

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



## *Mémoire de Master*

**Domaine:** Sciences de la Matière  
**Filière:** Physique  
**Option:** Physique Appliqué

**Présenté par:**

**SALEM Gahmani**

### THEME

**Etude Ab-initio des propriétés physiques du matériau ternaire  
 $\text{CsGaSe}_3$**

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. FAID Fares	MC B	Président
Mr. HANIFI Mebarki	MA A	Examineur
Mr. HALIT Mohamed	Professeur	Rapporteur

**Année Universitaire 2020/2021**

## *Dédicace*

*A mes chers parents...*

*A tous mes amis plus particulièrement Brahim, Moustapha, Abdelkarim, Tayeb.*

## ***Remerciement***

*Je remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir aidé à accomplir ce modeste travail.*

*J'aimerais exprimer mes remerciements les plus vifs à mon encadreur HALIT Mohamed pour son soutien permanent et sa patience ainsi que tous les enseignants du département.*

*Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## Table des Matière

I. Liste des abréviations	.....	
II. Liste des figures	.....	
III. Liste des tableaux	.....	
<b>Introduction générale</b>		<b>01</b>
<b>Chapitre 1 : Généralité Sur Le composé polyséléniure unidimensionnel CsGaSe<sub>3</sub></b>		
1.1.Introduction	.....	03
1.2.Diffraction des Rayons X	.....	03
1.3.Structure de CsGaSe <sub>3</sub>	.....	03
1.4.Propriétés Electroniques	.....	07
1.4.1.Structure des Bandes Electroniques	.....	07
1.4.2.Densité d'états électroniques	.....	08
1.4.3.Gap direct – Gap indirect	.....	09
1.5.Les propriétés élastiques	.....	10
1.5.1.Tenseurs des contraintes	.....	10
1.5.1.1.Le tenseur des constantes élastiques	.....	10
1.5.1.2.Le tenseur de déformation	.....	11
1.5.2.Elasticité et loi de Hooke des solides isotropes	.....	12
1.6. Propriétés mécaniques	.....	14
1.6.1. Module de Young E	.....	14
1.6.2. Coefficient de Poisson	.....	15
1.6.3. Module de compression B et module de cisaillement	.....	15
1.6.4. Anisotropie du comportement élastique	.....	18
1.6.5. Les vitesses d'ondes élastiques et température de Debye	.....	19
1.7. Conclusion	.....	19
<b>Chapitre 2 Théorie de la fonctionnelle de densité</b>		
2.1. Introduction	.....	20
2.1.1.Equation de Schrödinger	.....	21
2.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer	.....	22
2.1.3. L'approximation de Hartree	.....	22
2.1.4.L'approximation de Hartree-Fock	.....	23
2.2. Théorie de la fonctionnelle de densité	.....	23
2.2.1. Théorème de Hohenberg-kohn	.....	24
2.2.2. Equation de Kohn et Sham	.....	25
2.3. Potentiel d'échange et corrélation	.....	27
2.3.1. Approximation de la densité locale LDA	.....	27
2.3.2. Approximation de la Densité Locale de Spin	.....	28
2.3.3. Approximation du gradient généralisé GGA	.....	28
2.4.La fonction de base	.....	28
2.4.1.Fonction de Slater	.....	29
2.4.2. Fonction gaussiennes	.....	29
<b>Chapitre III : Résultats et Discussions</b>		
3.1. Introduction	.....	30
3.2. Le code CRYSTAL	.....	30
3.3. Les détails de calcul et les paramètres d'entrée	.....	31
3.4. DEMARCHE DE CLCUL	.....	32
3.5. Choix des fonctions de base	.....	33

3.6. Propriétés structurales du composé CsGaSe <sub>3</sub>	.....	34
3.6.1. convergence de E et NK-point	.....	34
3.6.2. optimisation de la géométrie	.....	35
3.6.3. Equations d'étatde matériau CsGaSe <sub>3</sub>	.....	36
3.7. Propriétés électroniques ducomposéCsGaSe <sub>3</sub>	.....	38
3.7.1. Echantillonnage de la zone de Brillouin	.....	38
3.7.2. La densité d'états électronique	.....	40
3.8. Les propriétés élastiques	.....	42
3.8.1. Propriétés élastiques étudiées à pression nulle	.....	42
3.9. La stabilité mécanique	.....	43
3.9.1. Propriétés élastiques de composé en phase polycristalline	.....	44
3.9.2. Vitesses d'ondes élastiques	.....	45
3.10. Conclusion	.....	47
<b>Conclusion générale</b>		<b>48</b>

## List des abréviations

## Liste des figures

<b>Chapitre 01</b>		
Figure (1.1)	Vue de la maille élémentaire selon l'axe c, 30% d'ellipsoïdes thermiques. Les atomes de césium et de gallium sont représentés par des cercles noirs. Sélénium les atomes sont représentés par des cercles vides.	06
Figure (1.2)	Vue d'une chaîne [GaSe(Se <sub>2</sub> )], 30 % d'ellipsoïdes thermiques	06
Figure (1.3)	Environnements locaux de l'atome de Cs, 30 % d'ellipsoïdes thermiques	07
Figure (1.4)	Première zone de Brillouin pour le réseau monoclinique	08
Figure (1.5)	Structure de bande d'énergie du -gap indirect et -gap direct	09
Figure (1.6)	Les composantes du tenseur des contraintes	11
Figure (1.7)	Diagramme contrainte-déformation d'un matériau	14
Figure (1.8)	Un matériau soumis à une tension unidimensionnelle	15
<b>Chapitre 02</b>		
Figure (2.1)	Diagramme de résolution des équations de Kohn-Sham.	27
<b>Chapitre 03</b>		
Figure (3.1)	les étapes de notre calcul avec le code CRYSTAL09	33
Figure (3.2)	La structure cristalline du composé CsGaSe <sub>3</sub>	34
Figure (3.3)	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé CsGaSe <sub>3</sub>	37
Figure (3.4)	Première zone de Brillouin pour le réseau monoclinique	39
Figure (3.5)	Structure de bandes de CsGaSe <sub>3</sub>	40
Figure (3.6)	Densité d'états électroniques pour le composé CsGaSe <sub>3</sub> (PBE)	41

## Liste des tableaux

<b>Chapitre 01</b>		
Tableau (1.1)	Données cristallographiques pour CsGaSe <sub>3</sub>	04
Tableau (1.2)	Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) et dis- isotropes équivalentes paramètres de placement ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) pour CsGaSe <sub>3</sub>	05
Tableau (1.3)	Paramètres de déplacement anisotrope ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) pour CsGaSe <sub>3</sub>	05
Tableau (1.4)	Longueurs de liaison/Å° angles /° sélectionnés pour CsGaSe <sub>3</sub>	05
Tableau (1.5)	relation de passage de la notation tenseuriel (ij, kl) vers la notation matriciel (I, J)	13
Tableau (1.6)	nombre de constantes élastique indépendant pour différente structure cristalline.	13
<b>Chapitre 03</b>		
Tableau (3.1)	Les paramètres d'entrée pour le composé CsGaSe <sub>3</sub>	32
Tableau (3.2)	les valeurs de convergence du composé CsGaSe <sub>3</sub>	35
Tableau (3.3)	Valeurs des paramètres optimises de composé CsGaSe <sub>3</sub>	36
Tableau (3.4)	Paramètres structuraux à l'équilibre pour le composé CsGaSe <sub>3</sub>	37
Tableau (3.5)	les valeurs du gap pour le composé CsGaSe <sub>3</sub> .	40
Tableau (3.6)	Les constantes élastiques C <sub>ij</sub> pour le composé CsGaSe <sub>3</sub> , calculées en utilisant l'approximation PBE.	43
Tableau (3.7)	valeurs calculées des modules d'élasticité (GPa) pour les composées CsGaSe <sub>3</sub> par l'approximation PBE.	44
Tableau (3.8)	les vitesses d'ondes suivant les directions principales [100], [110] et [111]	46
Tableau (3.9)	Densité $\rho$ (en g/cm <sup>3</sup> ), vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne ( $V_m, V_l, V_t$ en m/s), et température de Debye ( $\theta_D$ en K) .pour le composé CsGaSe <sub>3</sub>	46

# **Introduction générale**

## Introduction générale

Un matériau est la forme marchande d'une matière première choisie en raison de propriétés d'usage spécifiques et mise en œuvre par des techniques appropriées pour l'obtention d'un objet de géométrie donnée à fonction préméditée.

Les objets qui nous entourent, que nous manipulons quotidiennement, sont tous constitués d'une matière choisie pour sa bonne adaptation à la fonction de l'objet en question et au procédé utilisé pour conférer à l'objet la forme souhaitée. La notion de matériau est donc rigoureusement indissociable de l'intérêt que peut présenter la substance en question pour l'obtention d'un objet fini. La maîtrise de nouveaux matériaux a été à l'origine de plusieurs révolutions dans l'histoire des technologies. Les âges de la préhistoire sont d'ailleurs définis par les matériaux employés : Age de la pierre, Age du bronze où celui du fer. Aujourd'hui, le nombre de matériaux ou en tout cas le nombre de références est considérable et en constante augmentation. En effet, la science des matériaux permet d'étudier les matériaux adaptés à chaque nouvelle application. [1]

La recherche sur les matériaux semi-conducteurs a commencée au début du 19<sup>ème</sup> siècle. Au fil des années de nombreux semi-conducteurs ont été étudiés. Parmi les plus célèbres, nous trouvons le silicium Si et le germanium Ge de la colonne IV du tableau périodique. Ces deux semi-conducteurs sont composés d'atomes identiques, mais d'autres, comme l'arséniure de gallium GaAs (III-V) sont composés d'atome d'éléments différents : Ga (III) et As (V). La composition de semi-conducteurs permet d'accéder à des propriétés électriques et optiques que n'ont pas les semi-conducteurs purs. [2]

Plusieurs méthodes de calcul ont été mises au point au cours de ces dernières décennies, en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil incontournable dans le calcul des propriétés physiques des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux et elles ont parfois pu remplacer les expériences très coûteuses.

Nous avons utilisé le code CRYSTAL 09 pour les calculs des propriétés physiques des matériaux. Ce programme permet de calculer l'énergie de l'état électronique fondamental, le gradient de l'énergie, la fonction d'onde électronique et la structure électronique des systèmes

## Introduction générale

périodiques par les approches Hartre-Fock ou DFT avec la possibilité d'utiliser diverses fonctionnelles.

L'objectif de cette étude est la contribution à la détermination des propriétés structurales, électroniques (structure de bande, densité d'états DOS) et élastiques (les constantes élastiques ...) du composé CsGaSe<sub>3</sub>.

Ce travail de recherche est organisé en trois grands axes :

Le premier chapitre concerne l'étude bibliographique des propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé polyséléniure unidimensionnel CsGaSe<sub>3</sub>.

Dans le deuxième chapitre nous présentons les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les approximations employées pour résoudre les équations.

Ensuite, nous présentons nos résultats et leurs interprétations relatives aux propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé CsGaSe<sub>3</sub> et nous comparons nos résultats avec ceux d'autres travaux expérimentaux et théoriques disponibles.

