂Se₄ par LDA

est Cd^{+1.1034} Y^{+2.059} Se^{-1.305} pour l'approximation LDA, et Cd^{+1.163} Y^{+2.059}

Se^{-0.900} pour GGA

Par conséquent et à partir de ces résultats, on déduit que les liaisons de ces matériaux, ne sont pas purement ioniques [11].

On peut remarquer que les liaisons formant le composé CdY_2S_4 est plus courte que celles qui formant le composé CdY_2Se_4

En outre, l'examen des charges de Mulliken permet en général d'analyser la nature des liaisons d'un système:

On peut remarquer que les liaisons formant le composé CdY_2Se_4 est plus courte que celles qui forment le composé CdY_2S_4 pour les deux approximations. En outre, les liaisons calculées par GGA sont grandes par rapport à celles calculées par LDA. Cette situation concerne les deux composés CdY_2Se_4 et CdY_2S_4 . On constate une liaison covalente faible entre Y et S et entre Cd et S pour le composé CdY_2S_4 . On remarque une liaison covalente entre Cd et Se et entre Y et Se pour le composé CdY_2Se_4 une liaison faible. Le **tableau III.8** montre la population de recouvrement de Mulliken pour les deux approximations. Les valeurs de la population de recouvrement sont positives pour les deux méthodes. Ce qui révèle un degré important de covalence pour les composés CdY_2S_4 et CdY_2Se_4 .

III.6. Les propriétés élastiques

III.6.1. Introduction

L'élasticité d'un corps solide est sa réponse sous forme de légères déformations, lorsqu'il est soumis à des contraintes mécaniques externes. Les contraintes sont décrites par Des tenseurs qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent.

Les propriétés élastiques des solides sont étroitement liées à plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide, telle que l'équation d'état, la chaleur spécifique, dilatation thermique, la température de Debye, point de fusion et ainsi de suite. A partir des constantes

Élastiques, on peut obtenir des informations sur les caractéristiques des liaisons entre les Plans atomiques adjacents, et sur le caractère anisotrope de la liaison et de la stabilité Structurale [12].

III.6.2. Les constantes élastiques

Les constantes élastiques et le module de compressibilité ont été calculés en employant l'algorithme ELASTCON de CRYSTAL09 [13]. Les résultats de calcul des C_{ij} (C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{66} , C_{12} , C_{13}) du composé CdY_2X_4 ($X=S, Se$) sont illustrés dans le tableau III-9.

Il est clair que les valeurs de c_{ij} calculées par les deux méthodes LDA et GGA sont différentes dans des deux composés. Les constantes c_{11} déterminent la résistance à la compression linéaire dans les directions des axes x, y et z.

La constante c_{44} représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (1 0 0) suivant la direction [010]. Les valeurs de c_{44} sont très faibles par rapport à c_{11} signifiant que CdY_2S_4 et CdY_2Se_4 présente une faible résistance au cisaillement comparé à la compression

Tableau III.9: les valeurs des C_{ij} en (GPa) du CdY_2S_4 et CdY_2Se_4 en LDA et GGA.

Method		C11 (GPa)	C12 (GPa)	C44 (GPa)	C' (GPa)	A _Z
CdY₂S₄	LDA	181.95	89.00	98.13	92.95	1.155
	GGA	169.161	83.77	91.77	85.391	1.1137
CdY₂Se₄	LDA	159.977	72.7242	64.0499	87.252	1.0681
	GGA	175.142	71.9549	70.0474	103.187	1.357

La stabilité mécanique est une propriété importante est nécessaire pour dire qu'une telle structure est stable ou non. La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline a été particulièrement formulée par Born et Huang [14] (chapitre I). Selon Born, une condition nécessaire à la stabilité mécanique et que la matrice des constantes élastiques soit positivement définie.

D'après ces résultats, nous constatons que les critères de stabilité sont satisfaites. Par conséquent, les composés CdY_2S_4 et CdY_2Se_4 est élastiquement stable.

III.6.3. Les modules d'élasticité

Les valeurs calculées le module de compressibilité le module de rigidité, le module de Young, cisaillement et coefficient de poisson sont obtenues à partir des constantes élastiques en utilisant les formules présentées au chapitre II.

Le tableau III.10 présente ces quantités pour le matériau CdY_2S_4 et CdY_2Se_4 dans les deux approximations LDA et GGA .

