

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES

قسم علوم المادة

DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : Physique appliquée

Par :

BOUMIDOUNA Fatima

THEME

**Etude ab-initio des propriétés physiques des
composés MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$**

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

<i>Mr. ARAR Rabie</i>	<i>Maître de Conférences B</i>	<i>Président</i>
<i>Mr. BOUCHENAF A Mohamed</i>	<i>Maitre-Assistant-A</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mr. CHERIET Abderahmane</i>	<i>Maitre-Assistant-A</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mr. HALIT MOHAMED</i>	<i>Maître de Conférences A</i>	<i>Rapporteur</i>

Année Universitaire 2018- 2019

Dédicace

A celle qui m'a souri pour la première fois et je l'ai appelé par son nom,

À vous ma chère maman, qui tant donnait et offert.

Que dieu vous récompensera des biens faits...

Atoui cher père..... Tu étais et restera toujours fidèle.....

*Mon dieu donne leur, toutes tes bénédictions, comme ils m'ont élevé et
accompagné dès mon enfance.....*

*A vous mes fidèles sœurs et frères avec qui j'ai partagé et passer toute mon
enfance*

et avons bien passé des instants formidables, en bonne famille...

Vous étiez pour moi un support extraordinaire...

*Je prie dieu le tout puissant, qu'il vous gardera, protégera et vous
accompagnera dans votre vie.*

*A tous ceux qui ont des liens ou des attaches proches parentales,
familiales.....*

*A tous mes maitres et mes professeurs a qui un jour j'étais élève ou étudiante
chez eux.....*

*A tous mes collègues universitaires avec qui nous avons passé d'agréables
instants, surtout celle qui porte les initiales **Boker Khadidja**.....*

*A tous ceux qui mon encore les a oubliés et tous ceux qui mon amiable les a
oubliés.....*

Et à tous ceux qui, un jour trouveront et liront ma lettre.....



Remerciements

Avant toute chose, Nous remercierons ALLAH le tout puissant, de nous avoir donné la force et la patience pour mener à terme ce travail.

*J'aimerais tout d'abord exprimer mes remerciements les plus vifs à mon encadreur de mémoire Monsieur **HALIT MOHAMED**, Maitre de conférences-A à l'université de Laghouat.*

Je lui exprime particulièrement toute ma reconnaissance pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, de ses qualités humaines et de sa constante disponibilité.

*J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **ARAR Rabie** Maitre de conférence B, de l'université de Laghouat, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.*

*Je remercie Monsieur **BOUCHENAFI Mohamed** Maitre-Assistant-A de l'université de Laghouat, d'avoir accepté d'être membre de jury de soutenance.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur **CHERIET Abderahmane** Maitre-Assistant-A, de l'Université de Laghouat, d'avoir accepté d'être examinateur de ce travail.*

Mes plus sincères remerciements à tous mes enseignants du Département De **SCIENCES DE LA MATIERE** qui ont fortement enrichi ma formation.

Enfin, je remercie ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Figure(I.1) : Diagramme de résolution des équations de Kohn-Sham.....10

Chapitre II : Généralité sur la structure

Figure (II.1):Portion du tableau périodique montrant les deux familles de semi-conducteur chalcogénure.....15

Figure (II.2): Maille primitive du composé $MgAl_2O_4$16

Figure (II.3) : Structure de bande d'énergie du- gap indirect et -gap direct19

Figure (II.4): Les composantes du tenseur des contraintes20

Chapitre III : Résultats et Discussions

Figure (III.1):La structure cristalline des composés MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$ 33

Figure (III.2): Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé MgY_2Se_4 36

Figure (III.3): Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $MgIn_2S_4$ 37

Figure (III.4):Première zone de Brillouin d'un réseau CFC selon les points de haute symétrie indiquée.....38

Figure (III.5): Structure de bandes de MgY_2Se_4 (LDA et GAA).....39

Figure (III.6): Structure de bandes de $MgIn_2S_4$ (LDA et GAA).....40

Figure(III.7): Densité d'états électroniques pour le composé MgY_2Se_4 LDA41

Figure (III.8) : Densité d'états électroniques pour le composé $MgIn_2S_4$ LDA42

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre II : Généralité sur la structure spinelle

Tableau II.1 : Relation de passage de la notation tenseuriel (ij, kl) vers la notation matriciel (I, J)	21
Tableau II.2 : Le nombre de constantes élastique indépendant pour différente structure cristalline.....	22

Chapitre III : Résultats et Discussions

Tableau III.1 : Les paramètres d'entrée pour les composés MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$	32
Tableau III.2: Les valeurs de convergence des composés MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$	34
Tableau III.3 : Valeurs des paramètres optimisés de composé MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$	35
Tableau III.4 : Paramètres structuraux à l'équilibre pour le composé MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$	37
Tableau(III.5) : Les valeurs du gap pour les composés MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$ avec les approximations LDA et GGA.....	40
Tableau (III.6): L'analyse de population de Mulliken pour les composés MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$ avec les deux approximations LDA etGGA.....	43
Tableau (III.7): Les constantes élasticités C_{ij} pour les composés MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$, calculées en utilisant les deux approximations LDA etGGA.....	45
Tableau (III.8) : valeurs calculées des modules d'élasticité (GPa) pour les composées MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$ par les deux approximations LDA et GGA.....	46
Tableaux (III.9) : Les vitesses d'ondes suivant les directions principales [100], [110] et [111].....	47
Tableaux (III.10): Densité ρ (en g/cm ³), vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne (V_l , V_t , et V_m en m/s), et la température de Debye (θ_D en K) .pour les composés MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$	47

LISTE DES SYMBOLES

H : Hamiltonien du système (électrons-noyaux)	$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$: Energie d'échange et de corrélation, LDA par électron.
E : Energie totale propre du système.	$E_{xc}^{GGA}[\rho]$: Energie d'échange et de corrélation, GGA
Ψ : Fonction d'onde du système	Ψ_i : Fonction d'onde mono-électronique pour l'i ème électron
T_N : Energie cinétique totale des noyaux	Ψ_n : Fonction d'onde nucléaire
T_e : Energie cinétique totale des électrons	Ψ_e : la fonction d'onde électronique
V_{ee} : Energie potentielle de l'interaction entre les électrons	$V_{eff}(\vec{r})$: Potentiel effectif
V_{NN} : Energie potentielle de l'interaction entre les noyaux.	[C]: Matrice des constantes élastique
V_{eN} : Energie potentielle de l'interaction noyaux-électrons	G : Module de cisaillement
\hbar : Constante de Planck réduite (appelée aussi Constante Dirac)	G_V : Module de cisaillement de Voigt
M_e : Masse de l'électron	G_R : Module de cisaillement de Reuss
M_N : Masse de noyaux	E_g : Gap d'énergie
H_i : Hamiltonien d'un électron.	η : Coefficient de Poisson
$U_i(\mathbf{r})$: L'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k).	E : Module de Young
$V_i(\mathbf{r}_i)$: champ effectif de Hartree.	B : Module de rigidité
ε_i : Energie d'un électron i.	B' : Dérivé du module de rigidité
$V(r)$: Le potentiel moyen du cristal.	E_{tot} : Energie totale
ρ_0 : La densité de l'état fondamental.	Nkpt: Nombre de points k
$F(\rho_0)$: Fonctionnelle universelle Hohenberg et kohn.	$\varepsilon(0)$: Le constant diélectrique statique
V_{xc} : potentiel d'échange et corrélation (XC).	$\varepsilon_1(\omega)$: parties réelle
V_H : Potentiel de Hartree.	$\varepsilon_2(\omega)$: parties imaginaire
T_0 : Energie cinétique du système sans interaction.	ω_p : fréquence de résonance
	$n(0)$: l'indice de réfraction statique

Table des matières

Introduction générale.....	1
Références.....	3

Chapitre I : La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1. Introduction.....	4
I.1.1 - L'équation de Schrödinger.....	4
I.1.2 - L'approximation de Born-Oppenheimer.....	5
I.1.3. L'approximation de Hartree	5
I.1.4.L'approximation de Hartree-Fock	6
I.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	7
I.2. 1.Théorèmes de Hohenberg- Kohn	7
A -Premier Théorème de Hohenberg et Kohn.....	7
B - Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	8
I.2.2.Equations de Kohn-Sham	9
I.3. Potentiel d'échange et corrélation.....	10
I.3.1. L'approximation de la densité locale(LDA)	11
I.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)	11
I.4.La fonction de base.....	12
I.4.1.Fonction de Slater.....	12
I.4.2. Fonction gaussiennes	13
Références.....	14

Chapitre II : Généralité sur la structure spinelle

II.1. Introduction.....	15
II.2. les matériaux chalcogénures.....	15
II.3. Propriétés structurales.....	16
II.3.1.Structure spinelle.....	16

II.3.1.1.Spinelles ‘normal’	16
II.3.1.2.Spinelles ‘inversion’	17
II.2.2.Structure de type NiAs	17
II.4. Propriétés électroniques.....	18
II.4.1. Structure de bande d’énergie électronique	18
II.4. 2 .Gap direct – Gap indirect	18
II.5.Les propriétés élastiques.....	19
II.5.1.Tenseurs des constantes élastiques.....	19
II.5. 1.2.Le tenseur des contraintes	19
II.5.1.3. Le tenseur de déformation.....	20
II.5.2 .Elasticité et loi de Hooke des solides isotropes	21
II.5.3. Elasticité des cristaux à symétrie cubique	23
II.5.4.Conditions de stabilité mécanique	23
II.5.5 Les grandeurs élastiques des solides	24
II.5.5.1 Le module de compressibilité	24
II.5.5.2 Le module de cisaillement	25
II.5.5.3 Le coefficient de Poisson	25
II.5.5.4 Le module de Young	25
II.5.6. Les vitesses d’ondes élastiques et température de Debye.....	26
II.5.7. Anisotropie du comportement élastique	27
Référencés.....	28

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1.Introduction.....	30
III.2.Le code CRYSTAL.....	30
III.3.Les détails de calcul et les paramètres d’entrée :.....	31
III.4.Choix des fonctions de base.....	32
III.5. Propriétés structurales des composés MgY₂Se₄ et MgIn₂S₄	33

III.5.1.convergence de E et NK-point.....	33
III.5.2.optimisation de la géométrie	34
III.5.3.Equations d'état	35
III.6. Propriétés électroniques du composé MgY₂Se₄ et MgIn₂S₄	37
III.6.1.Echantillonnage de la zone de Brillouin.....	38
III.6.2. Structure de Bande électroniques	38
III.6.3.La densité d'états électronique	40
III.6.4.Analyse de population de Mulliken	43
III.7.Les propriétés élastiques.....	44
III.7.1.Les constantes élastiques	45
III.7.2.La stabilité mécanique	45
III.7.3.Les modules d'élasticité	46
III.7.4.Vitesses d'ondes élastiques	47
Référencés.....	48
Conclusion général.....	49

Résumé

Nous avons présenté, dans ce travail, une étude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et élastiques des composés MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$ par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentées dans la code CRYSTAL09 avec les deux approximations LDA et GGA. L'investigation montre que les composés étudiés sont semi-conducteurs à gap direct résistants à la compressibilité. L'analyse des populations de Mulliken dévoile la nature mixte (covalent-ionique) des liaisons.

Mots clés : CRYSTAL09, DFT, semi-conducteurs, propriétés électroniques et élastique.

Abstract:

In this work, we presented an ab-initio study of the structural, electronic and elastic properties of MgY_2Se_4 and $MgIn_2S_4$ using the Density Functional Theory methods (DFT) implemented in CRYSTAL09 program. We have used two approximations LDA and GGA.

Investigation shows that the studied compounds have a semiconducting behavior with direct gaps and more resistant to pression Furthermore the population analysis shows that bonds in our compounds have mixed ionic-covalent character.

Key words: DFT, CRYSTAL, semi-conducteur, electronic and elastic properties.

ملخص:

لقد قمنا في هذا العمل بدراسة نظرية حول الخصائص البنيوية، الإلكترونية و المرورية و ذلك باستخدام نظرية دالية الكثافة (DFT) باستخدام التقريبين LDA و GGA للمركبين $MgIn_2S_4$ و MgY_2Se_4 باستخدام برنامج . CRYSTAL09 .

بينت هذه الدراسة ان مركبات المدروسة أشباه النواقل ذات فجوات مباشرة مقاومة للضغط. من خلال دراستنا أثبتنا أنها ذات طبيعة مختلطة ما بين التساهمية الروابط والايونية باستعمال تحليل (population de Millikan).

الكلمات المفتاحية: DFT, CRYSTAL09، أشباه الموصلات، خصائص الإلكترونية و المرورية.

Introduction générale

Introduction générale

La physique des matériaux joue un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines. La conception et la fabrication de matériaux nouveaux, aux propriétés souvent étonnantes (alliages spéciaux, matériaux composites très légers et très résistants, cristaux liquides, semi-conducteursetc.) constitue un domaine très actif de la recherche et de la technologie moderne [1].

Dans le domaine des semi-conducteurs, ces dernières années ont été marquées par un effort soutenu dans la croissance et la maîtrise de nouveaux matériaux à fortes potentialités technologiques [2]. Pour leurs éventuelles applications dans les domaines de l'optoélectronique et des télécommunications, ou bien sur un plan purement fondamental [3].

Les composés AB_2C_4 révèlent une grande variété de propriétés physiques selon la composition individuelle ce qui en fait des matériaux candidats pour de nombreuses applications en optoélectronique, géophysique, magnétisme, catalyse et environnement [4].

Récemment, des spinelles chalcogénure ternaires de MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$ ont également été identifiés comme possibles conducteurs à haute mobilité [5]. Ceci est pertinente pour le développement possible de revêtements de transport ou électrolytes à l'état solide pour les batteries, qui ont le potentiel de surpasser les batteries Li-ion en termes d'énergie densité [6].

Les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement des électrons qui le constituent. Le principal but de la théorie de la matière condensée est de résoudre le problème de la structure électronique des systèmes. La théorie de la structure électronique est utile à la fois pour comprendre et interpréter les résultats expérimentaux, et pour servir comme moyen de prédiction.

En physique de la matière condensée, La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964) qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

Tout au long de mon mémoire, j'ai eu l'opportunité d'avoir à ma disposition, la version de développement du programme CRYSTAL. Le logiciel CRYSTAL utilisé ici pour les systèmes cristallins, a la particularité de calculer également les propriétés des systèmes des solides [7].