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

## ***Références***

[1] [https://www.researchgate.net/publication/316911875\\_Cours\\_de\\_Science\\_Des\\_Materiaux](https://www.researchgate.net/publication/316911875_Cours_de_Science_Des_Materiaux)

[2] [http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI\\_fr\\_M05\\_C02/co/Grain\\_OPI\\_fr\\_M05\\_C02\\_1.html](http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI_fr_M05_C02/co/Grain_OPI_fr_M05_C02_1.html)

# **Chapitre 1 : Généralités sur Le composé polyséléniure unidimensionnel CsGaSe<sub>3</sub>**

## 1.1 Introduction

Un grand nombre de composés chalcogénures du groupe 13 ternaires avec une variété de cations métalliques, y compris des alcalis métaux a été signalée. Selon les conditions de réaction et la taille des cations, des structures avec des molécules discrètes [1- 6], chaînes [7- 11], couches [12- 15], ou cadres [16- 19] sont formés. Dans le cas du gallium, le composé ternaire de sélénure de gallium, CsGaSe<sub>3</sub> possède une structure de chaîne avec des anions tétraédrique [GaSe<sub>2</sub>(Se<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> liés les uns aux autres en partageant des coins ainsi que la liaison des coins (via des liaisons Se-Se) pour former des chaînes infinies [GaSe(Se<sub>2</sub>)]<sup>-</sup>

Le composé ternaire CsGaSe<sub>3</sub> est un monoclinique, groupe espace P21/c (No 14). Il a été synthétisée et caractérisée par diffraction des rayons X sur monocristal. La structure contient des anions à chaîne infinie, [GaSe(Se<sub>2</sub>)]<sup>-</sup> séparés par les cations Cs. Le cation Ga<sup>3+</sup> se trouve dans un environnement tétraédrique déformé lié par chacun des deux ions Se<sup>2-</sup> et Se<sub>2</sub><sup>2-</sup>. Les CsGaSe<sub>3</sub> est un monoclinique, de groupe d'espace P21/c (No 14), a = 7.727(1), b = 13.014(3), c = 6.705(1) et β = 106.39(3)°, Z = 4.

## 1.2 Diffraction des Rayons X

La structure cristalline de CsGaSe<sub>3</sub> a été déterminée par les Méthodes de diffraction des rayons X. sur un monocristal Examen préliminaire et collecte de données ont été réalisées sur un diffractomètre à plateforme SMART équipé d'un détecteur de zone CCD 1K utilisant un rayonnement Mo Kα monochromatisé au graphite à température ambiante. Les positions initiales de tous les atomes étaient obtenues par des méthodes directes et les structures ont été affinées par la techniques des moindres carrés avec l'utilisation du SHELXTL, progiciel cristallographique [1]. Toutes les données. Cristallographiques sont donnés dans le tableau 1.1. Les coordonnées atomiques fractionnaires, les paramètres de déplacement isotropes et anisotropes équivalents sont donnés dans les tableaux 2 et 3.

## 1.3 Structure de CsGaSe<sub>3</sub>

La structure de CsGaSe<sub>3</sub> est de type CsAlTe<sub>3</sub> [2] et est construite à partir des chaînes infinies de [GaSe<sub>3</sub>] séparées par des cations Cs, Figure 1.1. Il existe un atome de gallium cristallographiquement indépendant dans une coordination tétraédrique légèrement déformée entouré par chacun des deux ions Se<sup>2-</sup> et Se<sub>2</sub><sup>2-</sup>

Les tétraèdres GaSe<sub>4</sub> sont liés les uns aux autres en partageant des coins et également en formant des liaisons Se-Se en impliquant des atomes Se d'un autre coin. Par conséquent, chaque atome de gallium est lié par deux ions Se<sup>2-</sup> et Se<sub>2</sub><sup>2-</sup> pour former 1 chaînes [GaSe(Se<sub>2</sub>)]<sup>-</sup> le long de l'axe c, (Figure 1.2)

Les longueurs de liaison Ga-Se vont de 2.383(1) à 2.424(1)Å et les distances inter chaînes sont au-dessus de 3,816(2)Å (Se<sub>3</sub>-Se<sub>1</sub>). La distance entre le cation Cs et les atomes Se est dans la gamme 3.686(1)-4.200(1) Å, Figure 1.3.

Autres composés ayant la même structure cristalline est le composé TIBS3 [3].

Les longueurs de liaison (Å) et les angles pour le compos CsGaSe<sub>3</sub> (°C) sont donnés dans le tableau 4

**Tableau (1.1)** Données cristallographiques pour CsGaSe 3

formula weight	439.51
space group	<i>P21/c</i> (No. 14)
<i>a</i> , Å	7.727(1)
<i>b</i> , Å	13.014(3)
<i>c</i> , Å	6.705(1)
$\beta$ , deg	106.39(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	646.8(2)
<i>Z</i>	4
<i>T</i> , K	293(2) K
$\lambda$ , Å	0.71073
$\rho_{\text{calcd}}$ , g/cm <sup>3</sup>	4.513
$\mu$ , cm <sup>-1</sup>	265.35
F(000)	752
Measured reflections	9184
Independent reflections	1496
crystal size, mm <sup>3</sup>	0.30 x 0.12 x 0.10
$\theta$ range, deg	2.75_27.91
GOF on Fo <sup>2</sup>	1.058
R1 [I>2 $\sigma$ (I)]	0.0469
wR2 (all data)	0.1361

**Tableau (1.2)** Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) et dis- isotopes équivalentes paramètres de placement ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) pour CsGaSe<sub>3</sub>

	x	y	Z	$U_{eq}$ a)
Cs	7458(1)	4187(1)	2120(1)	43(1)
Ga	1821(1)	2720(1)	1420(1)	22(1)
Se(1)	2930(1)	762(1)	- 1543(1)	29(1)
Se(2)	9973(1)	6714(1)	1901(1)	28(1)
Se(3)	4491(1)	1752(1)	1380(1)	30(1)

a)  $U_{eq}$  est défini comme un tiers de la trace du tenseur orthogonalisé  $U_{ij}$

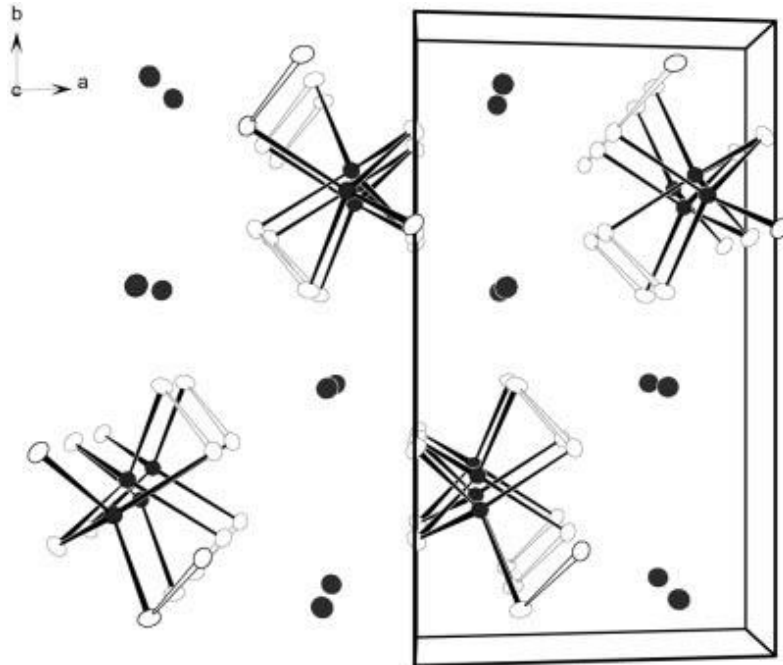
**Tableau (1.3)** : Paramètres de déplacement anisotrope ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) pour CsGaSe<sub>3</sub>

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
<b>Cs</b>	35(1)	34(1)	61(1)	- 9(1)	17(1)	1(1)
<b>Ga</b>	22(1)	21(1)	24(1)	- 1(1)	6(1)	0(1)
<b>Se(1)</b>	36(1)	19(1)	32(1)	1(1)	9(1)	5(1)
<b>Se(2)</b>	27(1)	28(1)	27(1)	3(1)	6(1)	10(1)
<b>Se(3)</b>	21(1)	26(1)	39(1)	0(1)	1(1)	3(1)

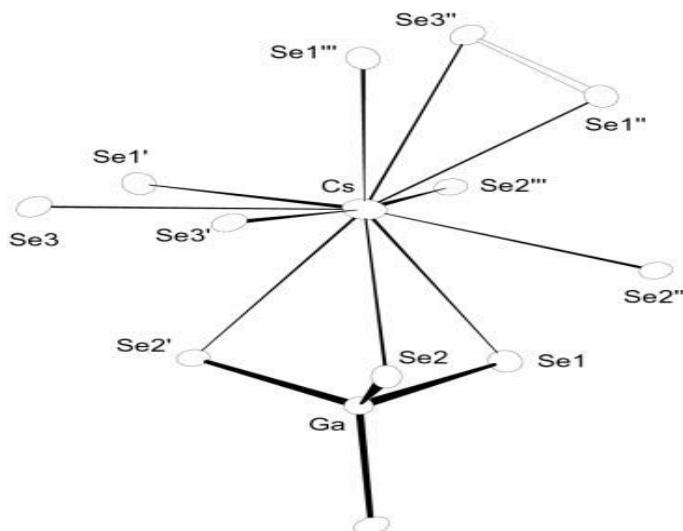
**Tableau (1.4)** Longueurs de liaison/ $\text{Å}$  angles / $^\circ$  sélectionnés pour CsGaSe<sub>3</sub>

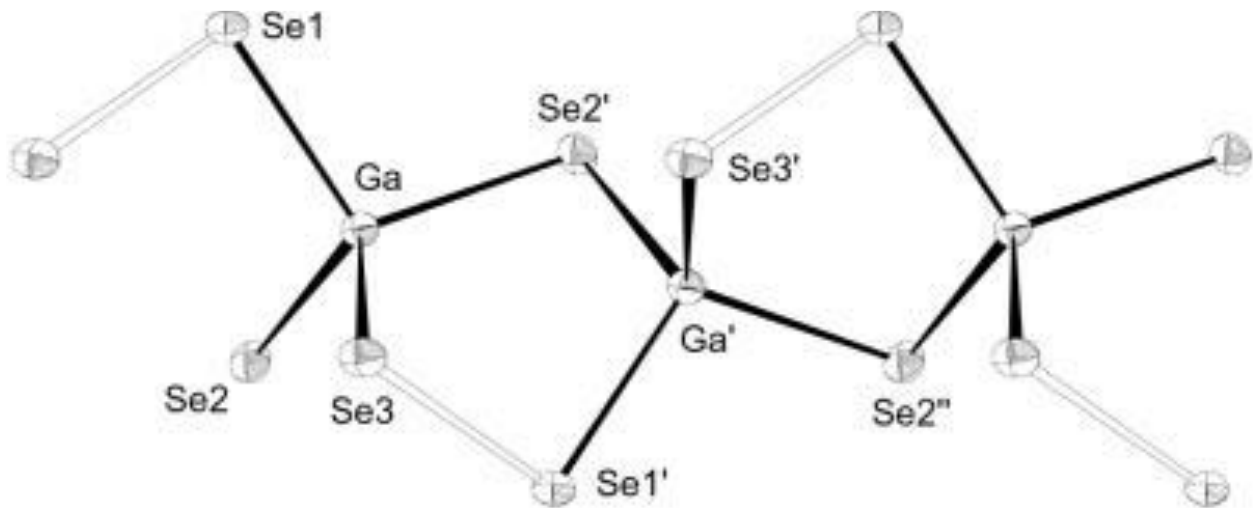
Cs-Se(1)#1	3.6858(12)	Cs-Se(2)#2	3.7408(12)
Cs-Se(2)	3.8436(12)	Cs-Se(1)#3	3.8497(13)
Cs-Se(3)	3.8602(12)	Cs-Se(3)#1	3.9090(12)
Cs-Se(2)#4	3.9500(14)	Cs-Ga	4.0157(12)
Cs-Se(1)#5	4.0676(14)	Cs-Se(3)#6	4.0725(16)
Cs-Se(2)#7	4.1104(16)	Cs-Se(1)#8	4.2001(13)
Ga-Se(2)#4	2.3834(13)	Ga-Se(2)#2	2.4051(12)
Ga-Se(1)#5	2.4179(12)	Ga-Se(3)#9	2.4238(12)
Se(1) -Se(3)	2.3712(13)		

Se(2)#4-Ga-Se(2)#2	110.21(5)	Se(2)#4-Ga-Se(1)#5	107.15(4)
Se(2)#2-Ga-Se(1)#5	109.85(4)	Se(2)#4-Ga-Se(3)#9	115.02(5)
Se(2)#2-Ga-Se(3)#9	109.11(5)	Se(1)#5-Ga-Se(3)#9	105.31(5)



**Fig (1.1)** : Vue de la maille élémentaire selon l'axe c, 30% d'ellipsoïdes thermiques. Les atomes de césium et de gallium sont représentés par des cercles noirs. Sélénium les atomes sont représentés par des cercles vides.