Tableau.III.9. les facteurs d'anisotropie (A), le module de Young (E), le module de cisaillement (G) et coefficient de poisson (η) pour CdY_2S_4 et CdY_2Se_4 par LDA et GGA .

Méthode	Cd Y2S4		CdY2 Se4	
	LDA	GGA	LDA	GGA
G_H	72.70	67.51	54.9141	61.28
G_R	67.93	62.87	53.95	61.2801
G_V	60.746	72.15	55.88	62.67
B_H	119.99	112.23	101.8084	106.3507
E	181.46	168.70	139.6363	155.6796
η	0.248	0.249	0.271	0.256
B/G	1.650	1.662	1.8539	1.7160

On sait que la valeur du rapport B/G est utilisée comme critère qui permet la séparation entre la ductilité et la fragilité des matériaux. Lorsque ce rapport $B/G \geq 1.75$ on peut considérer le

matériau comme ductile sinon il est fragile [15]. D'autres auteurs prennent un rapport plus grand $B/G \geq (2.67)$ [16]. Donc, on remarque que la valeur de $B/G > 1.75$ pour CdY_2S_4 et CdY_2Se_4 pour les deux approximations LDA et GGA respectivement, alors ces composés sont considérées ductiles.

Les tableaux [III.7], [III.8] nous permettent de tirer quelques conclusions :

- Le module de compressibilité B obtenu par les propriétés élastique est plus proche de celui obtenu par l'équation de l'état (EOS), pour les deux matériaux avec les deux méthodes (LDA et GGA). Cela montre la fiabilité de nos résultats.
- Les valeurs des constantes d'élasticité, du module de rigidité et de module de cisaillement de matériaux CdY_2S_4 sont grandes par rapport au matériau CdY_2Se_4 pour les deux approximations LDA et GGA.

Les valeurs des constantes d'élasticités, du module de rigidité et de module de cisaillement de matériaux CdY_2S_4 obtenus par LDA sont plus grandes par rapport à celles obtenues par GGA. La même remarque est faite pour le matériau CdY_2Se_4 .

- Le module de Young (E) calculé de CdY_2S_4 est petit par rapport à celui de CdY_2Se_4 . Donc le composé CdY_2Se_4 est plus élastique pour les deux méthodes (LDA et GGA).

La Valeur de module de compressibilité (B) de CdY_2S_4 est plus grand que celles de composé CdY_2Se_4 , donc CdY_2S_4 est plus compressible.

- Le coefficient de poisson η mesure la stabilité du cristal contre le cisaillement et prend formellement des valeurs entre -1 et 0.5, qui correspondent, respectivement, à la limite inférieure où le matériau ne change pas sa forme et à la limite supérieure quand le volume ne change pas. Pour des systèmes avec une interaction inter atomique, la valeur du η est habituellement près de 0.25 [17]. Pour les matériaux covalents η est petit ($\eta = 0.1$), tandis que pour les matériaux métalliques $\eta = 0.33$ [18]. Les valeurs η calculées par les deux approximations pour les composés CdY_2S_4 et CdY_2Se_4 , sont supérieures à 0.25. Ce qui montre que les liaisons chimiques sont des liaisons ioniques

➤ III.6.4. Température de Debye

Les valeurs de la température de Debye θ_D des composés CdY_2X_4 ($X=S, Se$) calculées par l'utilisation de la LDA et GGA à partir de la vitesse moyenne du son v_m calculée à partir des modules élastiques (voir chapitre I).

Nos calculs sont représentés dans le tableau (III.11) pour CdY_2X_4 ($X=S, Se$) en utilisant les deux approximations LDA et GGA. Les vitesses longitudinale v_l transversale v_t et moyenne v_m sont calculées à partir des modules élastiques alors que la température de Debye θ_D est calculée à partir de la vitesse moyenne du son dans la direction [100].

Tableau III.11 : Densité , vitesses transversale V_L ,longitudinale V_T ,moyenne V_M ,ainsi que la température de bebye.