L'utilisation judicieuse des propriétés de symétrie et les techniques de programmations récentes implémentées dans ce programme (allocation dynamique de la mémoire, parallélisation, architecture nouvelle du code, etc.), en font un logiciel très performant permettant l'étude des systèmes de tailles de plus en plus importantes (zéolithes, molécules biologique, etc.) [7]. Nous

avons utilisé le code CRYSTAL09 emploie les approches Hartre-Fock ou la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, avec la possibilité d'utiliser diverses fonctionnelles pour les calculs des propriétés physiques des matériaux.

L'objectif du travail de recherche mené au cours de cette mémoire, est l'exploration des propriétés structurales, électroniques et élastiques des deux matériaux chalcogénures de formes AB_2C_4 . 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 ; l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA), implémentés dans le code CRYSTAL.

Le travail présenté dans ce mémoire est structuré de la façon suivante :

Dans le premier chapitre, nous représentons la théorie sur laquelle sont basés nos calculs de structures électroniques, à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le deuxième chapitre, présenté quelques généralités sur les propriétés physiques des composés MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$ et consacrée aux notions et lois de base des propriétés élastiques des solides cristallins. Enfin, Le troisième chapitre est consacré aux résultats et discussions de nos calculs, au premier lieu, nous présentons la structure cristalline du matériau étudié et les détails de calcul. Ensuite, nous présentons nos résultats et leurs interprétations relatives aux propriétés structurales, électroniques, élastiques du composé MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$. et nous comparons nos résultats avec ceux d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

Références

- [1] P. Arnaud, "chimie physique" édition Dunod (2001).
- [2] A.BOUMAZA. Thèse de Doctorat en physique de la matière. Université Badji Mokhtar Annaba (2014).
- [3] S.OUDI. Thèse Doctorat en physique rayonnement. Université Badji Mokhtar –Annaba(2009)
- [4] .S. Jiong, T. Lu, Y.Long, J. chen, Abinitio many-body study of the electronic and optical properties of MgAl₂O₄ spinel, Journalof Applied Pysics 111 (2012) 043516.
- [5] 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.
- [6] Nozik, A. Quantum dot solar cells. Phys. E 2002, 14, 115–120.
- [7] Saunders, V.R., Dovesi, Roetti, C., Orlando, R., Zicovich-Wilson, C. M.

I.1. Introduction

Les propriétés physiques d'un système solide, illustrées par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude. Une description complète d'un système quantique à N électrons nécessite le calcul de la fonction d'onde correspondante : $\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$. En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, $H\Psi = E\Psi$. Cette équation ne possède des solutions analytiques que dans le cas de l'atome d'Hydrogène. En pratique, pour un solide de plusieurs atomes, le potentiel subi par chaque électron et imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution d'une équation de Schrödinger avec un nombre considérable d'équations différentielles simultanées. En général, il n'est pas possible à résoudre cette équation. Le recours à des approximations s'impose [1].

I.1.1 - L'équation de Schrödinger

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système composé de N ions et n électrons, est contenue dans la fonction d'onde Ψ du système ; elle est une fonction de coordonnées des noyaux et des électrons, obtenue par la mécanique quantique dont la base est de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps et qui s'écrit sous la forme :

$$H\Psi(r_i, R_j) = E\Psi(r_i, R_j) \quad (\text{I.01})$$

Où E représente l'énergie totale du système, Ψ est sa fonction d'onde et H est l'opérateur hamiltonien.

L'opérateur hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction selon la charge des particules (ions, électrons) [2]. Généralement, il s'écrit :

$$H_{\text{tot}} = T_N + T_e + V_{ee} + V_{Ne} + V_{NN} \quad (\text{I.02})$$

Avec ;

L'énergie cinétique des électrons : $T_e = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i$

L'énergie cinétique des noyaux : $T_N = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_K \Delta_K$

L'énergie potentielle d'interaction électron-électron: $V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{i,j} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$

L'énergie potentielle d'interaction noyau –noyau : $V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{K,l \neq K} U_{K,l} = \frac{1}{2} \sum_{K,l \neq K} \frac{e^2 Z_K Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_K - \vec{R}_l|}$

L'énergie potentielle d'interaction noyau –électrons : $V_{eN} = - \sum_{i,K} U_{i,K} = - \sum_{i,K} \frac{Z_K e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_K - \vec{r}_i|}$

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

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_K \Delta_K + \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \left(- \sum_{i,K} \frac{Z_K e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_K - \vec{r}_i|} \right) \right] \Psi(r_i, R_j) = E \Psi(r_i, R_j) \quad (I.03)$$

I.1.2 - L'approximation de Born-Oppenheimer

Dans cette approximation, le mouvement des électrons et le mouvement des noyaux dans un solide peuvent être considérés comme séparés les uns des autres car les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons et leur mouvement est donc plus impliqué et restrictif. Le mouvement des électrons est plus rapide que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux T_N et l'énergie potentielle d'interaction noyau –noyau V_{NN} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien totale peut alors être remplacé par l'hamiltonien électronique suivant [3]:

$$H_{\text{tot}} = T_e + V_{ee} + V_{Ne} \quad (I.04)$$

L'équation de Schrödinger devient alors :

$$H_e \Psi = E_e \Psi \quad (I.05)$$

L'énergie totale du système est alors donnée par :

$$E_{\text{totale}} = E_{el} + V_{NN} \quad (I.06)$$

E_{totale} Est l'énergie totale du système et E_e est l'énergie propre du système des électrons.

I.1.3. L'approximation de Hartree :

L'approximation de Hartree consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen créée par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à-dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créée par les autres électrons et noyaux [4].

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{I.07})$$

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (\text{I.08})$$

Avec :

$U_i(r) = -\sum_N \frac{Z_K e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_0^N|}$ qui est l'énergie potentielle de l'électron(i) dans le champ de tous les noyaux (N) et $V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ est le champ effectif de Hartree

R_0^N et r_i, j sont, respectivement, des positions fixe des noyaux (N) et des électrons (i, j)

La fonction d'onde du système électronique s'écrit de la façon suivante :

$$\Psi(r_1, r_2, r_3 \dots \dots r_n) = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \Psi_3(r_3) \dots \dots \Psi_n(r_n) \quad (\text{I.09})$$

$$\text{L'énergie totale : } E = E_e = E_1 + E_2 + E_3 + \dots \dots \dots + E_n \quad (\text{I.10})$$

Donc l'équation de Schrödinger de l'électron est :

$$H\Psi_i(r, R) = E\Psi_i(r, R) \quad (\text{I.11})$$

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{I.12})$$

I.1.4.L'approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree-Fock a été introduite pour tenir compte du spin des électrons, et donc du principe « d'exclusion de Pauli ». Dans cette approximation, Fock a exprimé la fonction d'onde multiélectronique Ψ_e comme déterminant de Slater construit à partir de N fonction d'onde mono-électroniques.

$$\Psi_e = \Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1)\Psi_1(r_2) & & \Psi_1(r_n) \\ \Psi_2(r_1)\Psi_2(r_3) & \dots & \Psi_2(r_n) \\ \Psi_3(r_1)\Psi_3(r_2) & & \Psi_3(r_n) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_n(r_1)\Psi_n(r_2) & \dots & \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{I.13})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

Le système d'équation (I.13) se résout de manière auto-cohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde. Cette approximation conduit à de bons résultats notamment en

physique moléculaire mais, dans le cas des systèmes étendus comme les solides, elle reste difficile [5].

I.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique a été développée en deux temps, en Hohenberg-1964, Kohn-1965. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions dans le système [6].

Le concept fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité électronique. L'objectif est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Le principe consiste à une reformulation du problème à N corps à l'aide des équations type Schrödinger à une seule particule, nommées les équations de Kohn-sham [7].

I.2. 1. Théorèmes de Hohenberg- Kohn :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [3].

A -Premier Théorème de Hohenberg et Kohn

Dans le premier théorème, les auteurs ont montré que «L'énergie totale de l'état fondamental $E(\rho_0)$, est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho_0(\vec{r})$ pour un potentiel externe $V(\vec{r})$ donné.» Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, elle détermine alors aussi de manière unique la fonction d'onde et par là les propriétés électroniques du système [8].

$$E(\rho_0) = F(\rho_0) + \int \rho_0(\vec{r})V(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{I.14})$$

La fonctionnelle de Hohenberg-Kohn contenant l'énergie cinétique des électrons $T(\rho_0)$ et l'énergie potentielle due à l'interaction répulsive électron-électron $E_{ee}(\rho_0)$ est:

$$F(\rho_0) = T(\rho_0) + E_{ee}(\rho_0) \quad (\text{I.15})$$

B-Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Dans le second théorème, Hohenberg et Kohn montrent que l'énergie atteint son minimum pour la densité réelle. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel [8] de Rayleigh-Ritz's nous avons:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | (H' + V_{\text{ext}}(r) - V'_{\text{ext}}(r)) | \Psi' \rangle \quad (\text{I.16})$$

$$E < E' + \int n'(r) [V_{\text{ext}}(r) - V'_{\text{ext}}(r)] dr \quad (\text{I.17})$$

D'autre part on peut écrire aussi :

$$E' = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi | (H' + V_{\text{ext}}(r) - V'_{\text{ext}}(r)) | \Psi \rangle \quad (\text{I.18})$$

$$E' < E + \int n'(r) [V_{\text{ext}}(r) - V'_{\text{ext}}(r)] dr \quad (\text{I.19})$$

$|\Psi\rangle$ et $|\Psi'\rangle$ sont utilisées comme fonctions d'essais avec H, H' . L'addition de (I.19) et

(I.17) conduit à la contradiction suivante :

$$E + E' = E' + E$$

Ces derniers montrent que l'énergie totale E d'un système interagissant de spin non polarisé dans un potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité d'électron $\rho(r)$.

$$E = E_\rho$$

$$E[\rho] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (\text{I.20})$$

$$E[\rho] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle < \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{\text{ext}} | \Psi \rangle$$

$$E[\rho] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle < \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{\text{ext}} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{\text{ext}} | \Psi \rangle$$

$$E[\rho] = F_{\text{HK}}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I.21})$$

Et comme la valeur minimale de la fonction de l'énergie totale est l'énergie de l'état fondamentale du système. Ils ont montré que la densité qui donne cette valeur minimale est la densité exacte de l'état fondamental d'une particule, et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I.22})$$

ρ_0 Est la densité de l'état fondamental.

Élocution de fonction de l'énergie dans l'équation (I.20) et (I.21), où instante :

$$F_{H,K}(\rho) = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle \quad (I.23)$$

T est potentielle de interaction, U est l'énergie de l'électron.

En application l'approximation de Hartree donc :

$$F_{H,K}(\rho) = \frac{1}{2} \iint 2 \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + G(\rho) \quad (I.24)$$

$F_{H,K}$ est la fonctionnelle d'Hohenberg-Kohn et $G(\rho)$ est l'énergie cinétique de l'électron.

I.2.2. Equations de Kohn-Sham :

La densité électronique de l'état fondamental d'un système de particules en interaction peut être calculée comme la densité électronique de l'état fondamental d'un système auxiliaire sans interaction [9].

L'équation de Kohn-Sham s'écrit :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}(r_i) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi(r) \quad (I.25)$$

Le potentiel effectif dans la représentation de Kohn-Sham s'écrit :

$$V_{\text{ef}}(r_i) = V_H[\rho(r)] + V_{\text{xc}}[\rho(r)] + V_{\text{ext}}[\rho(r)] \quad (I.26)$$

Le potentiel de Hartree d'électrons : $V_{\text{xc}}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(r')}{4\pi\epsilon_0 |r-r'|} d(r')$.

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et particulièrement les orbitales de Kohn et Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le coût de calcul en maintenant une précision suffisante.

Les orbitales de Kohn et Sham sont données par:

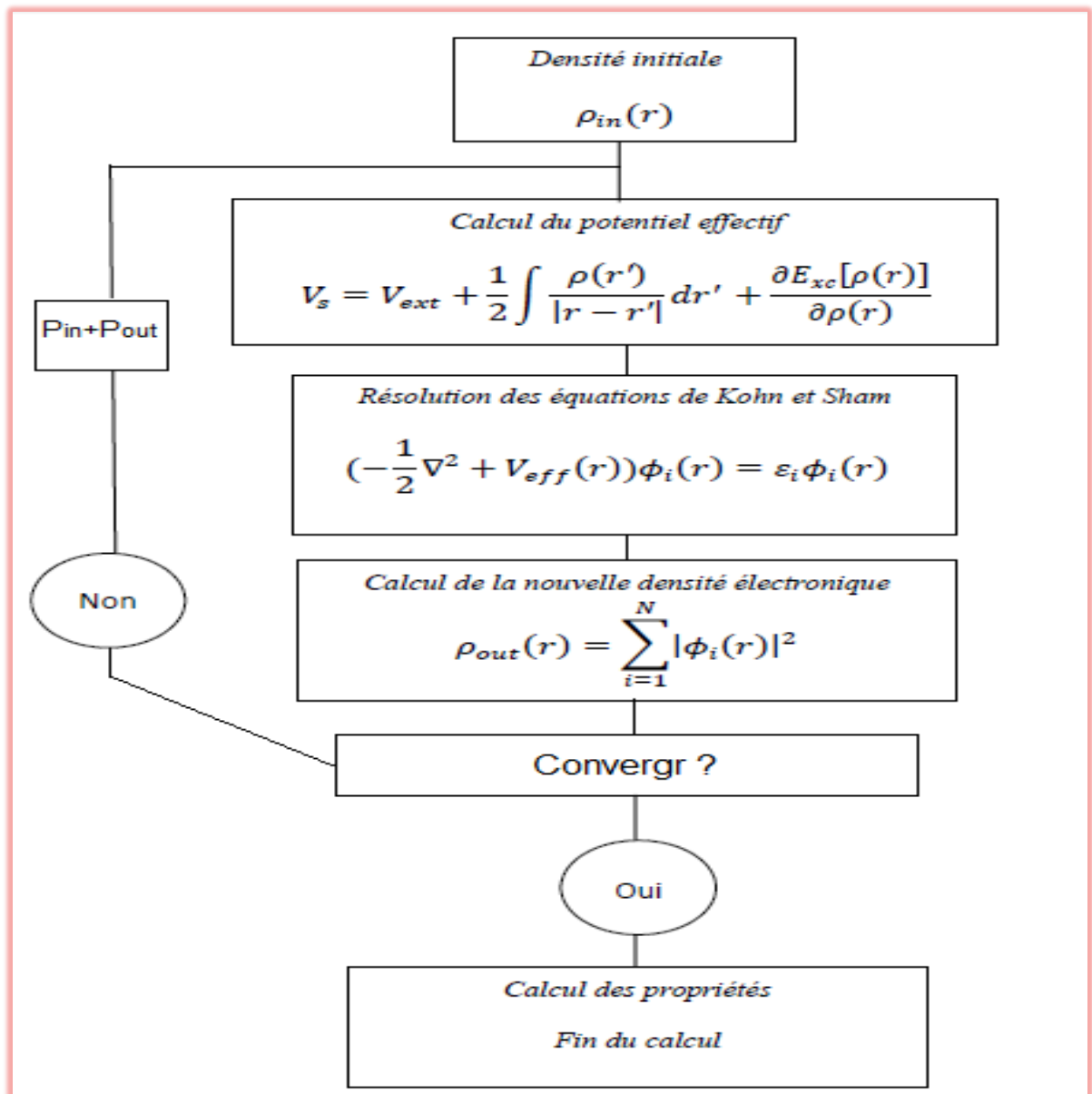
$$\Phi(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (I.27)$$

Où $\phi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et les $C_{i\alpha}$ sont les coefficients de l'expansion.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (I.28)$$

Avec H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.