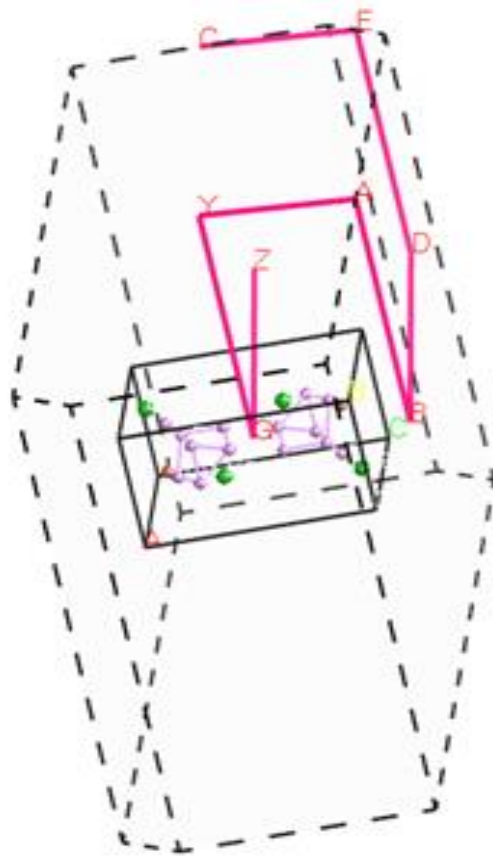
**Figure (1.2)** Vue d'une chaîne  $[\text{GaSe}(\text{Se}_2)]$ , 30 % d'ellipsoïdes thermiques**Figure(1.3)** : Environnements locaux de l'atome de Cs, 30 % d'ellipsoïdes thermiques

## 1.4 Propriétés Electroniques

### 1.4.1 Structure des Bandes Electroniques

La théorie des bandes est un modèle quantique en physique des solides qui détermine les Energies possibles des électrons dans un solide et permet de comprendre la notion de conductivité Electrique Les solides ont une structure de bandes qui révèle les valeurs propres associées aux Bandes de conduction et de valence suivant des directions spécifiques dans la zone de Brillouin D'une structure particulière de cristal. Pour donner une idée sur les utilisations potentielles et La notion de conductivité électrique du matériau il faut déterminer la bande interdite (le gap D'énergie), i.e., la différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence supérieure et La bande de conduction inférieure. Les bandes d'énergie se remplissent selon la loi statistique de Fermi : on montre qu'à 0 K, les électrons occupent tous les niveaux d'énergie inférieure à l'énergie de Fermi, ou niveau de Fermi. Sa valeur est caractéristique du cristal considéré. Ces bandes donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde( $E = f(k)$ ),et sont représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier ,seules les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin sont traitées ,les minima et maxima énergétiques de chaque bande se trouvent généralement sur les points et les axes de haute symétrie du réseau réciproque.[4]. La Figure 1.4 montre la zone de Brillouin liée à la structure monoclinique avec les points-k de haute symétrie, utilisées dans les calculs de Structure

bande exécutés dans la présente étude. Les huit points  $-k$  de haute symétrie de la ZB pour le réseau monoclinique possèdent les coordonnées suivante: Z(0 0 0.5), G(0 0 0), Y (0 0.5 0), A(-0.5 0.5 0), B(-0.5 0 0), D(-0.5 0 0.5), E(-0.5 0.5 0.5), C(0 0.5 0.5).



**Figure (1-4):** Première zone de Brillouin pour le réseau monoclinique

### 1.4.2 Densité d'états électroniques

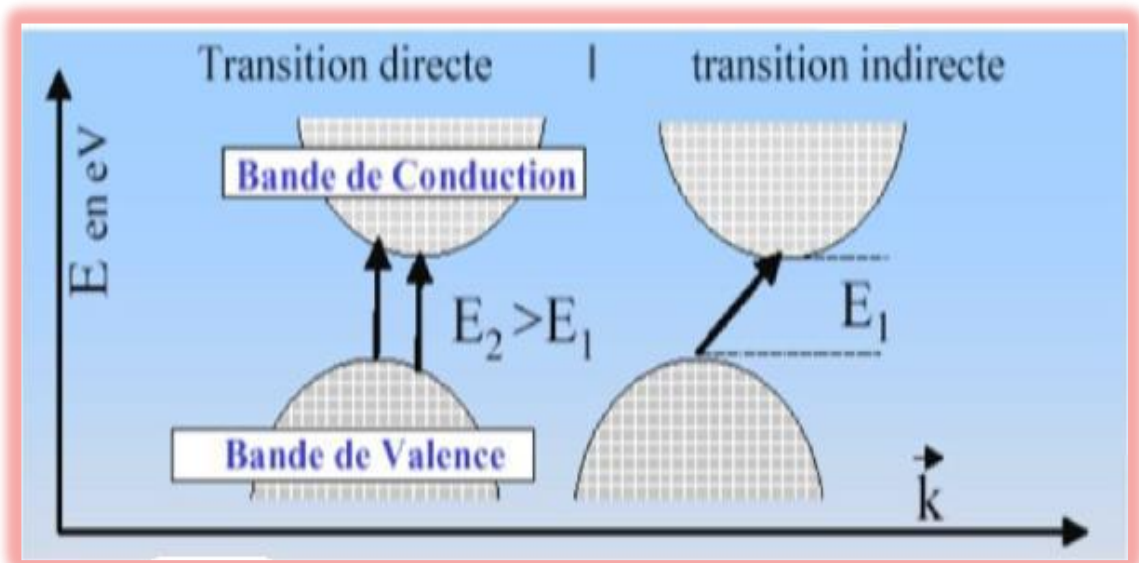
Un deuxième outil d'analyse des résultats peut aussi aider à comprendre les changements Dans la structure électronique est constitué des courbes de densité d'états. La densité d'état est Souvent utilisée pour l'analyse visuelle rapide de la structure électronique:

- Densité d'états électroniques totale (TDOS; Total Density of States) présente, sous Forme d'histogramme, le nombre d'états mono-électroniques en fonction de l'énergie.
- Densité d'états électroniques partielle (PDOS; Partial density of states) sont basées Sur l'analyse des populations de Mulliken [5] e réalisées par projection des orbitales

mono-Electroniques sur une base d'orbitales atomiques localisées autour des différents noyaux de la Maille. Les PDOS permettent d'obtenir une identification approximative du type d'orbitales constituant chaque bande, en termes d'orbitales (s, p, d, ou f) des atomes constitutifs du Système [4]

### 1.4.3 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 1.5) font apparaître 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  $K=0$ ) [6].
- 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 (1.5) :** Structure de bande d'énergie du- gap indirect et -gap direct [10].

## 1.5 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, telles que l'équation d'état (EOS), la chaleur spécifique, la dilatation thermique, la température de Debye et le point de fusion...etc. [7].

### 1.5.1 Tenseurs des contraintes

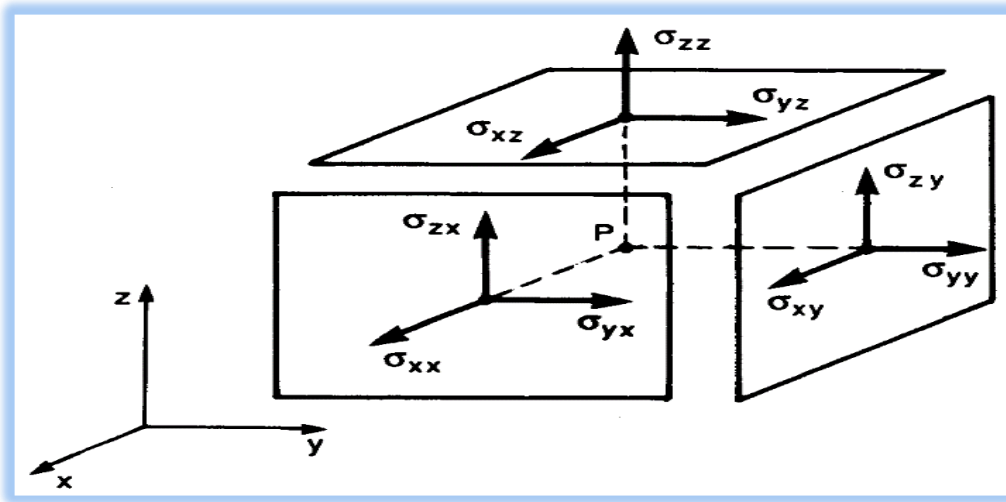
La notion de contrainte résulte de la considération des forces intérieures qui naissent dans un objet lorsqu'on le déforme (changement de forme et de volume). Les déformations d'un objet sont mesurées généralement à partir d'une position initiale, qui est la position de repos de l'objet dans laquelle aucune force n'est appliquée à l'objet. La contrainte, est par définition, la force qui s'exerce sur une surface d'un matériau solide

#### 1.5.1.1 Le tenseur des constantes élastiques

La contrainte est par définition, la force qui s'exerce sur l'unité de surface du solide. Le tenseur des contraintes noté  $\sigma_{ij}$ , est également représenté par une matrice (9 Composantes) comme suit [8] :

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (1.1)$$

Dans la notation  $\sigma_{ij}$  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 le normal est  $y$ . (Fig 1.6)



**Figure (1.6):** Les composantes du tenseur des contraintes [9].

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)  $\sigma_{11}\sigma_{22}\sigma_{33}$ . et trois composantes tangentielles (cisaillement)  $\sigma_{12} = \sigma_{21}$ ,  $\sigma_{13} = \sigma_{31}$ ,  $\sigma_{23} = \sigma_{32}$ .

Les composantes  $\sigma_{ii}$  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  $\sigma_{ij}$  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.

### 1.5.1.2 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. [9] La déformation est un tenseur de second ordre symétrique  $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$  et on l'écrit généralement sous forme matricielle :

$$\epsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (1.2)$$

Les éléments du tenseur des déformations  $\epsilon_{ij}$  sont définis d'une façon générale par la relation suivante [8] :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{du_i}{dx_j} + \frac{du_j}{dx_i} \right) \quad (1.3)$$

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

### 1.5.2 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 [10], 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  $\sigma$  et  $\varepsilon$  donnée par la loi de Hooke généralisée [11].