	Method	$\rho(\text{g/ cm}^3)$	$\nu_L(\text{km/s})$	$\nu_T(\text{km/s})$	$V_M(\text{km/s})$	$\theta_D(\text{K})$
CdY2S4	LDA	5,9574	5.4101	3.49	3.83	808.26
	GGA	5,87	5.86	3.39	3.08	802.45
CdY2Se4	LDA	6,4577	4.977	2,91	3.322	759.93
	GGA	6,3168	5.266	3,11	3.447	771.32

III.6.5.Vitesses d'ondes élastiques

Les valeurs calculées pour les vitesses d'ondes élastiques anisotropes pour le cristal $\text{CdY}_2\text{X}_4(\text{X}=\text{S},\text{Se})$ sont données dans le tableau III.12. On peut constater , à partir de ce tableau, queles ondes élastiques longitudinales sont plus rapides Q suivant la direction [100], comparées aux directions [001], et [111] confirmant ainsi que [100] est la direction la plus rigide. Les ondes transversales se propagent plus rapidement suivant la direction [111] et elles sont lentes suivant [100] et [001].

Tableau III.12 : les vitesses d'onde suivent les direction principales [100] , [110] et[111] .

		ν_l^{100}	ν_t^{100}	ν_l^{110}	ν_{t1}^{110}	ν_{t2}^{110}	ν_l^{111}	ν_t^{111}
CdY2S4	LDA	1.970	2.05	1.970	2.053	1.794	1.970	2.053
	GGA	5.364	6.093	5.364	3.951	2.695	5.364	3.170
CdY2Se4	LDA	4.977	3.149	5.285	3.149	2.599	5.285	3.149
	GGA	5.266	3.330	5.536	3.330	2.858	5.623	3.024

III.7.Conclusion

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastique du composé $\text{Cd}_2\text{Y}_2\text{S}_4$ et $\text{Cd}_2\text{Y}_2\text{Se}_4$ est par les deux approximations (LDA et GGA) en utilisant deux fonctions atomiques de base et cela dans le cadre de la DFT implémentée dans le code CRYSTAL09. Un sommaire de nos résultats est comme suit :

1. Propriétés structurales

Nous avons calculé les paramètres de maille, le volume et le module de compressibilité pour les deux méthodes LDA et GGA en utilisant deux fonctions de base

2. Propriétés électroniques

Nos calculs montrent que $\text{Cd}_2\text{Y}_2\text{S}_4$ et $\text{Cd}_2\text{Y}_2\text{Se}_4$ est de gap indirect. Sa valeur, pour les deux méthodes, est proche des valeurs trouvées dans la littérature

3. Propriété élastiques

Nous avons calculé les modules d'élasticités des composé $\text{Cd}_2\text{Y}_2\text{S}_4$ et $\text{Cd}_2\text{Y}_2\text{Se}_4$ est dans deux approximations (GGA et LDA).

Nous avons donné une prédiction des températures de Debye et Vitesses d'ondes élastiques de ces composés.

Références III

- [1] Saunders, V. R., Dovesi, R., Roetti, C., Orlando, R., Zicovich-Wilson, C. M., Harrison, N. M., Doll, K., Civalieri, B., Bush, I. J., D'Arco, P., Llunell, M. ; CRYSTAL03 User's Manual, université de Turin, Turin, 2009.
- [2] PAULING FILE Multinaries Edition - 2012. SpringerMaterials Release 2014
- [3] QiongJia, YongCaiZhang, , JingLi, YanChen, BinXu " Hydrothermal synthesis of Cu₂WS₄ as visible-light-activated photo catalyst in the reduction of aqueous Cr(VI) " Materials Letters117(2014)24–27.
- [4] Monkhorst, H. J., Pack, J. D.; *Phys. Rev.* 13, 5188, 1976
- [5] Schlegel, H. B.; *J. Comp. Chem.* 3, 214, 1982.
- [6] External pressure effect on the electronic, optical and thermoelectric properties of the CdY₂Ch₄ (Ch = S, Se) spinel compounds: Via modified Becke–Johnson (mBJ) exchange potential M. Batouchea, T. Belfarha, D.E. Si Mohammeda, A. Tabetia, T. Seddika*, S. Uğurc, G. Uğurc, A. Belfedalb
- [7] *LoptCG*(Shell Procedure for numerical gradient optimisations) written and developed by Zicovich-Wilson, C. M., Universidad Autonoma del Estado de Morelos, Mexico, 1998
- [8] TAIFOURI.CH,DEGDAGUI.DJ, Mémoire de Master, "Etude Ab initio des propriétés structurales, électroniques et élastiques des s/c à base de bore BX(X=As, Bi)" UNIVERSITE AMAR TELIDJI – LAGHOUAT,2014
- [9] F. D. Murnaghan, N. Acad. Sci. U. S. A. 30, 5390 (1994).
- [10] Li-Yong Gan and Udo Schwingenschlögl "Two-dimensional square ternary monolayers and nanoribbons predicted from density functional theory" *PHYSICAL REVIEW B* 89, 125423 (2014)
- [11] H. KHELIFA, Thèse de doctorat "Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XNca₃," Université Ferhat Abbas de Sétif 1, 2013.
- [12] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 ~1955.
- [13] F. Birch, *J. Geophys. Res.* B 83 (1978) 1257.
- [14] N. CHOUIT, Thèse de doctorat "Etude ab-initio des différentes propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des composés ternaires (CaLiF₃ et SrLiF₃) par la méthode FP-LAPW," Université Badji Mokhtar, Annaba, 2
- [15] S.F.Pugh, *Philos.Mag.* 45, 823 (1954).
- [16] I. N.Frantsevich, F.F. Voronov, S. A. Bokut, *Elastic constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Hand Book*, edit by I. N. Frantsevich, Naukova Dumka, Kiev, 1983, pp.60-180.
- [17] D.Pettifor, *Mat. Sci. Technol.* 08 (1992)345.
- [18] -S -H. Wei, S. B. Zhang, *Phys. Rev. B* 63 (2001)045112 .