Figure(I.1) : Diagramme de résolution des équations de Kohn-Sham.

I.3. Potentiel d'échange et corrélation :

En principe la DFT nous donne une bonne description des propriétés d'état fondamental, ces applications pratiques sont basées sur des approximations pour le potentiel d'échange corrélation qui décrit les effets du principe de Pauli et du potentiel de coulomb au-delà d'une interaction électrostatique pure entre électrons. La connaissance exacte du potentiel d'échange corrélation signifie que nous avons résolu exactement le problème de multi-corps.

Parmi les approximations les plus utilisées actuellement est l'approximation locale de la densité (LDA) qui substitue localement la densité d'énergie ϵ_{xc} d'échange corrélation d'un système non homogène par celle d'un gaz d'électrons de même densité [10] et l'approximation gradient

généralisé GGA qui permet d'introduire une combinaison des termes locaux et des termes dépendant du gradient.

I.3.1. L'approximation de la densité locale(LDA) :

C'est l'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et corrélation. Le seul cas du modèle est celui du gaz uniforme d'électrons (correspondant assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal), Dans cette approximation LDA (Local Densité Approximation), la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange-corrélation est de la forme [11] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] dr^3 \quad (I.29)$$

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \epsilon_x^{LDA}[\rho(r)] + \epsilon_c^{LDA}[\rho(r)] \quad (I.30)$$

$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ Est l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

❖ LSD (Local Spin Density) :

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et LDA doit alors étendue à une autre densité qui prend le nom de LSD (Local Spin Density). La fonctionnelle d'échange-corrélation devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \downarrow \rho \uparrow] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho \uparrow (r), \rho \downarrow (r)] dr^3 \quad (I.31)$$

I.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la fonctionnelle de densité locale LDA. Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ mais aussi en fonction de son gradient $\nabla_\rho(r)$ pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons. Elle s'écrit comme suit [12, 13]:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(r), \nabla_\rho(r)] dr^3 \quad (I.32)$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations, parmi elles celles de Perdew et collaborateurs [14].

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr^3 \quad (I.33)$$

I.4. La fonction de base :

Les méthodes ab- initio permettent d'obtenir des informations à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger sans paramètre de lissage ou de données expérimentales. Cependant, une des approximations inhérentes à ces méthodes consiste en l'introduction d'un ensemble de fonctions de base [15].

Une fois la méthode de calcul choisie, il reste à définir la base de fonction sur laquelle seront décomposées les orbitales moléculaires ou spin orbitales du système. En effet, si l'approche CLOA (Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques) permet d'exprimer les orbitales moléculaires en fonction des orbitales atomiques des différents atomes du système, l'expression de ces dernières est loin d'être évidente. Pour cela, les logiciels de chimie quantique utilisent deux grandes classes de bases de fonction : les bases de Slater et les bases de fonctions gaussiennes [16].

I.4.1. Fonction de Slater

Les fonctions de Slater sont directement inspirées des solutions exactes de l'équation de Schrödinger pour les atomes d'hydrogénites. Elles ont comme expression générale :

$$X_{nim}^s(\vec{r}, s) = N Y_{lm}(\theta, \varphi) r^{n-1} \exp(-\zeta r) \quad (I.34)$$

Où n , l et m sont respectivement les nombres quantiques principal, secondaire et magnétique associés à un électron de coordonnées spatiales \vec{r} et de spin s . Les fonctions $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ sont les harmoniques sphériques et N est une constante de normalisation. Ces fonctions ont l'avantage de se comporter comme les orbitales réelles aux limites et de présenter un ensemble de propriétés mathématiques semblables (discontinuité de la dérivée quand $r, 0$ intégration correcte).

L'exposant ζ est ajusté, pour chaque orbitale et pour chaque atome et il est calculé :

Soit empiriquement à partir des valeurs expérimentales (taille de l'atome, niveaux d'énergie...).

Soit théoriquement en le faisant varier jusqu'à obtenir une valeur minimale pour l'énergie d'un atome isolé dans son état fondamentale.

D'un point de vue numérique, ces fonctions restent cependant difficiles à traiter dès lors que des intégrales bioélectroniques faisant intervenir des orbitales centrées sur différents atomes apparaissent [16].

I.4.2. Fonction gaussiennes :

Afin de contourner cette difficulté, il a été proposé de remplacer les orbitales de Salter par des fonctions gaussiennes. Ces fonctions ont l'avantage de réduire considérablement le temps de calcul, notamment celui des intégrales bioélectroniques mais elles ne possèdent pas les mêmes propriétés mathématiques que les fonctions de Slater puisque :

- Leur dérivée est nulle quand $r \rightarrow 0$,
- elles décroissent trop rapidement quand $r \rightarrow \infty$.

Pour corriger cela, les orbitales atomiques sont donc approximées par plusieurs fonctions Gaussiennes :

$$X_{nim}^G(\vec{r}, s) = NY_{im}(\theta, \varphi)r^{2n-2-1}\text{exo}(-\zeta r^2) \quad (\text{I.35})$$

Les bases STO-nG sont dites minimales et ne sont plus guère utilisées de nos jours. Dans la base STO-3G, chaque orbitale atomique est décrite par une combinaison linéaire de trois fonctions gaussiennes dont l'exposant et le coefficient sont optimisés afin de reproduire au mieux l'orbitale de Slater correspondante [16].

Références

- [1] N. Lebga, Thèse de doctorat de Science, université de Ferhat Abbas-Sétif (2011).
- [2] P.A.M. Dirac, Proc. Roy. Soc(London) 123, (1929) 714.
- [3] P.Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev, 136,(1964)B864.
- [4] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [5] J. C. SLATER, ‘‘A SIMPLIFICATION OF THE HARTREE-FOCK METHOD’’, Physical Review, Vol.81, P.385, 1951.
- [6] Benyettou Samia, Mémoire de Doctorat ‘‘ Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs’’, Université Mohamed Khider de Biskra(2016), page08.
- [7] L.H.Thomas, Proc. Cambridge phil.Sos.23, 542(1927).
- [8] PUTITIN, A.A. (1990) CRYSTALLINE STRUCTURE OF THE CARBIDE FE₇C₃. SOVIET JOURNAL OF SUPERHARD MATERIALS 12.
- [9] Pierre LABEGUERIE ‘‘Modélisation du champ électrique interne d’un solide: application à la détermination des propriétés dérivées de la polarisation. Calcul du spectre de phonon’’. UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L’ADOUR(2005), page42.
- [10] Hannachi L and Bouarissa N 2008 superlatt. Microstr. 44 794.
- [11] P. Chaquin (LCT-UPMC) Pratique de la Chimie Théorique.
- [12] J.P. PERDEW, J. A. CHEVARY, S. H. VOSKO, K.A. JACKSON, M.R. PEDERSON, D.J. SINGH, AND C. FIOLETTI, PHYS. REV. B 46, 6671 (1992).
- [13] P. PERDEW, S. BURKE AND M. ERNZERHOF, PHYS. REV. LET.77, 3865 (1996).
- [14] L.J.Sham, W.Kohn, Phys.Rev145(1966)561.
- [15] Djebli Yacine. Mémoire de MAGISTER’’ Calculs des propriétés magnétiques de nouveaux composés à base de Platine’’. UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE, 2008.
- [16] Stephanie La bouillé Essa ‘‘Etudes Théoriques de Nouvelles Reactio Organom –etalliques : de la Catalyse a l’Or chimie des Lanthanides Divalents’’ Docteur de L’Ecole polytechnique,2012.

II.1. Introduction

Ces dernières années, plusieurs recherches sont orientées vers l'utilisation des matériaux ternaires du groupe IIA-IIIB-VIA qui cristallisent dans de type spinelle composés. Ces composés ont attiré l'attention des physiciens en raison de leurs larges applications technologiques [1].

Les spinelles sont une grande classe de composés solides, qui sont généralement décrits par la formule chimique AB_2C_4 ou A et B sont respectivement soit cations divalents et trivalents ou tétravalents et divalents, respectivement. La lettre C signifie habituellement l'oxygène ou un chalcogène (S, Se et Te) en général. Les composés AB_2C_4 révèlent une grande variété de propriétés physiques selon la composition individuelle. Ce sont des matériaux qui sont candidats pour nombreuses applications en optoélectronique, géophysique, magnétisme, catalyse et environnement [2].

II.2. les matériaux chalcogénures

Le chalcogène est le nom de l'ion négatif (anion) formé à partir d'un élément chimique de la famille des chalcogènes colonne (VI-A) qui a gagné deux électrons. Un chalcogénure est donc généralement un composé chimique contenant au moins un élément chalcogène : oxygène, soufre, sélénium, Tellurisme ou polonium [3].

Figure (II.1) : Portion du tableau périodique montrant les deux familles de semi-conducteur chalcogénure. Le tableau est coloré par groupes : s (orange), d (rouge), p (bleu/vert), et f (violet). Les éléments de la colonne VI-A (Oxygène, Soufre, Sélénium, Tellure, Polonium) sont soulignés en rouge. Les éléments de la colonne IIIA (Bore, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium) sont soulignés en bleu. Les informations suivantes sont indiquées :

- Oxygen group VIA
- Sulphur
- S
- Atomic Number: 16
- Atomic Weight 32.066
- Group labels: s, d, p, f

1	H																			He
2	Li	Be										B	C	N	O	F	Ne			
3	Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar			
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub								
				Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
				Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

Figure (II.1):Portion du tableau périodique montrant les deux familles de semi-conducteur chalcogénure.

II.3. Propriétés structurales

La structure spinelle est nommée d'après la classe de spinelle minérale connu sous le nom Al_2O_3 . Plus généralement, la structure spinelle se réfère à la famille des matériaux avec la formule chimique AB_2C_4 , où A et B sont divalents (A $\frac{1}{4}$ Mg, Zn, Cd.) et trivalents (B $\frac{1}{4}$ Mg, Zn, Cd.) [4].

Dans la structure spinelle AB_2C_4 , les anions C^{-2} forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B. La maille primitive du réseau spinelle possède donc 64 sites A dont 8 seulement sont occupés par des cations métalliques, et 32 sites B dont 16 sont occupés par cations métalliques. Une description simple de la structure consiste à diviser en 8 cubes, appelés octants d'arête $a/2$ [5] le cube primitif d'arête a . La Figure(II.2) montre les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents et les deux sites tétraédriques et Octaédriques.

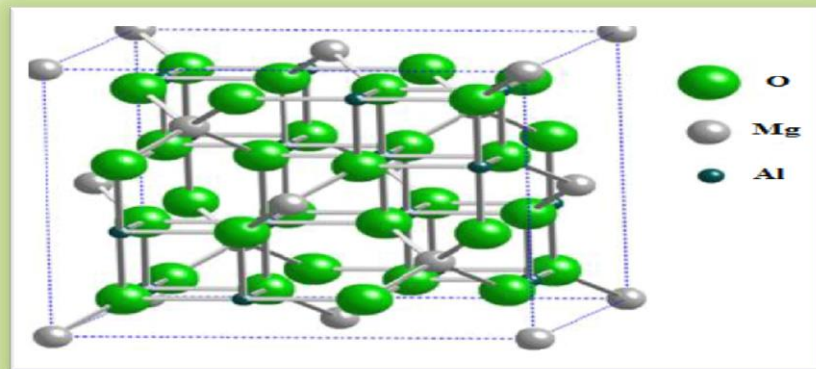


Figure (II.2): Maille primitive du composé $MgAl_2O_4$

II.3.1. Structure spinelle

Dans le réseau d'anions cubiques serrés du réseau spinelle les ions métalliques occupent à la fois des interstices octaédriques et tétraédriques. Il existe deux types de structure spinelle :

II.3.1.1. Spinelles '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 MgB_2C_4 ($B = Y_2 / In_2$), est une structure de spinelle cristallise dans un cubique à faces centrée (CFC) (groupe d'espace, $Fm\bar{3}$). Cette configuration

est due au rayon relativement élevé des ions de l'atome C (C = Se / S) par rapport à celui des cations entrant dans la composition du spinelle. Dans les structures spinelles "normales" ; Il est possible que les cations se distribuent sur les deux sites cristallographiques disponibles [4].

II.3.1.2. Spinelles "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 Mg^{+2} car leurs électrons 2s, 2p et 3s, 5 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 Gastaldi et al où une fraction d'ions A dans les sites d'échange 8a avec le B en 16d [4].

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



λ représentant 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 directe. Pour $0 < \lambda < 1$, le réseau est partiellement inversé, et pour $\lambda = 1$, il est totalement inverse. Pour expliquer la répartition des cations sur les deux sites, seules des considérations électrostatiques et thermodynamiques doivent être prises en compte [4].

II.3.2. Structure de type NiAs

Dans le réseau presque hexagonal serré des structures de type NiAs, les ions métalliques n'occupent que des interstices octaédriques. Pour $C=0$, seule la structure spinelle est adoptée.

La formation du spinelle nécessite un type d'ion, par exemple $Cu(II) 3d^9$, qui est stabilisé sur les sites tétraédriques, et un second ion, par exemple $Ti(III) (3d^1)$, qui est stabilisé sur les sites octaédriques. Cependant, lorsque les deux ions métalliques sont stabilisés sur sites les octaèdres, la structure de type NiAs peut se former. En outre, l'augmentation de la polarisabilité anionique dans la séquence $S < Se < Te$ augmente la stabilisation du site octaédrique, ce qui favorise à son tour la structure de type NiAs.

II.4. Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états [6].