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (1.4)$$

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 :

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (1.5)$$

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

Les symétries de  $\sigma$  et  $\varepsilon$  ( $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$  et  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ ), 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  $6 \times 6$  composantes). Pour simplifier l'écriture matricielle des composantes des rigidités, Voigt [16] 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 (1.5):** relation de passage de la notation tenseuriel ( $ij, kl$ ) vers la notation matriciel ( $I, J$ ) [12].

	<b>Xx</b>	<b>Yy</b>	<b>Zz</b>	<b>Yz</b>	<b>Xz</b>	<b>Xy</b>
<b>Notation tensorielle</b>	11	22	33	23 ou 32	13 ou 31	12 ou 21
<b>Notation matricielle</b>	1	2	3	4	5	6

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

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{51} & S_{52} & S_{53} & S_{54} & S_{55} & S_{56} \\ S_{61} & S_{62} & S_{63} & S_{64} & S_{65} & S_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad (1.7)$$

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 (1.1) donne les sept systèmes cristallins et le nombre de constantes d'élasticité indépendantes, nécessaires à la description de leur comportement élastique.

**Tableau (1.6):** Le nombre de constantes élastique indépendant pour différente structure cristalline.

<b>Systèmes cristallins</b>	<b>Côtés de la maille</b>	<b>Angles</b>	<b><math>C_{ij}</math></b>
<b>Triclinique</b>	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	21
<b>Monoclinique</b>	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	13

<b>Orthorhombique</b>	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	9
<b>Rhomboédrique</b>	$a=b=c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	7-6
<b>Tétragonale</b>	$a =b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	7-6
<b>Hexagonale</b>	$a =b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	5
<b>Cubique</b>	$a =b =c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3

## 1.6 Propriétés mécaniques

Nous pouvons relier les propriétés mécaniques des matériaux à leur changement de Volume qu'en appliquant une pression .Le volume du corps ne pouvant diminuer que lors qu'on augmente la pression, les variations du volume V et de la pression P sont donc inversement  $\sigma$ proportionnelles. Alors, une compression sous une pression P permet de définir le module de Young E, le Coefficient de Poisson  $\eta$ , le module de compression B et module de cisaillement G:

### 1.6.1 Module de Young E

La loi de Hooke s'écrit dans l'essai de traction uni axiale suivant la direction Ox1 comme suit:

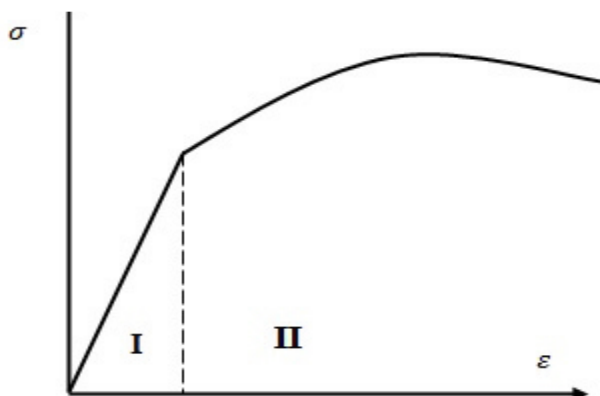
$$\sigma = E\varepsilon \quad (1.8)$$

Le module de Young E ou module d'élasticité est la constante qui relie la contrainte de traction (ou de compression)  $\sigma$  et la déformation  $\varepsilon$  pour un matériau élastique isotrope, il présente par le rapport entre la contrainte  $\sigma$  de traction appliquée à un matériau et la déformation  $\varepsilon$  qui en résulte(un allongement relatif).Il est constant que cette déformation reste petite et que la limite d'élasticité du matériau n'est pas atteinte, dont la contrainte est unidimensionnelle:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (1.9)$$

On peut avoir le module de Young à partir de la pente de la partie linéaire de la fonction

$\sigma = f(\varepsilon)$  : Voir la figure (1-7)



**Figure (1-7) :** Diagramme contrainte-déformation d'un matériau

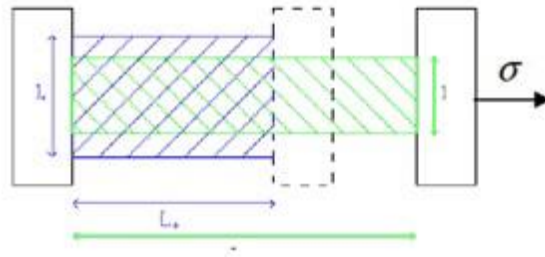
### 1.6.2 Coefficient de Poisson

Le coefficient de Poisson  $\eta$  caractérise la variation de la largeur perpendiculaire à la direction d'une tension appliquée par rapport à celle de la longueur. Selon la figure 1-8, le coefficient de Poisson est défini par:

$$\eta = \frac{(l_0 - l)/l_0}{(\Delta L)/L_0} = - \frac{\Delta l/l_0}{\Delta L/L_0} = \frac{\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11}} \quad (1.10)$$

On note que le coefficient de Poisson  $\eta$  est sans dimension. Le changement de volume  $\Delta V = V - V_0$  dû à la déformation du matériau peut-être donné par la formule (uniquement valable pour de petites déformations):

$$\frac{\Delta V}{V_0} = (1 - 2\eta) \cdot \frac{\Delta L}{L_0} \quad (1.11)$$

**Figure (1-8):** Un matériau soumis à une tension unidimensionnelle

Le coefficient de Poisson est théoriquement compris entre les deux valeurs 0.25 et 0.5, s'il est égal à 0.25 ou très proche de cette valeur, le matériau parfaitement isotrope. S'il est égal à 0.5 le matériau est parfaitement incompressible [13].

### 1.6.3 Module de compression B et module de cisaillement G

Le module de compression B (B est appelé aussi Module de rigidité à la compression) est défini comme la variation relative de volume sous l'effet d'une pression appliquée, qui peut être s'exprimé comme suit [14]:

$$B = - V \frac{dP}{dV} \quad (1.12)$$

Où:  $V$  est le volume du corps à une pression appliquée  $P$ . Plus  $B$  augmente plus le matériau est peu compressible. Le module de compressibilité donc, mesure la résistance du solide à une modification du volume et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrostatique. Le module de cisaillement isotrope  $G$ , qui est une mesure de la résistance aux déformations, relie la contrainte de cisaillement et la déformation pour un matériau élastique isotrope. Pour un simple cisaillement, la déformation est définie par le changement d'angle  $\theta$  associée à la face de ce corps voir Fig (1-7). La distorsion  $\theta$  due à l'application du contrainte

De cisaillement est égale, pour de petits déplacements à [15]:

$$\theta = \frac{w}{l} = \tan \theta \quad (1.13)$$

La loi de Hooke s'écrit dans ce cas:

$$\sigma = G \cdot \frac{w}{l} = G \cdot \theta \quad (1.14)$$

D'où on définit le module de cisaillement ou de rigidité  $G$ , le rapport entre la contrainte de cisaillement appliquée et l'angle de déformation:

$$G = \frac{\sigma}{\theta} \quad (1.15)$$

Pour le système monoclinique des solides polycristallins, la formule, obtenue à l'aide de l'approximation de Voigt-Reuss-Hill [16,17], donne des bon résultats, et qui pourrait être rapproché par la moyenne arithmétique des deux limites bien connues pour des monocristaux selon Voigt [17] et Reuss [18]. Ici, les approximations de Voigt (BV, GV) et de Reuss (BR, GR) représentent des valeurs extrêmes pour  $B$  et  $G$ ; et sont exprimés comme suit [19]:

$$B_R = \Omega [a + (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) + b(2C_{12} - 2C_{11} - C_{23}) + c(C_{15} - C_{25}) + d(2C_{12} + 2C_{23} - C_{13} - 2C_{22}) + 2e(C_{25} - C_{15}) + f]^{-1}$$

$$B_V = \frac{1}{9} [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})]$$

$$G_V = \frac{1}{15} [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23})]$$

$$G_R = 15 \left\{ \frac{4\{a(C_{11}+C_{22}+C_{12})+b(C_{12}-C_{11}-C_{23})+c(C_{15}+C_{25})+d(C_{22}-C_{12}-C_{23}-C_{13})+e(C_{15}-C_{25})+f)\}}{\Omega+3\left[\frac{9}{\Omega}+\left(\frac{C_{44}+C_{66}}{C_{44}C_{66}-C_{46}^2}\right)\right]} \right\}^{-1}$$

Avec :

$$a = C_{33}C_{55} - C_{35}^2.$$

$$b = C_{23}C_{55}-C_{25}C_{35}.$$

$$c=C_{13}C_{35}-C_{15}C_{33}.$$

$$d = C_{13}C_{55}-C_{15}C_{35}.$$

$$e = C_{13}C_{25}-C_{15}C_{23}.$$

$$f = C_{11}(C_{35}^2) - C_{12}(C_{12}C_{55}-C_{15}C_{25}) + C_{15}(C_{12}C_{25}-C_{15}C_{22})+C_{25}(C_{23}C_{35}-C_{25}C_{33}).$$

$$g=C_{11}C_{22}C_{33}-C_{11}C_{23}^2-C_{22}C_{13}^2-C_{33}C_{12}^2+2C_{12}C_{13}C_{23}.$$

$$\Omega = \{2[C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12} - C_{13}C_{23}) + C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13} - C_{12}C_{23}) + C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23} - C_{12}C_{23})] - [C_{15}^2(C_{22}C_{33} - C_{23}^2) + C_{15}^2(C_{11}C_{33} - C_{13}^2) + C_{35}^2(C_{11}C_{22} - C_{12}^2) + gC_{55}]\}.(I.16)$$

Hill recommande d'utiliser la moyenne arithmétique de ces deux limites (Voigt, Reuss) comme module efficace pour les échantillons polycristallins.

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2}$$

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (1.17)$$

Où BH et GH sont les modules de compression et cisaillement du polycristallin selon l'approximation de Hill. Le module de rigidité B peut être calculé aussi par une deuxième méthode qu'est différente, de la 1<sup>ère</sup>, il est calculé à partir du fit de l'équation d'état du pression en fonction du volume de Birche Murnaghan P - V EOS [20,21], de Murnaghan P - V EOS [22] et de Vinet P - V EOS [23], et à l'énergie en fonction du volume(ETot-V ) de Birche Murnaghan E -V EOS [24] et de Murnaghan E-V EOS [25], et par les compressibilités linéaires (Ba, Bb et Bc), comme on va le voir dans le chapitre 3.

Les deux constantes d'élasticité, le module de Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\eta$  d'un matériau isotrope suffisent à caractériser le comportement élastique d'un matériau, peuvent être calculés à partir des valeurs de Hill de BH et de GH en utilisant les expressions suivantes [18]:

$$\left\{ E = \frac{9B_H G_H}{3B_H + 2G_H}; \quad \eta = \frac{3B_H - 2G_H}{6B_H + 2G_H} \right\} \quad (1.18)$$

#### 1.6.4 Anisotropie du comportement élastique

L'anisotropie élastique représente la dépendance de la réponse élastique d'un matériau cristallin vis-à-vis de la direction de sollicitation. Elle est définie par le facteur d'anisotropie universel qui s'exprime en fonction des modules  $B_V, B_R, G_V$  et  $G_R$ , comme [26]:

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (1.19)$$

Une valeur nulle de  $A^U$  indique un comportement isotrope parfait des propriétés élastiques du matériau, tandis qu'une valeur plus élevée indique un degré plus élevé d'anisotropie élastique.