Conclusion
Générale

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé CdY_2X_4 ($\text{X}=\text{Se}, \text{S}$).

Dans toute l'étude, une méthodologie de simulation a été mise en place.

Nous avons utilisé un calcul ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les équations de Kohn et Sham ont été résolues d'une manière Self-consistent en utilisant des fonctions de base de type Slater implémentée dans le code CRYSTAL09.

.Dans le traitement du terme d'échange, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et GGA.

Nous avons effectué les tests de convergence nécessaires et l'optimisation géométrique pour les structures étudiées .

Nos résultats obtenus de l'étude de propriété électronique indiquent que le gap d'énergie est direct (G-G) pour les deux structures. La valeurs du gap obtenue l'approximations GGA est plus proche de la théorie.

Ensuite, nous avons calculé les constants élastiques. Les valeurs calculées du composé CdY_2S_4 sont plus grandes que les valeurs calculées du composé CdY_2Se_4 .

A notre connaissance, aucune valeur expérimentale ou théorique, concernant les propriétés élastiques, n'est disponible pour la comparaison de nos calculs.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحسين المعلمات البلورية وحساب الهياكل الالكترونية والخصائص المألنة للمادتين Cd_2S و Y_4 و CdY_2Se_4 من خلال نظرية DFT الوظيفة Functionary Theory المطبقة في رمز CRYSTAL09 مع التقريبات الثانية GGA, LDA. النتائج التي تم الحصول عليها في توافق جيد مع النتائج التجريبية .

يظهر الفحص الانشائي ان المركبات لتي تمت دراستها مقاومة للضغط , علاوة علي ذلك , فقد وجد انها اشباه موصلات ذات فجوة مباشرة . يكشف تحليل سكان Mulliken عن طبيعة المختلطة (التساهمية –الايونية) للسندات

الكلمات المفتاحية برنامج الخصائص الهيكلية والالكترونية والميكانيكية (المرونية) , DFT, LCAO, Code CRYSTAL09,

Résumé

Le but de ce travail est l'optimisation des paramètres cristallins et le calcul des structures électroniques et propriétés élastiques des deux matériaux CdY_2S_4 et CdY_2Se_4 par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT "Density Functional Theory" implémentées dans la code CRYSTAL09 avec les deux approximations LDA et GGA. Les résultats obtenus sont en bonne compatibilité avec les résultats expérimentaux. L'investigation structurale montre que les composés étudiés sont résistants à la pression, de plus on a constaté qu'ils sont des semi-conducteurs à gaps direct. L'analyse des populations de Mulliken dévoile la nature mixte (covalent-ionique) des liaisons.

Mots clés : code CRYSTAL09, DFT, semi-conducteurs.

Abstract

The aim of this work is the optimization of the crystal parameters and the calculation of electronic structures and elastic properties of CdY_2S_4 and CdY_2Se_4 using the Density Functional Theory methods (DFT) applicable in a program CRYSTAL09

We have used two approximations LDA and GGA. The obtained results are in good compatibility with the experimental structural characteristics. Investigation shows that the compounds studied more resistant to pressure, it should also be noted as compounds reveal a semiconducting behavior with direct gaps. Furthermore the population analysis shows that bonds in our compound have mixed ionic-covalent character.

Key words: DFT, CRYSTAL, semiconductor.