II.4.1. Structure de bande d'énergie électronique

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour des électrons en fonction de leurs vecteurs 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 [7].

Les semi-conducteurs désignent les matériaux capables de rony du courant électrique en ayant des propriétés physiques à mi-chemin entre le métal et l'isolant. La conductivité électrique est intermédiaire entre celle des conducteurs ($\sim 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et des isolants ($\sim 10^{-22}$ à $\sim 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Cette conductivité varie sous l'effet de la température, l'éclairement et la présence d'impuretés (dopage, défauts du réseau) [8].

II.4.2 .Gap direct – Gap indirect :

Le gap 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.

Les structures de bande représentées dans la (Figure. II.3) font apparaitre deux cas fondamentaux des semi-conducteurs :

Les semi-conducteur à gap indirect dont lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des k.

Le semi-conducteur à gap direct pour lesquels ces extrema sont situés au même point de l'espace des k (au centre de la zone de Brillouin, en $K=0$) [9].

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.

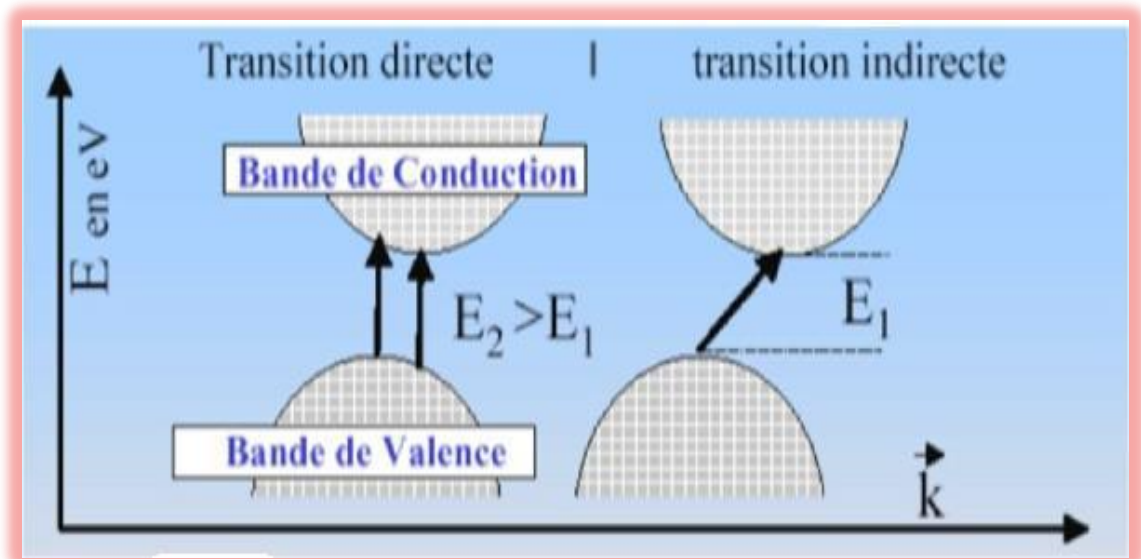


Figure (II.3) : Structure de bande d'énergie du- gap indirect et -gap direct [7].

II.5. Les propriétés élastiques

L'élasticité traite la relation entre déformations et contraintes d'un solide sous l'influence des forces externes. Elle est liée à plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide, la chaleur spécifique, la dilatation thermique, la température de Debye et le point de fusion...etc. [10].

II.5.1. Tenseurs des constantes élastiques

II.5. 1.2. 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_{ij} , est également représenté par une matrice (9 Composantes) comme suit [11]:

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{II.01})$$

Dans la notation σ_{ij} l'indice i indique la direction de la force, et l'indice j réfère la normale appliquée dans la direction x sur une surface unitaire d'un plan dont normal est y.

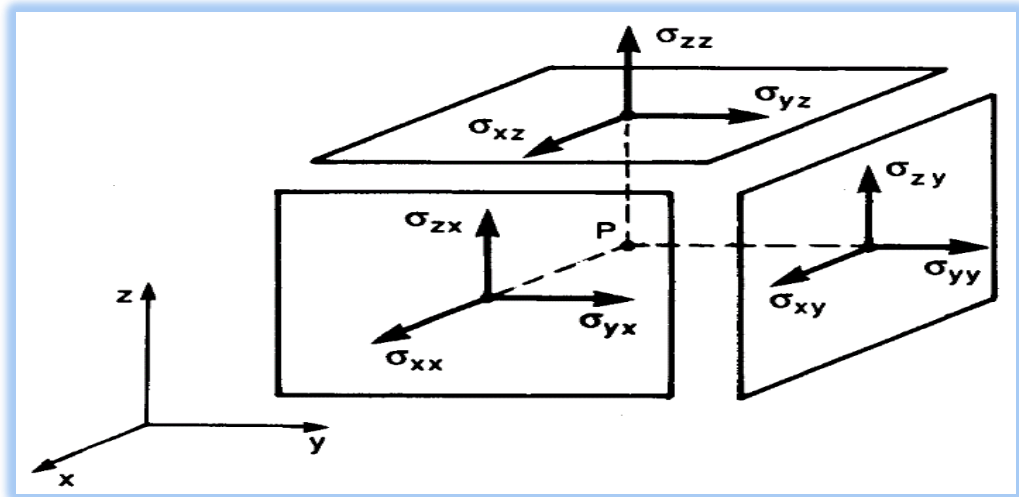


Figure (II.4): Les composantes du tenseur des contraintes [12].

En raison de la symétrie du tenseur de contrainte, $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ le nombre de leurs composantes indépendantes se réduit à 6, trois composantes normales (traction ou compression) σ_{11} σ_{22} σ_{33} . et trois composantes tangentielles (cisaillement) $\sigma_{12} = \sigma_{21}$, $\sigma_{13} = \sigma_{31}$, $\sigma_{23} = \sigma_{32}$.

Les composantes σ_{ii} sont appelées contraintes normales (traction ou compression), car elles agissent perpendiculairement à une facette de normale, O_x , O_y ou O_z . Les éléments σ_{ij} avec $i \neq j$ sont les contraintes tangentielles (cisaillement) 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.

II.5.1.2. Le tenseur de déformation :

La déformation est la modification du volume, ou la forme d'un solide sous l'action des forces extérieures sans que sa masse change. Les déformations sont mesurées à partir d'une position donnée initiale (position de repos), dans laquelle aucune force n'est appliquée à l'objet [12] La déformation est un tenseur de second ordre symétrique $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$ et on l'écrit généralement sous forme matricielle :

$$\epsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{II.02})$$

Les éléments du tenseur des déformations ϵ_{ij} sont définis d'une façon générale par la relation Suivante:

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{du_i}{dx_j} + \frac{du_j}{dx_i} \right) \quad (\text{II.03})$$

Les éléments diagonaux de ce tenseur notées ϵ_{xx} 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} , $\epsilon_{xz,yz}$ représentent les variations d'angles entre les axes O_x , O_y , O_z . Les composantes de la déformation sont des rapports de longueurs et par conséquent ils n'ont donc pas de dimension.

II.5.2 .Elasticité et loi de Hooke des solides isotropes

Les propriétés élastiques d'un matériau sont décrites par une relation constitutive liant les déformations et les contraintes. Une approximation très largement utilisée est celle de la réponse linéaire introduite par Hooke [12], valable dans la limite des faibles déformations pour les matériaux isotropes (un matériau isotrope toutes les directions sont identiques), Cette approximation suppose la proportionnalité entre contrainte et déformation.

En théorie de l'élasticité linéaire, il existe une relation linéaire entre σ et ϵ donnée par la loi de Hooke généralisée [13].

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl} \quad (II.04)$$

Avec $i, j, k, l = 1, 2, 3$ et C_{ijkl} est un tenseur d'ordre 4 appelé tenseur de rigidité élastique et il définit les constantes élastiques du matériau.

On peut définir de façon réciproque le tenseur des constantes de déformabilités (tenseur des compliances) S_{ijkl} par la relation suivante :

$$\epsilon_{ij} = S_{ijkl}\epsilon_{kl} \quad (II.05)$$

Le nombre de combinaisons possibles de quatre indices ijkl est de $3^4 = 81$ composantes.

Les symétries de σ et ϵ ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ et $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$), font en sorte que $C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk} = C_{jilk}$ (ainsi, $S_{ijkl} = S_{jikl} = S_{ijlk} = S_{jilk}$), ce qui permet de réduire le nombre de composantes indépendantes de C_{ijkl} à 36 (matrice de 6x6 composantes). Pour simplifier l'écriture matricielle des composantes des rigidités, Voigt [14] a proposé de remplacer les paires ij par I et kl par J, dont les deux indices I et J varient entre 1 et 6.

Tableau II.1 : Relation de passage de la notation tensoriel (ij, kl) vers la notation matriciel (I, J) [14].

Notation tensorielle	X_X	Y_Y	Z_Z	Y_Z	X_Z	X_Y
	11	22	33	23 ou 32	13 ou 31	12 ou 21
Notation matricielle	1	2	3	4	5	6

Ainsi, la loi de Hooke se met sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (\text{II.06})$$

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

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{51} & S_{52} & S_{53} & S_{54} & S_{55} & S_{56} \\ S_{61} & S_{62} & S_{63} & S_{64} & S_{65} & S_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad (\text{II.07})$$

Le nombre des constantes élastique C_{ij} (ou S_{ij}) indépendantes nécessaires à la description du comportement élastique d'un solide cristallin dépend de sa symétrie.

Le Tableau II.2 donne les sept systèmes cristallins et le nombre de constantes d'élasticité indépendantes, nécessaires à la description de leur comportement élastique.

Tableau II.2 : Le nombre de constantes élastique indépendant pour différente structure cristalline.

Systèmes cristallins	Côtés de la maille	Angles	C_{ij}
Triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	21
Monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	13
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	9
Rhomboédrique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	7-6
Tétragonale	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	7-6
Hexagonale	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	5
Cubique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3

II.5.3. Elasticité des cristaux à symétrie cubique

Les matériaux possédant une symétrie cubique, sont caractérisés par trois constantes élastiques indépendantes, C_{11}, C_{12}, C_{44} , vu que $C_{11} = C_{22} = C_{33}$, $C_{12} = C_{23} = C_{31}$, $C_{44} = C_{55} = C_{66}$, et toutes les autres constantes sont nulles. Le tenseur des constantes élastiques s'écrit sous la forme suivante [15] :

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{II.08})$$

L'inverse de C_{ij} est donnée par la constante suivante :

$$S_{ij} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{II.09})$$

Les C_{ij} et S_{ij} sont reliés entre eux par les relations suivantes [12]:

$$S_{11} = \frac{(C_{11}+C_{12})}{(C_{11}-C_{12})(C_{11}+2C_{12})} \quad (\text{II.10}); \quad S_{12} = \frac{-C_{12}}{(C_{11}-C_{12})(C_{11}+2C_{12})} \quad (\text{II.11});$$

$$S_{44} = \frac{1}{C_{44}} \quad (\text{II.11}); \quad C_{11} = \frac{(S_{11}+S_{12})}{(S_{11}-S_{12})(S_{11}+2S_{12})} \quad (\text{II.12});$$

$$C_{12} = \frac{-S_{12}}{(S_{11}-S_{12})(S_{11}+2S_{12})} \quad (\text{II.11}); \quad C_{44} = \frac{1}{S_{44}} \quad (\text{II.13})$$

II.5.4. Conditions de stabilité mécanique :

Les conditions de stabilité mécaniques sont obtenues en imposant que les valeurs propres de la matrice (II.08) soient positives [15, 16]. Pour un cristal à symétrie cubique, les conditions de stabilité mécaniques sont :

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > C_{12}, C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (\text{II.14})$$

Et le module de compression B doit satisfaire le critère :

$$C_{12} < B < C_{11}$$

II.5.5 Les grandeurs élastiques des solides

Pour obtenir les modules d'élasticités des solides polycristallins, on utilise deux approches définies par Voigt en 1928 [15] et Reuss en 1929 [17].

Les modules de Voigt correspondent à faire une moyenne sur la relation de Hooke (C_{ij}) sur toutes les orientations possibles des grains. Elles reposent sur l'hypothèse que la déformation est uniforme dans chaque grain. Le modèle de Reuss correspondent à faire une moyenne sur la relation inverse (S_{IJ}), elle repose sur l'hypothèse que la contrainte est uniforme dans chaque grain. Pour ces deux approches, on présente quelques modules qui caractérisent la réponse élastiques d'un matériau.

II.5.5.1 Le module de compressibilité :

Le module de compressibilité B nous permet de quantifier la réponse d'un solide à un changement de volume sous pression hydrostatique. Par définition le module de compressibilité s'exprime sous la forme suivante :

$$B = -V_0 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{V=V_0} \quad (\text{II.15})$$

Où, P est la pression et V le volume. Pour une température constante T , ce module est appelé module de rigidité isotherme ou encore module de compressibilité [18]. Le module de compressibilité B se simplifie selon la symétrie du cristal. Pour les systèmes cubiques, il s'exprime par :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{II.16})$$

Ce qui donne dans l'approche définie par Voigt pour un système à symétrie cubique :

$$B_V = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{II.17})$$

En l'approche de Reuss :

$$B_R = 1/3S_{11} + 6S_{12} \quad (\text{II.18})$$

Hill [19] 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 :

$$B_R < B < B_V \quad (\text{II.19})$$

On prend souvent la moyenne des deux (approximation de Voigt-Reuss-Hill (VRH)) qu'est :

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (\text{II.20})$$

II.5.5.2 Le module de cisaillement :

Le module de cisaillement isotrope G d'un matériau polycristallin monophasé mesure la résistance au mouvement de glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans qui leurs sont parallèles. Dans le cas d'un système cubique, on choisit la méthode de Hill [20] pour trouver le module de cisaillement qui prend la forme suivante :

$$G = \frac{1}{2}(G_R + G_V) \quad (\text{II.21})$$

Le module de cisaillement dans l'approche de Reuss (G_R) est :

$$G_R = \frac{5(C_{11} + C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} + C_{12})} \quad (\text{II.22})$$

Le module de cisaillement dans l'approche de Voigt (G_V) est :

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (\text{II.23})$$

II.5.5.3 Le coefficient de Poisson :

Le coefficient de Poisson η 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 suite:

$$\eta = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{II.24})$$

II.5.5.4 Le module de Young :

Le module de Young ou d'élasticité E caractérise la résistance du solide à la déformation uniaxiale. Ce module dépend de [12] :

- ❖ L'énergie des liaisons entre atomes.
- ❖ La nature des forces élastiques de rappel.
- ❖ La structure du matériau (amorphe, cristallin).