Une autre manière utile et conviviale de quantifier l'anisotropie du comportement élastique d'un matériau consiste à représenter graphiquement la dépendance directionnelle de ces modules élastiques sous forme d'une surface fermée. Chaque point de cette surface est repéré par son vecteur position dont le module représente la valeur de la grandeur élastique mesurée dans la direction donnée par les cosinus directeur en coordonnées sphériques de ce vecteur. A titre d'exemple la dépendance directionnelle du module de Young  $E$  dans le cas d'un matériau à symétrie cubique est donnée par l'expression suivante [27]:

$$E = [s_{11} - 2(s_{11} - s_{12} - \frac{s_{44}}{2})(l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_3^2 l_1^2)]^{-1} \quad (1.20)$$

Où  $S_{ij}$  sont les constantes de déformabilité du matériau, et  $l_i$  sont des cosinus directeurs de la direction respectivement donnée en coordonnées sphériques par :

$$\begin{cases} l_1 = \cos \varphi \sin \theta \\ l_2 = \sin \varphi \sin \theta \\ l_3 = \cos \theta \end{cases} \quad (1.21)$$

Chaque point de cette surface  $M(x, y, z)$  possède comme coordonnées :

$$\begin{cases} x = E \cdot l_1 \\ y = E \cdot l_2 \\ z = E \cdot l_3 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = E \cdot \sin(\theta) \cos(\varphi) \\ y = E \cdot \sin(\theta) \sin(\varphi) \\ z = E \cdot \cos(\theta) \end{cases} \quad (1.22)$$

Une surface parfaitement sphérique indique un comportement isotrope pour le module de Young. En effet, dans ce cas  $E$  n'affiche aucune dépendance directionnelle (module constant pour tous les points de la surface centrés à l'origine du système des coordonnées), toute déviation de la forme sphérique indique un certain degré d'anisotropie que l'on peut voir et quantifier.

### 1.6.5 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  $\theta_D$ . 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  $\theta_D$  implique une conductivité thermique et une température de fusion associées élevées. La température de Debye  $\theta_D$  peut être dérivée à partir des vitesses d'ondes acoustiques isotropes qui sont reliées à leur tour aux modules d'élasticité isotropes :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{-1/3} V_m \quad (1.23)$$

Où  $\hbar$  est la constante du Planck,  $k$  est la constante du Boltzmann,  $\rho$  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 [28]:

$$V_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (1.24)$$

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

$$V_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad \text{Et} \quad V_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (1.25)$$

## 1.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons regroupé quelques propriétés physiques générales de composé  $CsGaSe_3$  et nous avons présenté les caractéristiques de ces matériaux, aussi en données quelques concepts physiques en insistant spécialement sur les propriétés électroniques et élastiques et mécaniques.

## Références

- [1] SAINT, Version 4.05; SADABS; SHELXTL, Version 5.03, Siemens Analytical X-ray Instruments, Madison, WI, 1995.
- [2] B. Eisenmann, J. Jäger, *Z. Kristallogr.* 1991, 197, 251.
- [3] C. Püttmann, F. Hiltmann, W. Hamann, C. Brendel, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1993, 619, 109.
- [4] ] K.Haddadi, Thèse de doctorat, université Sétif, 2013.
- [5] R.S.Mullik en, *J. Chem.Phys.*, 23, 1833, 1955.
- [6] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 14, 556 (1976).
- [7] N. CHOUIT: « Etude ab-initio des différentes propriétés structurales, électroniques, Optiques et thermiques des composés ternaires (CaLiF<sub>3</sub> et SrLiF<sub>3</sub>) par la méthode FPLAPW », Thèse de Doctorat, Université de ANABA, 2014.
- [8] Pavlov, A. Khokhlov. *Physique du solide*. Ed. Mir, Moscou, 416, 1989.
- [9] C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*. Dunod. 1972
- [10] C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide : maîtrise de physique*, (1972).
- [11] ] E. Dieulesaint, D. Royer. *Ondes élastiques dans les solides. Application au traitement du signal*. Ed. Masson, Paris 1974, 6, 407.
- [12] W. Voigt. *Lehrbuch der Kristallphysik*. Leipzig: Teubner; 1928
- [13] S.Daoud, Thèse de doctorat, Université de Sétif 1, 2013.
- [14] S. Adachi, *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*, John Wiley & Sons, New York, 2005.
- [15] D.J. Green, *An introduction to the mechanical properties of ceramics*. Cambridge University press. 1998.
- [16] R.Hill, *The elastic behavior of a crystalline aggregate*, *Proc.Phys.Soc.A* 65, 349-354, 1952.
- [17] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik (Textbook of crystal physics)*, Teubner, Leipzig, 1928.
- [18] A.Reuss and *Z. Angew. Math. Mech.* 9(1), 49, 1929.
- [19] Z.Wu, E.Zhao, H.Xiang, X.Hao, X.Liu, J.Meng, et al., *Phys.Rev.B* 76, 054115,
- [20] C.Ambrosch-Draxl, J.O.Sofa, *Linear optical properties of solids within the full potential Linearized augmented plane wave method*, *Comput.Phys.Commun.* 175, 1-14, 2006.
- [21] M.Hebbache and M.Zemzemi, *Phys.Rev.B* 70, 224107, 2004.
- [22] F.Birch, *Finite strain isotherm and velocities for single crystal and polycrystalline NaCl at high pressure and 300K*, *J.Geophys.Res.* B83, 1257-1268, 1978.

- [23] C.L.Fu,K.M.Ho,First-principles calculation of the equilibrium ground-state properties Of transition metals: Applications to Nb and Mo, Phys.Rev.B28,54807,1983.
- [24] F.D.Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressure, Proc.Natl.Acad. Sci.U.S.A.30,244-247,1944.
- [25] F.Birch, Finite elastic strain of cubic crystals, Phys.Rev.71,809-16,1947.
- [26] Ranganathan and M. O. Starzewski, Phys. Rev. Lett. 2008, 101, 055504.
- [27] J. F. Nye, Physical properties of cristal, Oxford University Press, Oxford, 1957
- [28] O.L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids 24 (1963) 909.

# **Chapitre 2 :**

## **La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**

## 2.1. Introduction

L'accroissement de la puissance informatique et le développement d'algorithmes de plus en plus performants ont contribué à l'évolution des techniques de modélisation des matériaux à l'échelle atomique. Il est actuellement possible de caractériser fidèlement les propriétés de nombreux matériaux en appliquant des méthodes basées sur les lois fondamentales de la mécanique quantique et de l'électromagnétisme. Même si l'étude pratique de systèmes complexes nécessite quelques approximations, les résultats ne dépendent d'aucun paramètre empirique ajustable. C'est la raison pour laquelle ces techniques sont communément appelées calculs ab-initio ou calculs des premiers principes [1].

Au début du XXIème siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne permettent pas de décrire le comportement de petites particules telles que les électrons [1], les noyaux ou les molécules. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires. Ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein de tels systèmes et peuvent être évaluées à l'aide de calculs de dynamique moléculaire, des calculs de mécanique statistique et des calculs de structures électroniques. Ces derniers utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique. Au cours de ce premier chapitre, nous présenterons tout d'abord l'équation fondamentale de la physique quantique (L'équation de Schrödinger) puis nous aborderons les deux grandes familles de calculs quantiques : la théorie de la fonctionnelle de la densité d'une part, et l'approximation de Hartree-Fock et le traitement de la corrélation électronique d'autre part[2].

### 2.1.1 - L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la physique quantique, comme l'est la loi de Newton en physique classique. On la retrouve pour décrire des phénomènes assez variés que ce soit dans l'optique quantique (propagation d'un faisceau de laser), la physique atomique (supraconductivité, condensation de Bose-Einstein), la technologie électronique (semi-conducteurs, transistors, mémoires), la physique des plasmas, l'astrophysique, la microscopie électronique, la neutronique, la chimie ou encore la biologie ...[3]. En fait le comportement de très petites particules comme les électrons, les noyaux d'atomes et les molécules est régi par les lois de la mécanique quantique, précisément par l'équation fondamentale de cette dernière, dite l'équation de Schrödinger [4] qui s'écrit sous la forme :

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

Où E représente l'énergie totale du système,  $\Psi$  est sa fonction d'onde et Hest 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)[5]. Généralement, il s'écrit :

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

Avec ;

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

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

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

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

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

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

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

$$E\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \text{ (I.03)}$$

### 2.1.2 - L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer, également connue sous le nom d'approximation adiabatique, est une technique utilisée en chimie quantique. La masse du noyau atomique étant largement plus grande que la masse de l'électron, la position du noyau est prise comme constante avec cette approximation de de Born-Oppenheimer. Le mouvement des électrons peut ainsi être considéré comme découplé du mouvement du noyau, ce qui permet l'élimination de nombreux termes de l'équation de Schrödinger. L'hamiltonien totale peut alors être remplacé par l'hamiltonien électronique suivant [6]:

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

L'équation de Schrödinger devient alors:

$$H_e \Psi = E_e \Psi \text{ (I.05)}$$

L'énergie totale du système est alors donnée par :

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

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

### 2.1.3. L'approximation de Hartree:

L'approximation de Hartree consiste à supposer que le déplacement de chaque électron dans le champ moyen (électronique et nucléaire) est indépendant. Ce traitement permet d'exprimer la fonction d'onde électronique comme un produit des fonctions d'onde mono électroniques  $\Psi_i(\vec{r}_i)$  [7].

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

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

Avec :

$U_i(r) = -\sum_N \frac{Z_N e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_N^N|}$  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 :

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

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

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

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

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

### 2.1.4. L'approximation de Hartree-Fock

La fonction d'onde la plus simple qui respecte le principe de Pauli peut s'écrire sous la forme d'un déterminant, appelé : Déterminant de Slater. Ce déterminant pondéré par un facteur de normalisation est construit à partir d'un ensemble de fonction monoélectronique, ou spinorbitales  $\chi$  : définie comme le produit d'une fonction spatiale, ou orbitale moléculaire (OM)  $\Psi$ , par une fonction de spin  $\alpha$  ou  $\beta$ .

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

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.

## 2.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité constitue au début du XXI<sup>e</sup> siècle l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de  $3N$  variables (où  $N$  est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à  $N$  corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bicorps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme par exemple l'énergie [8].

### 2.2.1. Théorèmes de Hohenberg- Kohn

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964.

#### A -Premier Théorème de Hohenberg et Kohn :

Pour tout système d'électrons en interaction dans un potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  ce potentiel est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique de l'état fondamental.

Dans cette théorie, l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique:

$$E = E[n(\vec{r})] \text{ (II.14)}$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[n(\vec{r})] = T_e[n(\vec{r})] + V_{ee}[n(\vec{r})] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \text{ (II.15)}$$

Avec :

$$F_{\text{HK}}[n(\vec{r})] = T_e[n(\vec{r})] + V_{ee}[n(\vec{r})] \text{ (II.16)}$$

Où  $F_{\text{HK}}[n(\vec{r})]$  est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn (une fonctionnelle universelle de la densité électronique, elle est dite universelle, car elle est commune pour tout système électronique, puisqu'elle ne dépend que de la densité) et le terme  $\int V_{\text{ext}}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r}$  représente l'interaction noyaux-électrons.

## **B - Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :**

Il existe une fonctionnelle universelle  $E[n]$  exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique  $n(r)$ , valide pour tout potentiel externe  $V_{\text{ext}}(r)$ . Pour chaque  $V_{\text{ext}}(r)$  particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité  $n(r)$  qui lui est associée correspond à la densité exacte  $n_0(r)$  de l'état fondamental.

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn s'écrit :

$$F_{\text{HK}} = T + V_H + V_{xc} \text{ (II.26)}$$

Ainsi un nouveau Hamiltonien dite Kohn-Sham [9] qui s'écrit:

$$H_{\text{KS}} = T + V_H + V_{xc} + V_{\text{ext}} \text{ (II.27)}$$

Tous les termes de l'énergie sont évalués sauf le terme d'échange et de corrélation. Plus la connaissance de cette dernière sera précise, plus la densité sera connue avec précision et donc plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte. Cela implique qu'il est nécessaire de trouver une expression pour  $V_{xc}$  que l'on ne connaît pas dans le cas général. Alors, on doit faire des approximations pour ce terme.

### **2.2.2. Equations de Kohn-Sham**

Walter Kohn et Lu Sham [17](1965), ont introduit un développement qui consiste à remplacer le problème interactif original en un auxiliaire fictif, non interactif. L'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les  $N$  orbitales  $\psi_i$  des électrons et dont la densité électronique est la même que celle de vrai système d'électrons en interactions. (Fig 2.1)

L'équation de Kohn-Sham s'écrit :

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

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

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

Où la densité électronique est donnée par la somme des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{\text{occup}} \varphi_i^*(r) + \varphi_i(r) \text{ (I.27)}$$

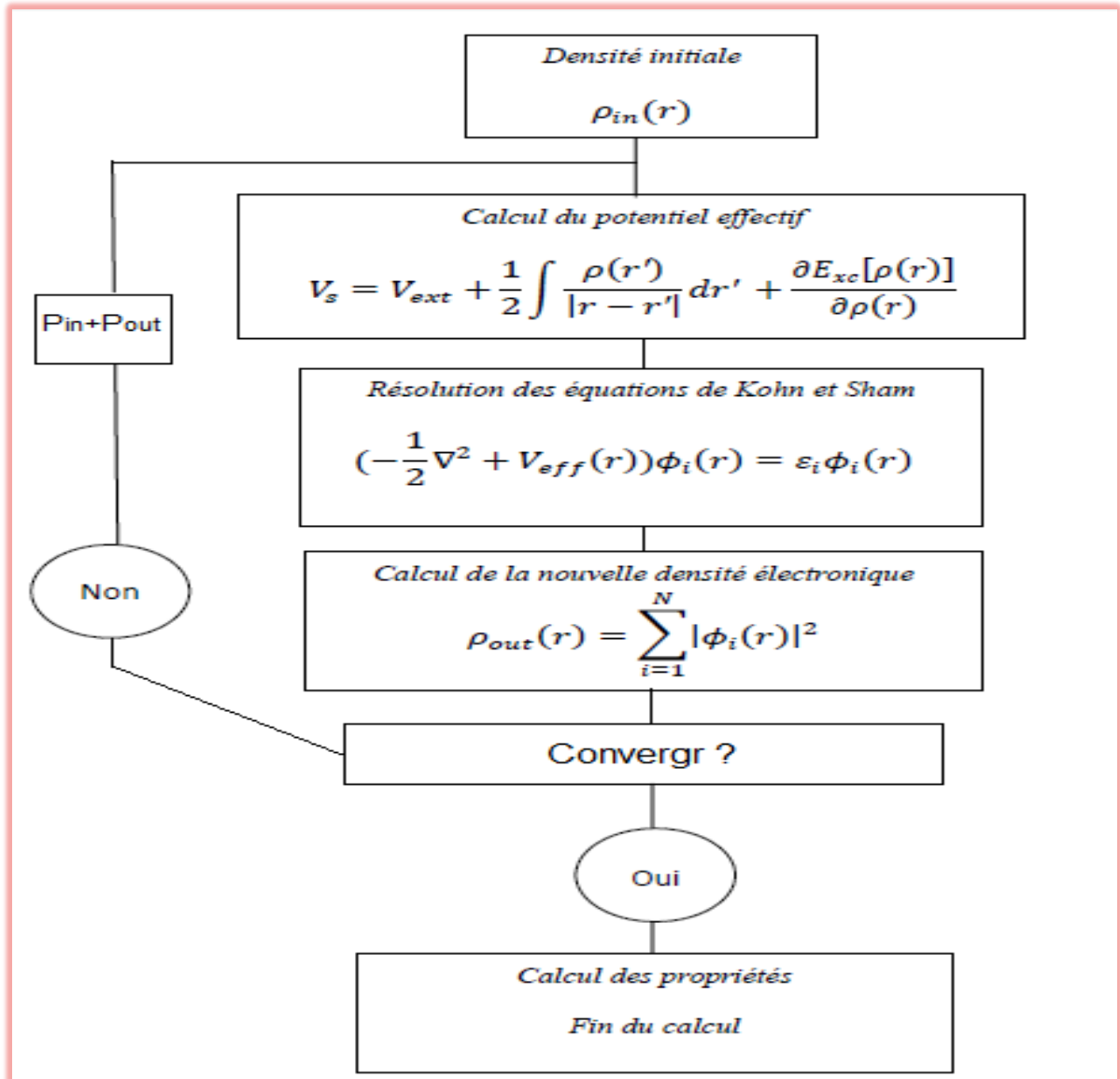
$\varphi_i$  Sont les états d'une seule particule.

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

La résolution des équations de Kohn et Sham :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \text{ (I.28)}$$

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



**Figure (2.1)** : Diagramme de résolution des équations de Kohn-Sham.

### 2.3. Potentiel d'échange et corrélation

L'étude d'un solide peut être ramenée à la résolution d'équation de Kohn et Sham. Ce schéma idéal souffre toutefois d'un défaut majeur : on ne connaît pas la fonctionnelle d'échange-corrélation. Il est donc nécessaire d'en faire des approximations.

#### 2.3.1. L'approximation de la densité locale(LDA)

En tout premier lieu vient l'approximation de la densité locale ou LDA. L'idée est de négliger l'impact des variations locales de la densité électronique sur l'énergie d'échange et corrélation. La contribution de la fonctionnelle d'énergie d'échange corrélation à l'énergie

totale de système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion de gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

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

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)] + \varepsilon_c^{LDA}[\rho(r)] \text{ (I.30)}$$

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

### 2.3.2. Approximation de la Densité Locale de Spin

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et LDA doit alors être 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 [10] :

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

### 2.3.3. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Un développement ultérieur dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'énergie d'échange-corrélation consiste à rendre la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho(r)]$  dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient  $\nabla\rho$ .

Elle s'écrit comme suit [11] :

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

La GGA est donnée par différentes paramétrisations, parmi elles celles de Perdew et collaborateurs [12].

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

## 2.4. 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 [13].

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 [14].

### 2.4.1. 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 :

$$X_{nim}^s(\vec{r}, s) = NY_{lm}(\theta, \varphi)r^{n-1}exo(-\zeta r) \textbf{(I.34)}$$

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 spins, 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  $r \rightarrow 0$ , intégration correcte).

L'exposant  $\zeta$  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 [15].

### 2.4.2. Fonction gaussiennes

Afin de contourner cette difficulté, il a été proposé de remplacer les orbitales de Slater 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 :

$$X_{nim}^G(\vec{r}, s) = NY_{lm}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}exo(-\zeta r^2) \textbf{(I.35)}$$

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.

## Références

- [1] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9orie\\_de\\_la\\_fonctionnelle\\_de\\_la\\_densit%C3%A9](https://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9orie_de_la_fonctionnelle_de_la_densit%C3%A9)
- [2] <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00178652/document>
- [3] <https://www.math.univ-toulouse.fr/~cneules/Article/CoursSchroedinger>
- [4] N. Lebga, Thèse de doctorat de Science, université de Ferhat Abbas-Sétif (2011).
- [5] P.A.M. Dirac, Proc. Roy. Soc(London) 123,(1929) 714.
- [6] J. C. SLATER, ‘‘A SIMPLIFICATION OF THE HARTREE-FOCK METHOD’’, PhysicalReview, Vol.81, P.385, 1951.
- [7] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [8] <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Theorie-de-la-fonctionnelle-de-la-densite.html>
- [9] L.J.Sham, W.Kohn, Phys.Rev145(1966)561.
- [10] P. Chaquin (LCT-UPMC) Pratique de la Chimie Théorique.
- [11] MEBROUK Yacine. AMARI Hakim, Mémoire de Master’’ Etude des propriétés physico-chimiques des nano systèmes  $Li_n$  et  $NaLi_n$ : Etude à travers la DFT’’, Université A. MIRA – Bejaia (2015-2016).
- [12] L.J.Sham, W.Kohn, Phys.Rev145(1966)561.
- [13] Djebli Yacine. Mémoire de MAGISTER’’ Calculs des propriétés magnétiques de nouveaux composés à base de Platine’’.UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE, 2008.
- [14] TOUNSI.I Mémoire de Master ‘‘Etude de l’effet de pression sur propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé  $BaWO_4$  on phase scheelite ‘’, Universite Amar Telidji, 2015.
- [15] StephanieLa bouilléEssa ‘‘Etudes Théoriques de Nouvelles ReactioOrganom –etalliques : de la Catalyse a l’Or chimie des Lanthanides Divalents’’ Docteur de L’Ecole polytechnique,2012.

# **Chapitre 3 :**

## **Résultats et Discussions**

### 3.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons discuter et présenter les résultats de nos calculs des propriétés structurales, électroniques, élastiques du composé  $\text{CsGaSe}_3$  qui 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 l'approximation PBE.

### 3.2 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. 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 cristal et le module propriétés [1].

#### **Le module cristal 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 ainsi que les propriétés vibrationnelles et piézoélectrique et photoélectrique.

**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.

**3.3 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 le composé  $\text{CsGaSe}_3$  sont regroupés dans le tableau 3.1.

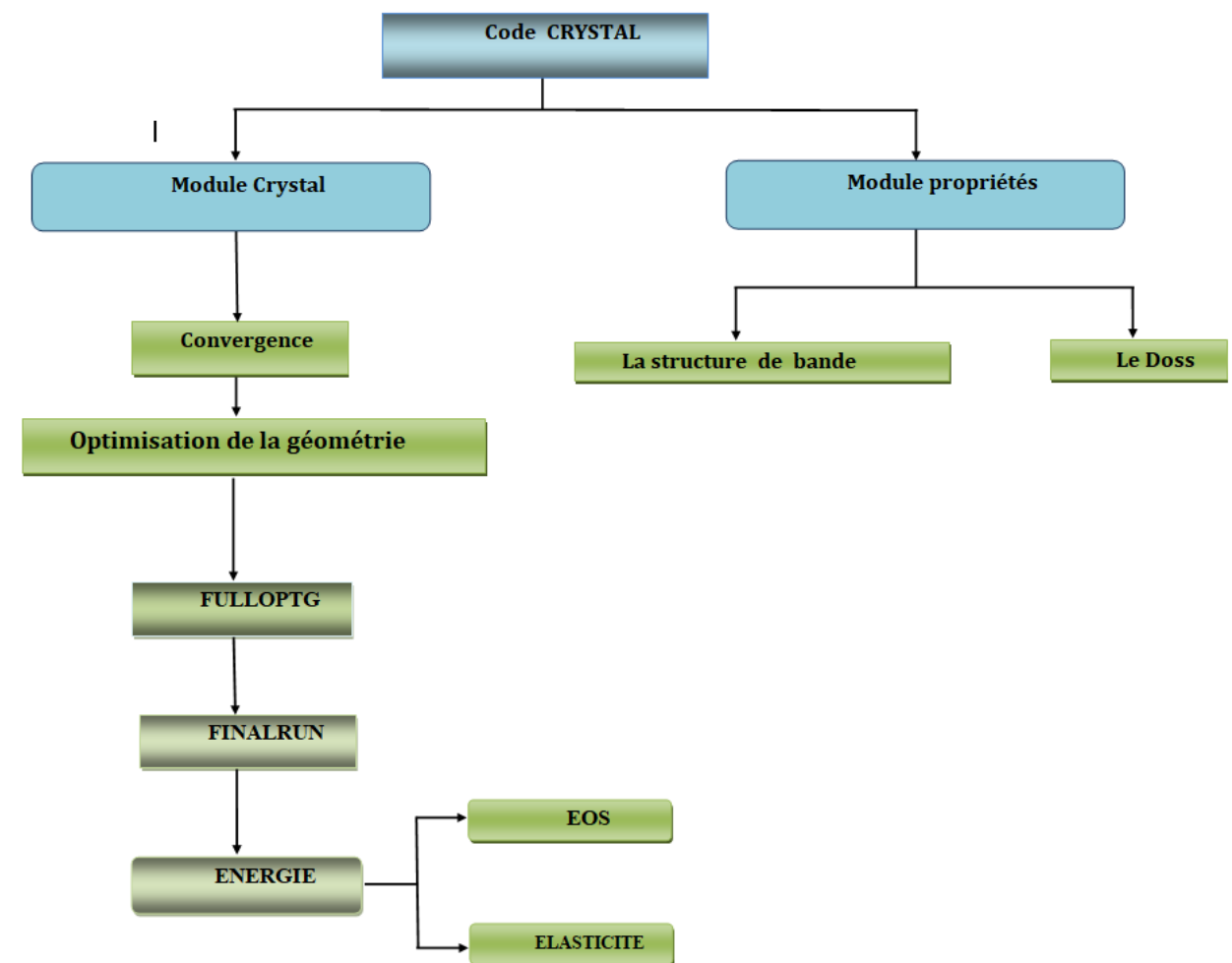
**Tableau (1.1)** : Les paramètres d'entrée pour le composé CsGaSe<sub>3</sub>