Il s'exprime en fonction des modules de compressibilité B et de cisaillement G par la relation suivante :

$$E = \frac{9GB}{3B+G} \quad (\text{II.25})$$

II.5.6. Les vitesses d'ondes élastiques et température de Debye:

Un des paramètres les plus importants qui détermine les caractéristiques thermiques des matériaux est la température de Debye θ_D . C'est un paramètre fondamental important lié à plusieurs propriétés physiques telles que la chaleur spécifique, la température de fusion et l'énergie de vibration au point zéro. En tant que règle générale, une valeur élevée de θ_D implique une conductivité thermique et une température de fusion associées élevées. La température de Debye θ_D peut-être dérivée à partir des vitesses d'ondes acoustiques isotropes qui sont reliées à leur tour aux modules d'élasticité isotropes :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{-1/3} V_m \quad (\text{II.26})$$

Où \hbar est la constante du Planck, K est la constante du Boltzmann, ρ est la densité du matériau. N_A est le nombre de l'Avogadro, M est la masse moléculaire et V_m la vitesse d'onde moyenne. La vitesse moyenne du son est donnée par l'équation suivante [21]:

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{II.27})$$

Où V_l et V_t sont respectivement la vitesse longitudinale et transversale et elles sont données par les expressions suivantes:

$$V_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad \text{Et} \quad V_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}$$

II.5.7. 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 :

$$A_E = \frac{(C_{11}-C_{12}-2C_{44})}{(C_{11}-C_{44})} \quad (\text{II.28})$$

$$A_Z = \frac{2C_{44}}{(C_{11}-C_{12})} = \frac{C_{44}}{C'} \quad (\text{II.29})$$

$$C' = C_{11} - C_{12} \quad (\text{II.30})$$

Les valeurs de $A_E \neq 0$ et $A_Z \neq 1$, indiquent une anisotropie élastique. La déviation de 0 pour A_E 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 $A_Z = 1$.

Références

- [1] T. Hagino, Y. Seki, N. Wada, S. Tsuji, T. Shirane, K. I. Kumagai, and S. Nagata, Phys. Rev. B 51, 12673 (1995).
- [2] A. Govindaraj, E. Flahaut, C. Laurent, A. Peigney, A. Rousset, C.B.R.Rao, An investigation of carbon nanotubes obtained from the decomposition of methane over reduced Mg_{1-X} M X Al₂ O₄ spinel catalysts, Journal of material research 14(199) 2567-2576.
- [3] NAÏMA NEGOUÏ, Mémoire de MASTER « ETUDE STRUCTURALE DES DEUX COMPOSES SPINELLE Cu_{1.05}Cr_{1.05}Zr_{0.95}Se₄ et Cu_{1.15}Cr_{1.15}Zr_{0.85}Se₄ » 2015.
- [4] A. Ingram, R Golovchak, M.Kostrzewa, S. Wacke, M. Shpotyuk, o.shpotyut, Compositional dependences of average positron lifetime in binary As-S/Se glasses, physica B : Condensed Matter 407(2012)652-655.
- [5] Karima BELAKROUM, thèse de docteur, Université Mentouri-Constantine.
- [6] R. Tressler, F.Hummel, V. Stubican, Pressure-Temperature Study of Sulfospinels, Journal of the American Ceramic Society 51 (1968) 648-651.
- [7] Fermi E, Z. Phys. 48 (1928) 73.
- [8] H. Mathieu, T. Bretagnon, P. Lefebvre, Physique des Semi-conducteurs et des Composants Electroniques-Problèmes Résolus, Dunod 2001.
- [9] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B14, 556 (1976).
- [10] N. CHOUIT: « Etude ab-initio des différentes propriétés structurales, électroniques, Optiques et thermiques des composés ternaires (CaLiF₃ et SrLiF₃) par la méthode FPLAPW », Thèse de Doctorat, Université de ANABA, 2014.
- [11] P. Pavlov, A. Khokhlov. Physique du solide. Ed. Mir, Moscou, 1989, 486 p.
- [12] C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide. Dunod. 1972.
- [13] E. Dieulesaint, D. Royer. Ondes élastiques dans les solides. Application au traitement du signal. Ed. Masson, Paris 1974, 6, 407.
- [14] W. Voigt. Lehrbuch der Kristallphysik. Leipzig: Teubner; 1928.
- [15] J. F. Nye, Physical properties of crystal, Oxford University Press, Oxford, 1957.

- [16] A. Zaoui and W. Sekkal, *Phy. Rev. B.* 2002, 66, 174106.)
- [17] A. Reuss and Z. *Angew. Math. Mech.* 1929, 9, 49.
- [18] Y. Adda, J. Dupouy, J. Philibert and Y. Quere, *Elements de metallurgie physique*, vol. 1 (INSTN – CEA, 1987).
- [19] P. Wachter, M. J. Filzmoser and Rebizant, *Physica. B.* 2001, 293, 199.
- [20] R. Hill, The elastic behaviour of a cristalline aggregate, *Proceedings of the Physical Society A* 65 (1952) 349.
- [21] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 24 (1963) 909.
- [22] A.G. Every, *Phys. Rev. B* 22 (1980) 1746.
- [23] C. Zener, *Elasticity and Anelasticity of Metals*, University of Chicago Press, Chicago, 1948.
- [24] R.E. Newnham, *Properties of Materials; Anisotropy, Symmetry, Structure*, Oxford University Press, New York, 2005
- [25] D. H. Chung, W. R. Buessem, *J. Appl. Phys.* 38 (1967) 201.

III.1.Introduction :

Dans ce chapitre nous allons discuter et présenter les résultats de nos calculs des propriétés structurales, électroniques, élastiques des composés MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$ qu'ont des structures cubiques, Les calculs ont été réalisés en utilisant le code CRYSTAL09 [1].basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et Hartre-Fock dans les deux approximations LDA, GGA.

III.2.Le code CRYSTAL :

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

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) ; les polymères (1 dimensions) et les nanotubes 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 et 17.Nous avons utilisé la CRYSTAL 09.

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, vibrationnelles et piézoélectrique, 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 crystal et le module propriétés [1].

Le module crystal est utilisé pour les calculs :

- La convergence d'énergie.
- Propriétés structurales (équation d'états, optimisation de paramètre de maille, optimisation de la fonction de la base).
- Propriétés élastiques, les propriétés vibrationnelles, piézoélectrique et ainsi que les propriétés photoélectriques.

Le module “Propriétés” permet de déterminer :

- La structure de bande.
- Le DOSS.
- La densité de charge.
- L'analyse de la population de Millikan.

Les principaux avantages du code de Crystal :

Ce code Crystal permet :

- D'exploiter en profondeur et optimisé de la symétrie et cela à tous les niveaux de calcul.
- La réduction en générale significative du cout de calcul pour les structures périodiques.
- La réduction en générale de la symétrie à l'identité dans les grandes molécules et dans les grands systèmes cristallins montrant habituellement de nombreux opérateurs de symétrie.

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

Les données nécessaires pour effectuer un calcul de structure sont :

- La géométrie 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 élémentaire.

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

Les paramètres d'entrée pour les composés MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$ sont regroupés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Les paramètres d'entrée pour les composés MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$

	<i>CRYSTAL INPUT</i>		La description
	<i>MgY₂Se₄</i>	<i>MgIn₂S₄</i>	
1-Donnée Géométriques	MgY₂Se₄ Crystal	MgIn₂S₄ Crystal	titre
	0 0 0	0 0 0	Le cristal en 3D
	227	227	Group d'espace
	11.57 [3]	10.615 [2]	Paramètre de maille
	3	3	Nombre d'atomes
	12 (0.375, 0.375, 0.375) [3] 39 (0, 0, 0) 34 (0.248, 0.248, 0.248)	12 (0.125, 0.125, 0.125) [2] 49 (0.5 ,0.5, 0.5) 16 (0.256, 0.256, 0.256)	Numéro atomique et les positions des atomes
	END	END	La fin de la partie la géométrie
	2- Base set	Mg_8-61G_causa_1985 Y_POB_DZVP_2018 Se_pob_TZVP_2012	Mg_8-61G_causa_1985 In- 9763111- 631_Rothballer_2013 S_86-3111G**_bredow_2004
END		END	La fin de la partie de la BASE
3- Méthode Hf et DFT	Partie optionnelle (HF, DFT)		LDA / GGA
4-SCF	SHRINK (Kpt) 8 8 Contrôle de SCF END		Le nombre de Kpt de zone de Brillouin (à chaque fois modifié) La fin de SCF

III.4.Choix des fonctions de base :

Les orbitales cristallines exprimées comme une combinaison linéaire de fonction de Bloch, sont évaluées dans le réseau réciproque. Chaque fonction de Bloch est construite à partir d'orbitales atomiques localisées (OA), qui sont des contractions (combinaison linéaire à coefficients constants) des orbitales gaussiennes. Chaque Gaussienne est le produit d'une fonction radiale et d'une fonction angulaire. Dans la plupart des cas, des bases d'orbitales atomiques prennent en compte tous les électrons du système ont été utilisées [4].

Les fonctions atomiques sont choisies à partir de la librairie de fonctions de base du CRYSTAL09 [1].

II.5. Propriétés structurales des composés MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$

Avant de calculer les propriétés électroniques, élastiques, on calcule les propriétés structurales des deux matériaux. MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$.

Les deux matériaux MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$ se cristallisent dans la structure cubique à faces centrées de chalcogénure. La structure cristalline des deux composés est représentée dans la figure suivante (Figure III .1):

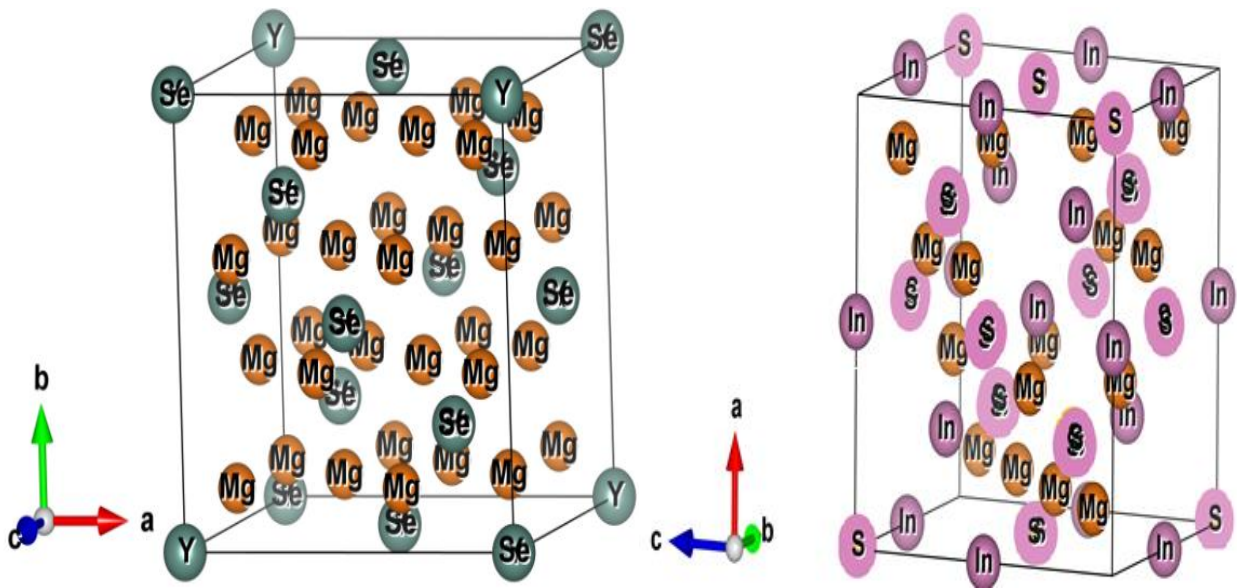


Figure (III.1): La structure cristalline des composés MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$

III.5.1. Convergence de E et NK-point

En 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 les semi-conducteurs afin d'assurer la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision. Dans cette étude, on a choisi le critère de convergence de l'énergie totale égale à 10^{-7} (A. u). Les résultats de convergence sont donnés dans les tableaux III.2, pour les deux composés MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$ et pour les deux fonctionnelle LDA et GGA.

Tableau III.2: les valeurs de convergence des composés MgY_2Se_4 et MgIn_2S_4

		NK point	Cycle	$E_{\text{tot}}(\text{AU})$	$\Delta E(\text{AU})$	$P_x(\text{AU})$
MgY_2Se_4	LDA	8 8	11	-3.280817341567E+04	6.26E-07	9.67E-05
	GGA	9 9	14	-3.287054970266E+04	4.11E-09	3.49E-06
MgIn_2S_4	LDA	6 6	17	-2.649236114257E+04	-2.87E-09	2.48E-06
	GGA	8 8	12	-2.654008069420E+04	-4.57E-09	1.48E-05

Les Conditions de convergence sont :

ΔE est l'écart d'énergie entre le cycle $i+1$ et le cycle i .

P_x est la densité électronique pour chaque cycle. L'énergie minimale est obtenue lorsque la densité électronique du cycle $i+1$ est proche de celle du cycle i .

III.5.2.Optimisation de la géométrie

Par définition, un composé à l'équilibre possède l'énergie la plus basse. Le préalable à tout calcul de propriété est la détermination de cette énergie, et donc la configuration la plus stable d'un système dans un environnement donné. En effet, les positions atomiques d'équilibre sont déterminées par le biais de l'algorithme modifié du gradient conjugué proposé par Schlegel [4].

L'optimisation de la géométrie est donc indispensable. La procédure de minimisation de l'énergie se fait par la technique du conjugué, implémentée dans le programme CRYSTAL09 [4].

Quatre critères d'optimisation sont utilisés :

La force maximale appliquée pour déplacer chaque atome soit inférieure à $0.00045 \text{ Hartree } \text{Å}^{-1}$, ce qui peut être assimilée à une force nulle.

L'écart type de la force appliquée pour déplacer chaque atome soit inférieur à $0.000300 \text{ Hartree } \text{Å}^{-1}$, Ce qui peut être assimilée à une valeur nulle.

Le déplacement maximal d'un atome entre deux itérations soit inférieur à 0.001800 Å .

L'écart type du déplacement des atomes entre deux itérations soit inférieur à 0.001200 Å .

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.

Le tableau III.3 : donne les valeurs des paramètres optimisés des composés MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$ dans les approximations LDA et GGA.