	<b>CRYSTAL INPUT</b>	<b>La description</b>
	<i>CsGaSe<sub>3</sub></i>	
<b>1-Donnée Géométriques</b>	<i>CsGaSe<sub>3</sub></i> Crystal	<b>titre</b>
	0 0 0	Le cristal en 3D
	14	Group d'espace
	7.92921285 13.33947798 6.82542983 90.000000 106.271644 90.000000	Paramètre de maille
	5	Nombre d'atomes
	55(Cs) 2.498866087816E-01 -4.175622700118E-01 2.831860232615E-01 31(Ga) 1.848513319712E-01 2.286978267124E-01 1.461578914991E-01 34(Se) 2.941748784794E-01 7.693632541145E-02 3.408417428314E-01 34(Se) 8.351924848447E-03 3.269662321208E-01 3.146480001976E-01 34(Se) 4.514780297446E-01 3.235788225742E-01 1.453396738673E-01	Numéro atomique et les positions des atomes
	END	La fin de la partie la géométrie
<b>2- Base set</b>	Cs_SC_HAYWSC-31(1d)G_baranek_2013_CsTaO3 Ga_86-4111d41G_pandey_1994 Se_976-311d51G_towler_1995	Pour <b>Cs</b> Pour <b>Ga</b> Pour <b>Se</b>
	END	La fin de la partie de la BASE
<b>3- Méthode Hf et DFT</b>	Partie optionnelle (HF, DFT)	PBE
<b>4-SCF</b>	SHRINK (Kpt) 8 8 Contrôle de scf END	Le nombre de Kpt dans la zone de Brillouin (à chaque fois modifié)
		La fin de scf

### 3.4 DEMARCHE DE CLCUL

- Dans notre travail, nous avons utilisé le code Crystal pour calculer les propriétés structurales électronique et élastiques matériau CsGaSe<sub>3</sub>. Les étapes de calcul sont:
- Etude de convergence qui nous permet d'obtenir dans l'énergie minimale de système

- Lorsque la convergence est vérifiée, nous optimisons les paramètres géométriques (paramètres de maille, les positions atomiques ...) en utilisant les programmes de FULLOPTG et de FINALRUN [2]. Une nouvelle énergie minimale est obtenue pour permettre de calculer toutes les propriétés physiques. La fig 3.1 représente les différentes étapes de calcul en utilisant le code CRYSTAL09.



**Fig. (3.1):** les étapes de notre calcul avec le code CRYSTAL09

### 3.5 Choix des fonctions de base

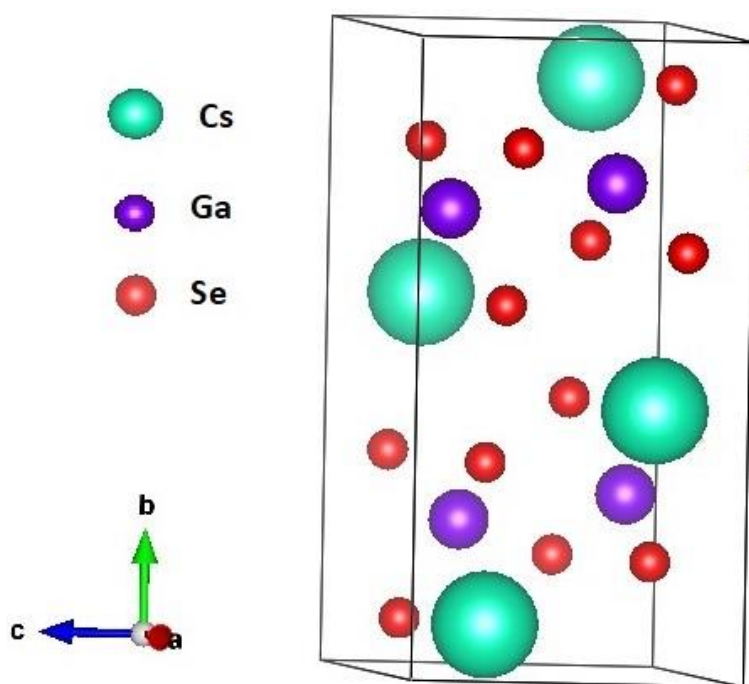
Les orbitales cristallines exprimées comme une combinaison linéaire de fonction de Bloch, sont évaluées dans le réseau réciproque. Chaque fonction de Bloch est construite à partir d'orbitales atomiques localisées (OA), qui sont des contractions (combinaison linéaire à coefficients constants) des orbitales 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 prenant en compte tous les électrons du système ont été utilisées [3].

Généralement les bases atomiques de départ utilisées dans d'autres systèmes que ceux considérés dans ma thèse sont disponibles sur le site officiel du programme CRYSTAL<sup>1</sup> [2].

### 3.6 Propriétés structurales du composé $CsGaSe_3$

Le matériel  $CsGaSe_3$  se cristallise dans la structure monoclinique. Il appartient au groupe  $P21/C(N^\circ 14)$ . La maille conventionnelle de  $CsGaSe_3$  contient cinq (5) atomes : Un atome de (Cs), un atome de (Ga) et trois (3) atomes de Sélénium (Se). La structure cristalline du composé est représentée dans la figure suivante (**Figure 3.2**):



**Figure (3.2):** La structure cristalline du composé  $CsGaSe_3$

#### 3.6.1 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, assurer la convergence de l'énergie totale du système avec plus de

<sup>1</sup> [www.crystal.unito.fr](http://www.crystal.unito.fr)

précision. Dans cette étude, on a choisi le critère de convergence de l'énergie totale égale à  $10^{-7}$  eV. Les résultats de convergence sont donnés dans les tableaux III.2, pour le composé  $\text{CsGaSe}_3$  et pour le fonctionnelle PBE.

**Tableau (3.2):** les valeurs de convergence du composé  $\text{CsGaSe}_3$

		NK point	Cycle	$E_{\text{tot}}(\text{AU})$	$\Delta E(\text{AU})$	$P_x(\text{AU})$
<i>CsGaSe<sub>3</sub></i>	<b>PBE</b>	8 8	13	-3.659230705813E+04	-7.11E-08	1.51E-11

### Les Conditions de convergence représentent

$\Delta E$  : qui 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  $i$ .

### 3.6.2 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.

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 [3].

#### Quatre critères d'optimisation sont utilisés :

- La force maximale appliquée pour déplacer chaque atome soit inférieure à 0.00045 Hartree A-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 Hartree A-1, ce qui peut être assimilée à une valeur nulle.
- Le déplacement maximal  $d_i$  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.

**Tableau (3.3):** Valeurs des paramètres optimisés de composé  $\text{CsGaSe}_3$

<b>NKPoint</b>	<b>8 8</b>			
<b>Paramètres Structuraux</b>	a	7.92921285		
	b	13.33947798		
	c	6.82542983		
	$\alpha$	90.000000		
	$\beta$	106.271644		
	$\gamma$	90.000000		
<b>Positions Atomiques</b>		<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>
	<b>Cs</b>	2.498866087816	-4.17562270011	2.831860232615
	<b>Ga</b>	1.848513319712	2.28697826712	1.461578914991
	<b>Se<sub>1</sub></b>	2.941748784794	7.69363254114	3.408417428314
	<b>Se<sub>2</sub></b>	8.351924848447	3.26966232120	3.146480001976
	<b>Se<sub>3</sub></b>	4.514780297446	3.23578822574	1.453396738673
<b>Volume</b>	$V_0(\text{Å}^3)$	754.3685		
<b>Energie</b>	$E_0(\text{eV})$	-36592.60274359		



### 3.6.3 Equations d'état de matériau $\text{CsGaSe}_3$

Parmi les méthodes les plus utilisées pour tester la fiabilité des résultats théoriques obtenus, consiste à comparer les valeurs numériques d'une propriété obtenue par différentes procédures théoriques. Pour ce problème, le module de compressibilité  $B$  a été utilisé comme paramètre de test.

Le Figure (3.3) illustre les diagrammes des équations d'états énergie volume,  $E(V)$ , de  $\text{CsGaSe}_3$  respectivement, obtenues dans le cadre d'approximation PBE. Afin de déterminer le module de compressibilité  $B$  et sa première dérivée par rapport à la pression  $B'$  à  $T = 0\text{K}$ , on a ajusté les diagrammes  $E(V)$  par les deux équations d'état de troisième ordre de Birch Murnaghan et de Murnaghan respectivement donnée par:

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V}{16} \{ [(V_0/V)^{2/3} - 1]^3 B' + [(V_0/V)^{2/3} - 1] 2[6 - 4(V_0/V)^{2/3}] \} \quad (3.1)$$

Et

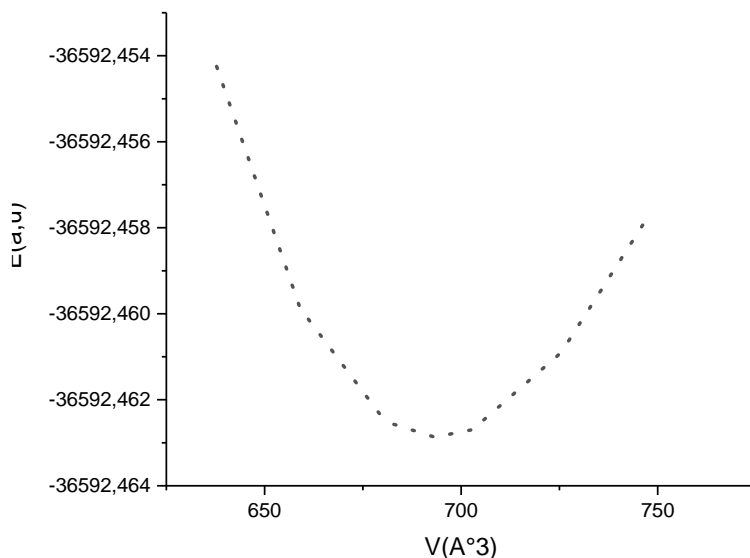
$$E(V) = E_0 + \frac{B_0V}{B'} \left[ \frac{(V_0/V)^{B'}}{B'-1} + 1 \right] - \frac{B_0V_0}{B'-1} \quad (3.2)$$

Le module de compression B est déterminé par :

$$B_0 = V_0 \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (3.3)$$

$$\left. \frac{\partial B_0}{\partial P} \right|_{P=0} = B' \quad (3.4)$$

Les calculs sont effectués en utilisant l'approximation PBE. Le courbe donnant la variation de l'énergie en fonction du volume pour le composé CsGaSe<sub>3</sub> sont données le figure de l'énergie en fonction du volume suivant :



**Figure (3.3):** Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé CsGaSe<sub>3</sub>

Le résultat obtenu pour les paramètres structuraux du composé CsGaSe<sub>3</sub> pour les d'approximation (PBE) sont dans le tableau 3.4.