Tableau III.3 : Valeurs des paramètres optimisés de composé MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$ dans les approximations LDA et GGA

	MgY₂Se₄		MgIn₂S₄	
	LDA	GGA	LDA	GGA
NK Point	8 8	9 9	6 6	8 8
Paramètre de maille(Å)	10.71783521	10.74456372	10.89698327	10.620616743
Positions Atomique	Mg (0.375,-0.125,-0.125) Y (0, 0, 0) Se (0.244,0.244, 0.244)	Mg (0.375,-0.125,-0.125) Y (0, 0, 0) Se (-0.244,-0.244,-0.244)	Mg (0.125,0.125, 0.125) In (-0.5,-0.5,-0.5) S (0.256,0.256, 0.256)	Mg (0.125,0.125, 0.125) In (-0.5,-0.5,-0.5) S (0.256,0.256, 0.256)
V₀(Å³)	308.9767	344.8487	318.3499	299.019840
E₀(AU)	-3.2805E+4	-3.2869E+4	-2.6492E+4	-2.6558 E+4

On constate que, pour les deux approximations LDA et GGA, la valeur du paramètre de maille calculée, pour le composé MgY_2Se_4 , est inférieure à celle obtenue expérimentalement. Par contre la valeur du paramètre de maille expérimental et calculé pour le matériau $MgIn_2S_4$ est presque la même, et cela pour les approximations LDA et GGA.

III.5.3. Equations d'état

L'équation d'état (EOS) établie 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 [4]. Ces paramètres sont calculés à partir de l'algorithme EOS implémenté dans le CRYSTAL09.

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 Murnaghan [5] qui est donnée par l'expression suivante:

$$E_{\text{tot}}(V) = E_0(V) + \frac{B_0 V}{B'} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'-1} \quad (\text{III.01})$$

Cette équation permet également de prédire la phase du matériau la plus stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre. Ces propriétés ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Monaghan [6] :

Le module de compression B est déterminé par :

$$B_0 = V_0 \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.02})$$

$$\left. \frac{\partial B_0}{\partial P} \right|_{P=0} = B'_0 \quad (\text{III.03})$$

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 $E_{\text{tot}}(V)$.

Les courbes donnant la variation de l'énergie en fonction du volume pour les composés MgY_2Se_4 et MgIn_2S_4 sont données dans les figures [(III.2 et III.3)

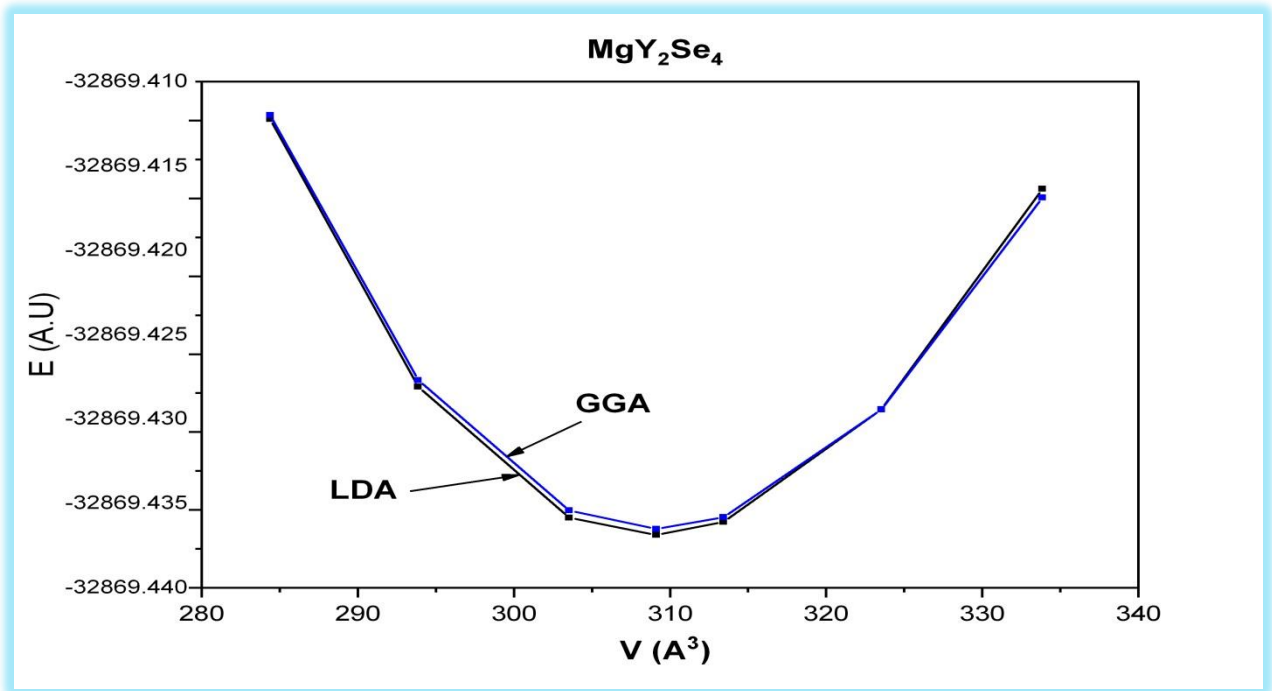


Figure (III.2): Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé MgY_2Se_4 avec les deux approximations LDA et GGA

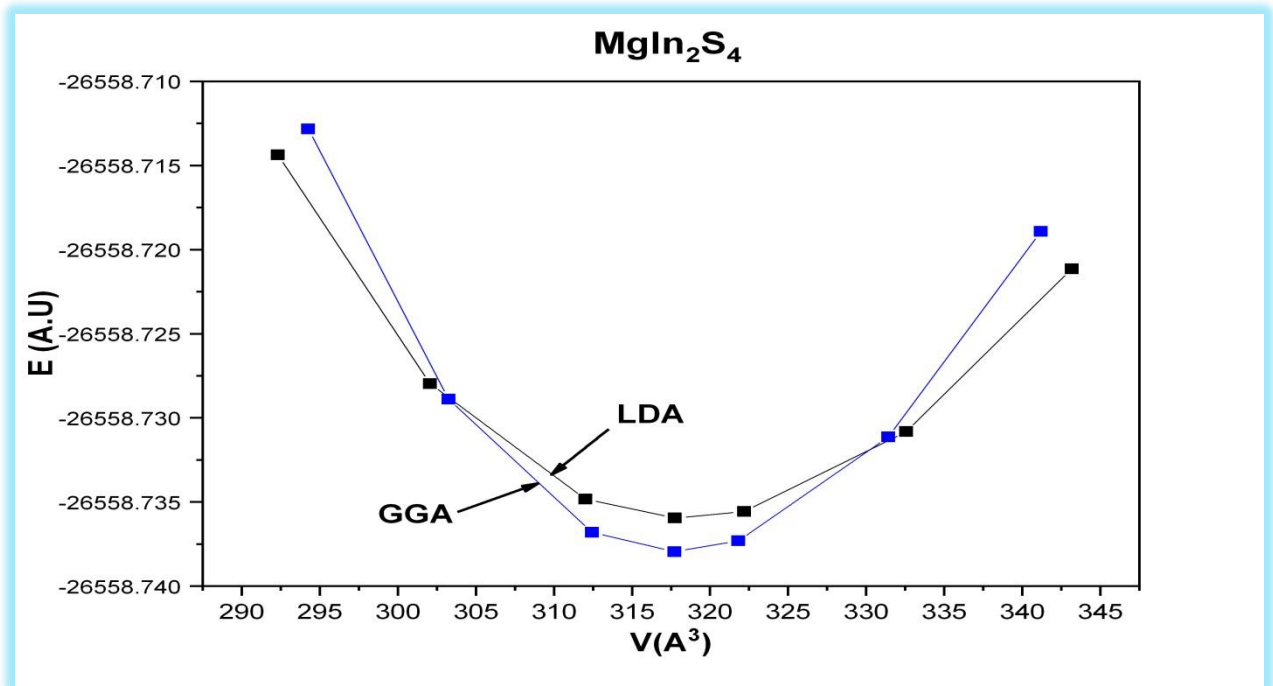


Figure (III.3): Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé MgIn_2S_4 avec les deux approximations LDA et GGA

Les résultats obtenus pour les paramètres structuraux des composés MgY_2Se_4 et MgIn_2S_4 pour les deux approximations (LDA, GGA) sont donnés dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Paramètres structuraux à l'équilibre pour le composé MgY_2Se_4 et MgIn_2S_4

		Volume (Å ³)	Energie (AU)	Module de rigidité B(GPA)	Dérivé du module de rigidité B'
MgY_2Se_4	LDA	280.0145	-32808.216452	104.15	3.59
	GGA	344.8487	-32869.43687267	88.26	3.48
MgIn_2S_4	LDA	318.3499	-26492.36095590	76.01	4.28
	GGA	299.5242	-26558.73794213	98.70	4.11

Remarque :

Nous constatons que la valeur de B donnée par l'approximation LDA du matériau MgY_2Se_4 est plus grande que celle obtenue par l'approximation GGA et la valeur de B du matériau MgIn_2S_4 pour l'approximation GGA est plus grande que celle obtenue par l'approximation LDA. 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. Propriétés électroniques du composé MgY_2Se_4 et MgIn_2S_4

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser la structure électronique d'un composé.

III.6.1. Echantillonnage de la zone de Brillouin

Dans l'étude des solides, on est très souvent amené à calculer une moyenne d'une fonction périodique de K (vecteur d'onde) sur la zone de Brillouin (ZB). De tels calculs sont souvent longs et compliqués puisqu'en principe ils demandent la connaissance des valeurs de la fonction en tout point de la ZB et à cause du nombre infini d'électrons, un nombre infini de points k sont présents dans cette zone. En pratique, la connaissance des valeurs des fonctions d'un ensemble réduit de points k dans la ZB est suffisante pour obtenir la valeur moyenne de ces fonctions à travers la ZB. Pour obtenir une grande exactitude dans les calculs, il est nécessaire en générale de connaître les valeurs de la fonction d'un ensemble de points suffisamment large.

De nombreuses procédures existent pour générer les pavages des points. On peut citer celle de Chadi et Cohen [7] et celle de Monkhorst et Pack [8]. C'est cette dernière que nous avons utilisé dans ce mémoire.

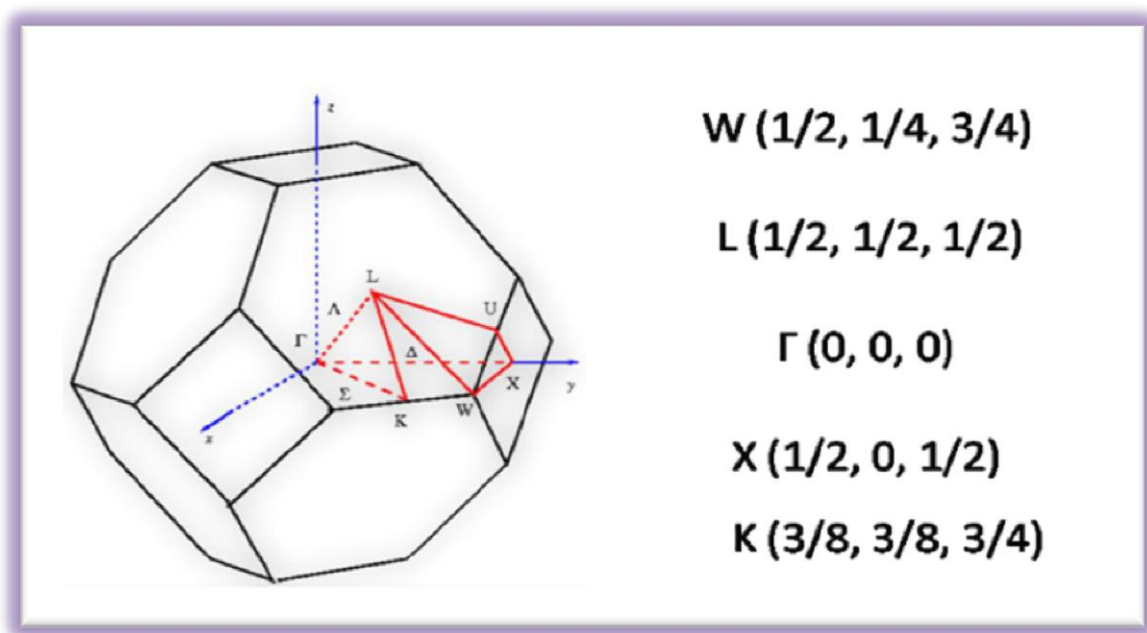


Figure (III.4): Première zone de Brillouin d'un réseau cfc selon les points de haute symétrie indiquée

II.6.2. Structure de Bande électroniques :

Nous avons calculé les structures de bande des deux composés MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$ le long des directions de point de hautes symétries dans la première zone de Brillouin à l'aide des deux approximations LDA et GGA.

a-Pour MgY_2Se_4 :

Une première comparaison entre les spectres de structure de bandes donnés sur la figure (III.5) révèle une topologie similaire pour LDA et GGA. Les spectres de structure de bandes électroniques sont entièrement identiques.

D'après la figure (III.5), nous remarquons que, pour l'approximation LDA, le spectre de structure de bandes du composé MgY_2Se_4 est compris dans le domaine énergétique [-3, 8 eV] alors, pour l'approximation GGA, le spectre de la structure de bandes est dans le domaine énergétique [-4.9, 13eV].

La bande de conduction débute à partir de 0.66 eV et à partir pour LDA et 1.55 eV pour GGA. On constate que, dans le cas des deux approximations, le minimum de la bande de valence et le maximum de la bande de conduction se trouvent au point G. Par conséquent le composé MgY_2Se_4 possède un gap direct [G – G].

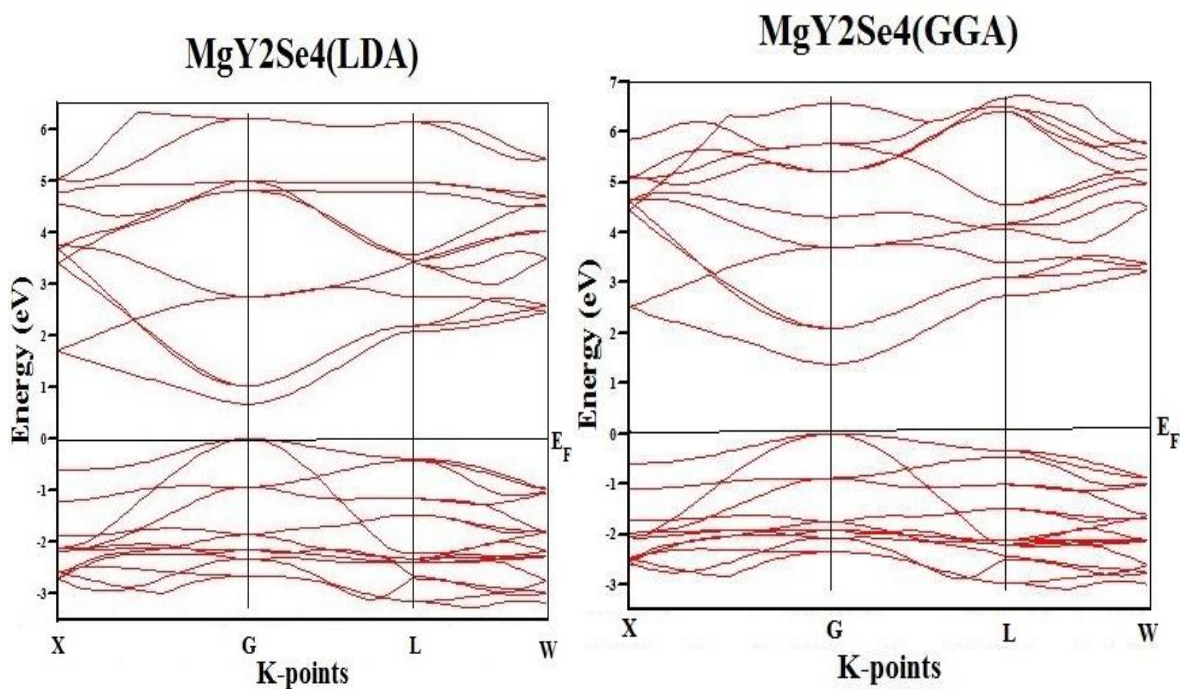


Figure (III.5): Structure de bandes de MgY_2Se_4 (LDA et GAA)

b-Pour MgIn_2S_4 :

Le spectre de structure de bandes donnée sur la figure (III.6) révèle une topologie similaire pour LDA et GGA. Les spectres de structure de bandes électroniques sont entièrement identiques.

D'après la figure (III.6), nous remarquons que, pour l'approximation LDA, le spectre de structure de bandes du composé MgIn_2S_4 est compris dans le domaine énergétique [-2.5, 7eV] alors, pour l'approximation GGA, le spectre de la structure de bande est dans le domaine énergétique [-2.5, 15.1eV].

La bande de conduction débute à partir de 2ev pour LDA et 3ev pour GGA. On constate que, dans le cas des deux approximations, le minimum de la bande de valence se trouve au point G tandis que le maximum de la bande de conduction se trouve au point G et par conséquent $MgIn_2S_4$ possède un gap direct [G - G].

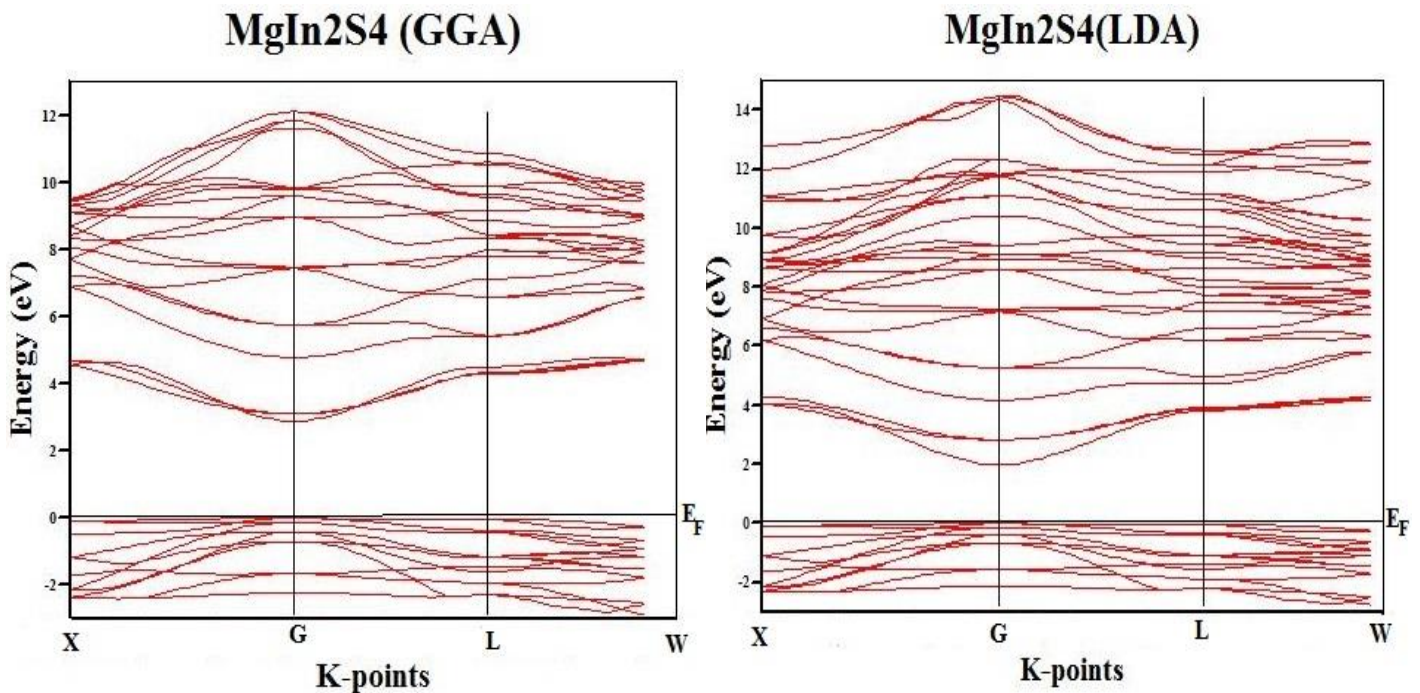


Figure (III.6): Structure de bandes de $MgIn_2S_4$ (LDA et GAA)

Dans le tableau (III.5), sont donne de les résultats de la valeur du gap pour l'approximation LDA et GGA des deux matériaux MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$.

Tableau(III.5) : les valeurs du gap pour les composés MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$ avec les approximations LDA et GGA.

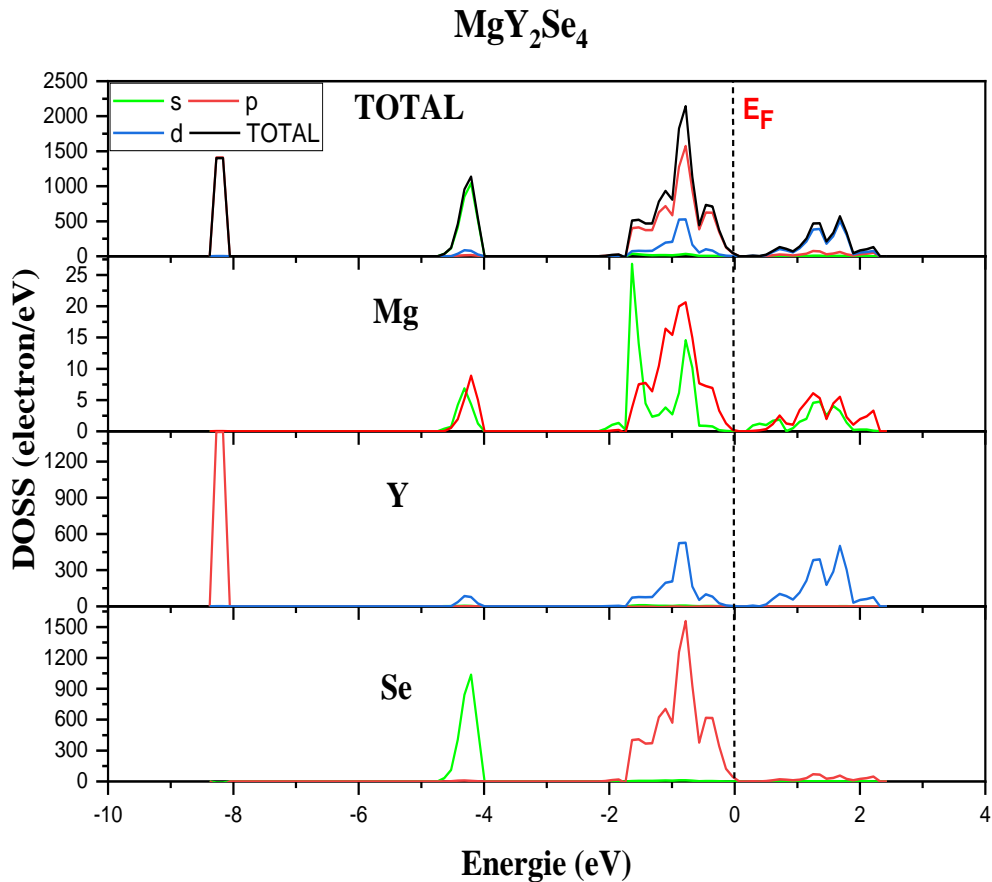
Composés	Méthode	Eg (eV)
MgY_2Se_4	LAD	0.6737
	GGA	1.3848
$MgIn_2S_4$	LDA	1.9764
	GGA	2.8867

III.6.3.La densité d'états électronique

La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite l'étude de la structure de bande électronique et La densité d'états partielle et totale (PDOS et TDOS) qui vont nous permettre d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau.

Les densités d'état total et partiel calculées sont montrées dans les figures suivant :

Pour le matériau MgY_2Se_4 :



Figure(III.7): Densité d'états électroniques pour le composé MgY_2Se_4 pour approximation LDA

Les densités d'états totale (DOS) et partielle de la composés MgY_2Se_4 obtenues par les méthodes LDA sont représentées dans les Figures (III.7).

Les états de valences Bv sont situés juste entre -9ev et 0ev. Ils sont divise on son groupes :

Le premier groupe est sont situés entre -9ev et -4ev. Il est principalement formés par l'état s de Se et p de Y avec une petite contribution de s et p de Mg. La contribution de s de Se est dominante.

Le deuxième groupe est sont situés entre-2ev et 0ev. Il est compose principalement de s et p de Mg, d de Y avec une petite contribution de p de Se. La contribution de p de Se est dominante.

Les états de conduction Bc sont situés juste entre 0 ev et 2.5 ev. Ils sont principalement formés par l'état d de Y et s et p de Mg avec une petite contribution de s et p de Se.

Pour le matériau MgIn_2S_4 :

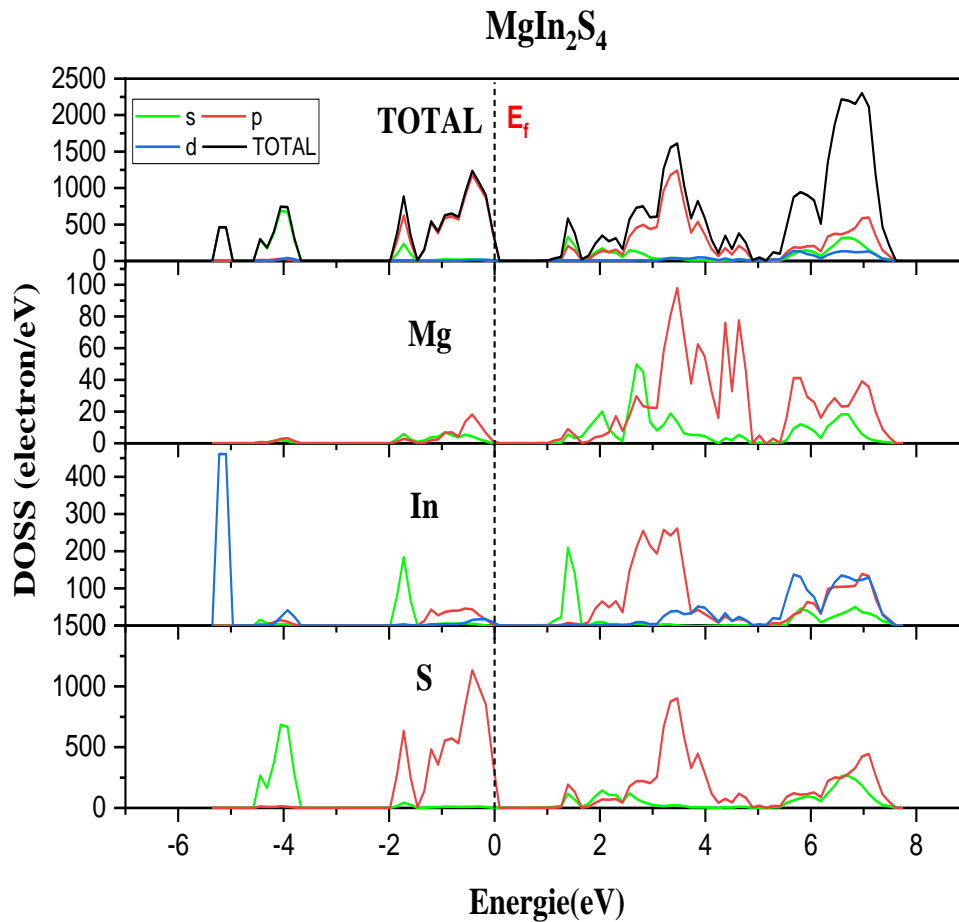


Figure (III.8) : Densité d'états électroniques pour le composé MgIn_2S_4 pour approximation LDA

Les densités d'états totale (DOS) et partielle de la composés MgIn_2S_4 obtenues par les méthodes LDA sont représentées dans les Figures (III.8).

Les états de valences Bv sont situés juste entre -6ev et 0ev. Ils sont divisé on son groupes :

Le premier groupe est sont situés entre -6ev et -3.7ev. Il est principalement formé par l'état s de S avec contribution de d de In. La contribution de s de In est dominante.

Le deuxième groupe est sont situés entre-2ev et 0ev. Il est compose principalement de P de S, de s de In avec une petite contribution de p et s de Mg. La contribution de p de S est dominante.

Les états de conduction Bc sont situés juste entre 1.2ev et 8 ev. Elle est contribution de s et p de Mg et de d de In, avec une petite contribution de s et p de S. La contribution dominante est s et p de Mg.

III.6.4. Analyse de population de Mulliken :

Nous avons utilisé deux approximations LDA et GGA pour distinguer la nature de liaison entre les atomes pour les matériaux MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$. Pour cela, nous avons calculé la charge transférée entre les cations et les anions en se basant sur l'analyse de population de Mulliken.

Les résultats de calcul de charges partielles des orbitales, de la charge totale pour chaque atome et la charge transférée entre les composés MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$ sont montrés dans le tableau (III.6).

Tableau (III.6): L'analyse de population de Mulliken pour les composés MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$ avec les deux approximations LDA et GGA.

Composés	Méth	Atome A	Z	Charge Total	Charge effective	Atome B	Distance entre A-B(Å)	recouvrement
MgY_2Se_4	LDA	Mg	12	10.681	1.319	Se	2.427	0.103
		Y	39	38.747	0.253	Se	2.619	-0.122
		Se	34	34.456	-0.456	-	-	-
		Y	39	38.089	0.911	Se	2.661	-0.099
	GGA	Mg	12	10.512	1.48	Se	2.370	0.083
		Y	39	38.089	0.911	Se	2.661	-0.099
		Se	34	34.827	-0.827	-	-	-
		Se	34	34.827	-0.827	-	-	-
$MgIn_2S_4$	LDA	Mg	12	10.428	1.572	S	2.488	0.065
		In	49	47.041	1.959	S	2.652	0.098
		S	16	17.373	-1.373	-	-	-
		S	16	17.373	-1.373	-	-	-
	GGA	Mg	12	10.352	1.648	S	2.417	0.059
		In	49	46.795	2.205	S	2.587	0.083
		S	16	17.514	-1.514	-	-	-
		S	16	17.514	-1.514	-	-	-

a-Pour MgY_2Se_4 :

Dans le cas de l'approximation LDA, l'atome Mg et Y transfèrent, une charge égale à 1.319 e et à 0.253 e, respectivement. L'atome Se reçoit une charge de -0.456e de la charge totale transférée par les deux atomes Mg et de l'atome de Y.

Dans le cas de GGA l'atome Mg et Y transfèrent, une charge égale à 1.48e et à 0.911e, respectivement. L'atome Se reçoit une charge de -0.827e de la charge totale transférée par les deux atomes Mg et de l'atome de Y.

b-Pour $MgIn_2S_4$:

Dans le cas de l'approximation LDA, l'atome Mg et In transfèrent, une charge égale à 1.572e et à 1.9591e, respectivement. L'atome Se reçoit une charge de -1.373e de la charge totale transférée par les deux atomes Mg et de l'atome de In.

Dans le cas de GGA l'atome Mg et In transfèrent, une charge égale à 1.648e et à 2.205e, respectivement. L'atome Se reçoit une charge de -1.514 e de la charge totale transférée par les deux atomes Mg et de l'atome de In.

Les résultats des calculs suggèrent les états de valence effectifs.

Pour les composé MgY_2Se_4 : l'approximation LDA donne $Mg^{+1.319} Y_2^{+0.253} Se_4^{-0.456}$ et pour GGA donne $Mg^{+1.48} Y_2^{+0.911} Se_4^{-0.827}$.

Pour les composé $MgIn_2S_4$: l'approximation LDA donne $Mg^{+1.572} In_2^{+1.959} S_4^{-1.373}$ et pour GGA donne $Mg^{+1.648} In_2^{+2.205} S_4^{-1.514}$.

On peut remarquer que les liaisons formant le composé MgY_2Se_4 est plus courte que celles qui forme le composé $MgIn_2S_4$ pour les deux approximations. En outre, les liaisons calculées par LDA sont grandes par rapport à celles calculées par GGA. Cette situation concerne les deux composés MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$.

III.7. Les propriétés élastiques :

Les constantes élastiques et le module de compressibilités ont été calculés en employant l'algorithme ELASTCON de CRYSTAL09 [09].

Le comportement élastique d'un monocristal cubique se caractérise complètement par trois constants élastiques indépendants C_{11} , C_{12} et C_{44} .

- ❖ La constante élastique C_{11} reflète la résistance du cristal à la compression unidirectionnelle suivant les directions principales, la résistance à la contrainte (compression ou traction) appliquée sur les plans {100} suivants les directions $\langle 100 \rangle$.
- ❖ La constante C_{12} n'a pas de signification physique simple mais sa combinaison avec d'autres constantes fournit des informations supplémentaires au sujet du comportement élastique des matériaux cubique.
- ❖ La constante C_{44} représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (100) suivant la direction [10].

III.7.1. Les constantes élastiques :

Les valeurs de C_{11} , C_{12} , C_{44} et C' , calculées à 0 GPa, en utilisant les approximations GGA et LDA sont énumérées dans le tableau (III.7). Les matériaux étudiés sont caractérisés par une grande valeur de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44} , signifiant qu'ils sont plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement. Les valeurs élevées des constantes élastiques C_{11} reflètent la dureté de la liaison covalente Mg-S et Mg-Se qui se trouve suivant les directions principales [100], [010] et [001]. Il peut être remarqué que C_{11} décroît en valeurs lorsque l'on passe de MgY_2Se_4 à $MgIn_2S_4$, les constantes élastiques étant inversement proportionnelles aux paramètres de maille et ainsi aux distances entre les atomes. Donne les relations de la valeur A_z et C' donc l'équation II.29 et II.30 (chapitre II).

Tableau (III.7): Les constantes élasticités C_{ij} pour les composés MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$, calculées en utilisant les deux approximations LDA et GGA.

Composés	Fonctionnelle	C_{11} (Gpa)	C_{12} (Gpa)	C_{44} (GPa)	C' (Gpa)	A_z (GPa)
MgY_2Se_4	LDA	181.49	65.76	71.94	115.73	1.24
	GGA	158.01	53.83	65.67	104.18	1.26
$MgIn_2S_4$	LDA	98.52	64.53	41.86	33.99	2.46
	GGA	131.55	82.35	54.72	49	2.23

A partir du tableau (III.07), les valeurs du coefficient d'anisotropie de Ziner, A_z , obtenues à 0 GPa pour les deux composés MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$ par les deux approximations LDA et GGA sont différentes de 1 ($A_z > 1$), indiquant ainsi qu'ils sont élastiquement anisotropes. Ce qui indiquant aussi que les deux composés MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$ sont plus rigides suivant les directions diagonales $\langle 111 \rangle$. Cette rigidité augmente en allant de MgY_2Se_4 vers $MgIn_2S_4$. Les valeurs du coefficient d'anisotropie de Zoner.

III.7.2. La stabilité mécanique :

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 [10-11]. Selon Born, une condition nécessaire à la stabilité mécanique et que la matrice des constantes élastiques soit positivement définie. Pour une structure cubique, les critères de stabilité mécanique sont :

$$C_{11} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{11} > C_{12}, \quad C_{11} + 2C_{12} > 0$$

Et le module de compression B doit satisfaire le critère :

$$C_{11} > B > C_{12}$$

D'après ces résultats, nous constatons que les critères de stabilité sont satisfaites. Par conséquent, le composé est élastiquement stable.

III.7.3. Les modules d'élasticité

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

Tableau (III.8) : Valeurs calculées des modules d'élasticité (GPa) pour les composées MgY_2Se_4 et MgIn_2S_4 par les deux approximations LDA et GGA.

composés	méthodes	G_H	G_R	G_V	B_H	E	η	B/G
MgY_2Se_4	LDA	65.94	65.57	66.31	104.35	163.40	0.239	1.58
	GGA	59.86	59.47	60.24	88.56	146.55	0.224	1.479
MgIn_2S_4	LDA	29.16	26.40	31.91	75.86	77.54	0.330	2.601
	GGA	39.70	36.73	42.67	98.76	105.03	0.323	2.487

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 [12]. D'autres auteurs prennent un rapport plus grand $B/G \geq (2.67)$ [13]. Donc, on remarque que la valeur de B/G est de 1.58, 1.479 et 2.601, 2.487 pour MgY_2Se_4 et MgIn_2S_4 pour les deux approximations LDA et GGA respectivement, alors le composé MgY_2Se_4 est fragile et que le composé MgIn_2S_4 est ductile.

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

- Le module de compressibilité B obtenu par les propriétés élastique (ELOS) 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'élasticités, du module de rigidité et de module de cisaillement de marteaux MgY_2Se_4 sont grandes par rapport au marteaux MgIn_2S_4 pour les deux l'approximation LDA et GGA.

Les valeurs des constantes d'élasticités, du module de rigidité et de module de cisaillement de marteaux MgY_2Se_4 obtenus par LDA sont plus grandes par rapport à celles obtenues par GGA. La même remarque est faite pour le matériau MgIn_2S_4 .

- Le module de Young (E) calculé de MgY_2Se_4 est petit par rapport a celui de MgIn_2S_4 . Donc le composé MgY_2Se_4 est plus élastique pour les deux méthodes (LDA et GGA).

La Valeur de module de compressibilité (B) de MgY_2Se_4 est plus grand que celles de composé MgIn_2S_4 , donc MgY_2Se_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 ou' 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 [14]. Pour les matériaux covalents η est petit ($\eta = 0.1$), tandis que pour les matériaux métalliques $\eta = 0.33$ [15].

Les valeurs de l'état calculées par les deux approximations pour le composé MgY_2Se_4 , sont supérieures à 0.2 et celles du composé $MgIn_2S_4$ sont supérieures à 0.3. Ce qui montre que les liaisons chimiques sont des liaisons ioniques, Les petites valeurs de η nous indiquent la stabilité mécanique de ces matériaux.

III.7.4. Vitesses d'ondes élastiques :

Les valeurs calculées pour les vitesses d'ondes élastiques anisotropes pour composées MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$, sont données dans le tableau (III.9). On peut constater, à partir de ce tableau, que les ondes élastiques longitudinales sont plus rapides suivant la direction [111], comparées aux directions [110], et [100] confirmant ainsi que [111] est la direction la plus rigide. Les ondes transversales se propagent plus rapidement suivant les directions [111] et elles sont plus lentes suivant [110] et [111] pour les composées MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$.

Tableaux (III.9) : Les vitesses d'ondes suivant les directions principales [100], [110] et [111]

Composé	Méthodes	v_l^{111}	v_l^{100}	v_l^{110}	v_{t1}^{111}	v_{t1}^{100}	v_{t1}^{110}	v_{t2}^{110}
MgY_2Se_4	LDA	5.968	5.681	5.897	3.335	3.577	3.577	3.208
	GGA	5.914	5.602	5.838	3.353	3.611	3.611	3.216
$MgIn_2S_4$	LDA	5.745	4.970	5.562	2.517	3.239	3.239	2.064
	GGA	6.370	5.575	6.181	2.861	3.596	3.596	2.411

➤ La température de Debye :

Les valeurs de la température de Debye θ_D des composé MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$ calculées par l'utilisation de la LDA et GGA

Les résultats de nos calculs pour les vitesses longitudinale V_l transversale V_t et moyenne V_m sont calculés à partir des modules élastiques alors que la température de Deby θ_D est calculée à partir de la vitesse moyenne du son dans la direction [100].

Tableaux (III.10): Densité ρ (en g/cm³), vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne (V_l ; V_t en V_m (km/s), et température de Debye (θ_D en K) .pour les composés MgY_2Se_4 et $MgIn_2S_4$.

Composé	Méthodes	ρ (g/cm ³)	V_m (Km/s)	V_l (Km/s)	V_t (Km/s)	θ_D (K)
MgY_2Se_4	LDA	6.6238	3.457	5.387	3.115	933.55
	GGA	5.0356	3.725	4.773	3.447	918.08
$MgIn_2S_4$	LDA	3.9893	3.092	6.496	2.735	789.50
	GGA	4.2324	3.430	5.986	3.062	893.25

Références

- [1] Saunders, V.R., Dovesi, Roetti, C., Orlando, R., Zicovich-Wilson, C. M., N.M., Doll, K. ; Civalleri, R., Bush, I.J.,D'Arco, P.,Llunell, M. ; CRYSTAL03 User »s Manual, université Turin, Turin, 2009.
- [2] Gastaldi L., Lapicciarella A.: X-ray powder study of the MgIn₂S₄ spinel. Acta Crystallographica, Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography 34 (1978) S163c.
- [3] PAULING FILE Multinaries Edition - 2012. SpringerMaterials Release 2014
- [4] Schlegel, H. B.; J. Comp. Chem. 3, 214, 1982.
- [5] F. D. Murnaghan, N. Acad. Sci. U. S. A. 30, 5390 (1994).
- [6] Perdew JP, Wang Y.Phys Rev B 1992, 45:13244.
- [7] D. J. Shadi M. L. Cohn. J. Phys. Rev. B. 8, 5747(1973).
- [8] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B, 5188 (1976)
- [9] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, CRYSTAL2006 User's Manual, University of Torino, University of Torino, Torino, Italy.2006.
- [10] M. Born, Proc. Cambridge Philos. Soc., 36 (1940) 160.
- [11] M. Born et K. Huang, Dynamical Th-eory of Crystal Lattices, édité par Clarendon,
- [12].S.F.Pugh, Philos.Mag. 45, 823 (1954).
- [13] .I. N.Frantsevich, F.F. Voronv,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.
- [14] D.Pettifor, Mat. Sci. Technol. 08 (1992)345.
- [15] -S –H. Wei, S. B. Zhang, Phys. Rev. B 63 (2001)045112.

Conclusion général

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et élastiques des composés MgY_2Se_4 et MgIn_2S_4 . Nous avons utilisé les fonctions de base de Slater implémentées dans le code CRYSTAL09, ainsi que deux approximations LDA, GGA.

Après, nous avons effectué les tests de convergence nécessaires et l'optimisation géométrique pour les matériaux MgY_2Se_4 et MgIn_2S_4 .

Nos résultats obtenus de l'étude de propriétés électroniques indiquent que le gap d'énergie pour les deux les matériaux MgY_2Se_4 et MgIn_2S_4 , en utilisant les deux approximations GGA et LDA est direct.

Ensuite, nous avons calculé les constants élastiques, calculés confirment la stabilité mécanique des deux matériaux (MgY_2Se_4 et MgIn_2S_4) dans la structure cubique a face centre. En se basent sur l'analyse des populations de Mulliken, et la de distribution de charge et le caractère mixte covalent et ionique est mis en évidence pour les deux composée.

Les résultats obtenus pour les modules d'élasticité isotropes ; module de compressibilité B, module de cisaillement G et module de Young E ont montré la décroissance de leurs valeurs en passant les composés MgY_2Se_4 et MgIn_2S_4 .

Le comportement élastique de ces matériaux indique ils sont pratiquement anisotropes. Le rapporte B/G montrent que les composés sont considérés comme des matériaux ductiles.

On constate que plus le numéro atomique Z augmentent de S - Se, plu le gap et les constantes d'élasticité augmentent ainsi que les modules d'élasticité.

En l'absence d'études antérieures soit expérimentales ou théoriques sur les propriétés physiques de ces matériaux, nos résultats peuvent être considérés comme un guide pour les prochaines études.