**Tableau (3.4):** Paramètres structuraux à l'équilibre pour le composé CsGaSe<sub>3</sub>

		Volume (Å <sup>3</sup> )	Energie (AU)	B(GPA)	B'
<b>CsGaSe<sub>3</sub></b>	PBE	754.3685	-36592.60274359	5.84	4.93

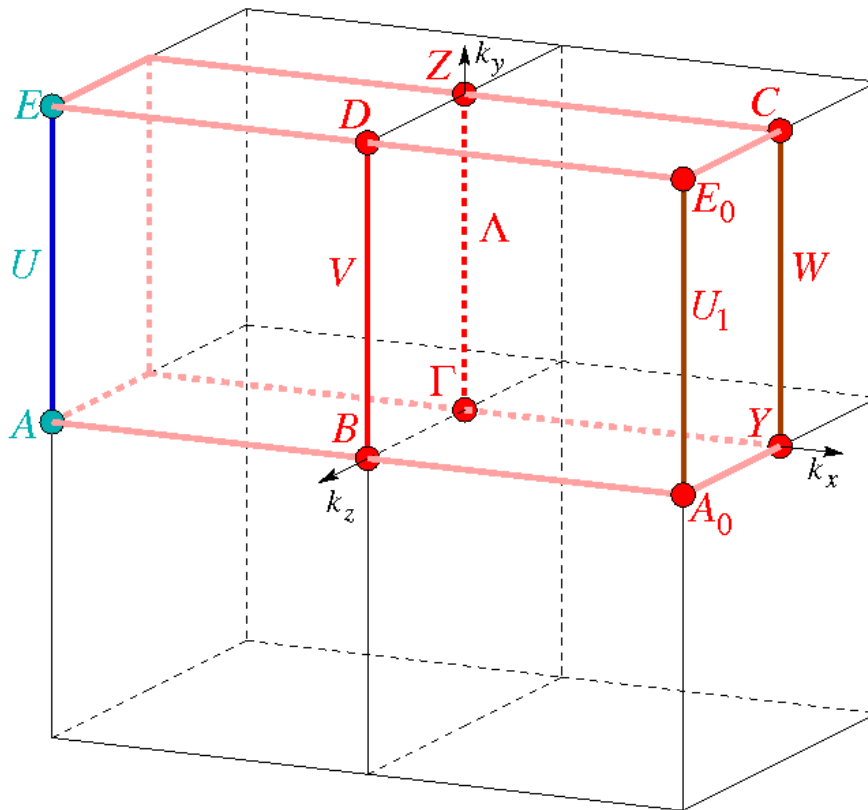
### 3.7 Propriétés électroniques du composé $CsGaSe_3$

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

#### 3.7.1 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.

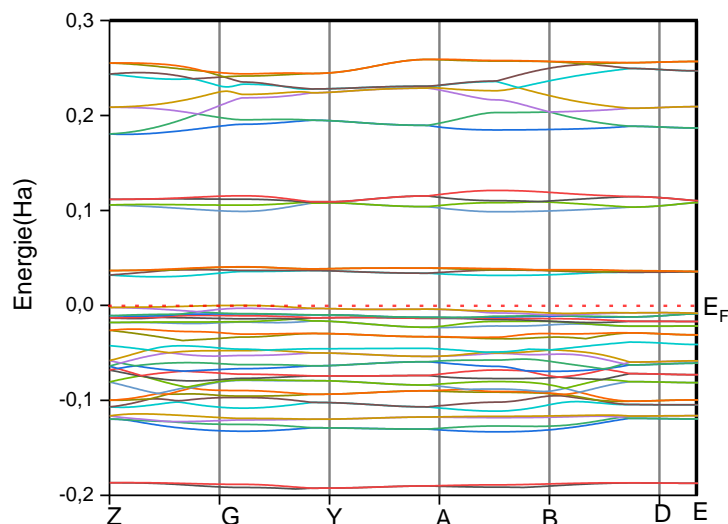
De nombreuses procédures existent pour générer les pavages des points  $K$  on peut citer celle de Chadi et Cohenet celle de Monkhorst et Pack, c'est cette dernière que nous avons utilisé dans cette thèse [7].



**Figure (3.4):** Première zone de Brillouin pour le réseau monoclinique

Nous avons calculé la structure de bande électronique de composé  $\text{CsGaSe}_3$  le long des directions de point de hautes symétries dans la première zone de Brillouin associée à la structure monoclinique à l'aide d'approximation avec les paramètres de maille obtenus en utilisant PBE

On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Le composé  $\text{CsGaSe}_3$ , présentent un gap indirect dont le maximum de la bande de valence (VBM: valence band maximum) est situé au point  $\Gamma$  et le minimum de la bande de conduction (CBM: conduction band minimum) se trouvent au point  $B$ .



**Figure (3.5):** Structure de bandes de  $\text{CsGaSe}_3$

La valeur du gap est reportée dans le tableau (3.5). Aucun résultat expérimental n'est disponible pour la comparaison avec nos valeurs.

**Tableau (3.5) :** les valeurs du gap pour le composé  $\text{CsGaSe}_3$ .

Composés	Méthode	$E_g(\text{eV})$
$\text{CsGaSe}_3$	PBE	1.0037eV (indirect)

### 3.7.2 La densité d'états électronique

Un deuxième outil d'analyse des résultats peut aussi aider à comprendre les changements dans la structure électronique est constitué de courbe de densité d'état. La densité d'état est souvent utilisée pour l'analyse visuelle rapide de la structure électronique:

\* densité d'état électronique totale (T DOS, Total Density of States) présente, sous forme d'histogramme, le nombre d'état mono électronique en fonction de l'énergie.

\* densité d'état électronique partielle (P DOS; Partial density of states) sont basées sur l'analyse des populations de Mulliken [91] et réalisées par projection des orbitales mono-électroniques sur une base d'orbitales atomiques localisées autour des différents noyaux de la maille. Les PDOS permettent d'obtenir une identification approximative du type d'orbitales

constituant chaque bande, en termes d'orbitales (s, p, d, ou f) des atomes constitutifs du système. [17]

Le code de calcul utilisé, CRYSTAL, nous permet de déterminer les densités d'états totale et partielles.

Les DOS présentés dans ce travail ont été obtenus par la méthode PBE du code Crystal. Les densités d'états totale (DOS) et partielle de  $\text{CsGaSe}_3$  obtenues par la méthode PBE sont représentées dans les Figures (3.6, 3.7 et 3.8).

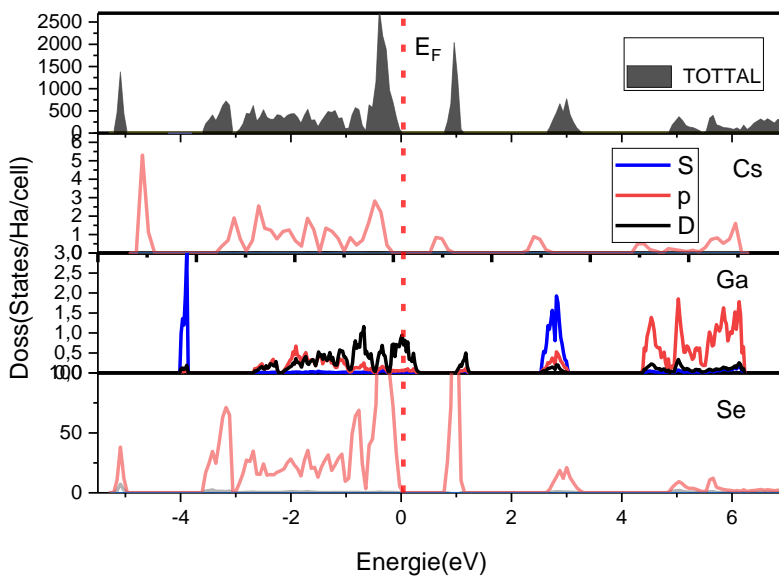
La bande de valence BV est divisée en deux sous-groupe p(se) d(Cs). Donc la bande de valence prend son origine des états hybrides de (Ga) d, et de (Se) p. Cette hybridation suggère la présence de la liaison covalente pour le matériau considéré. L'absence d'états de Rubidium inique la liaison Cs-Se est ionique.

Dans la bande de conduction entre 0 et 7eV, nous observons trois structures principales

- la première bande Bv1 (entre -5.2et -5eV), est du à la contribution de p(Se) à des avec s (Ga) avec p (Cs)

- la deuxième bande Bv2 (entre -3.5 et0 eV), résulte des états p(Se) et d (Ga) faiblement mélangés à des états p (Cs).

- la troisième bande Bv3 (entre 5.2 et 7 eV) est du essentiellement aux états p(Ga) et p(Cs).



**Figure (3.6)** : Densité d'états électroniques pour le composé  $\text{CsGaSe}_3$  (PBE).

### 3.8 Les propriétés élastiques

Les propriétés élastiques décrivent le comportement mécanique des matériaux, leur mesure apporte des informations concernant les forces liants les atomes ou les ions constituant un solide.

#### 3.8.1 Propriétés élastiques étudiées à pression nulle

Les constantes élastiques  $C_{ij}$  de matériau sont des paramètres importants, car ils fournissent des informations sur leur réponse lors qu'une contrainte est appliquée sur le matériau [100]. Le comportement élastique d'un monocristal monoclinique se caractérise complètement par 13 constantes élastiques indépendantes,  $C_{11}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{55}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{15}$ ,  $C_{23}$ ,  $C_{25}$ ,  $C_{35}$  et  $C_{46}$ . Les constantes élastiques  $C_{11}$ ;  $C_{22}$  et  $C_{33}$  reflète la résistance du cristal à la compression unidirectionnel le suivant les directions principales,  $C_{11}$  la résistance à la contrainte (compression ou traction) appliqué sur les plans (100) suivants les directions  $\langle 100 \rangle$  (sur le plan X selon l'axe X).  $C_{22}$  la résistance à la contrainte (compression ou traction) appliqué sur les plans (010) suivants les directions  $\langle 010 \rangle$  (sur le plan Y selon l'axe Y) et  $C_{33}$  la résistance à la contrainte (compression ou traction) appliqué sur les plans (001) suivants les directions  $\langle 001 \rangle$  (sur le plan Z selon l'axe Z). La constante  $C_{44}$  représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliqué sur le plan (100) suivant la direction [010] (sur le plan X selon l'axe Y). La constante  $C_{55}$  représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliqué sur le plan (010) suivant la direction [001] (sur le plan Y selon l'axe Z) et la constante  $C_{66}$  représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliqué sur le plan (001) suivant la direction [100] (sur le plan Z selon l'axe X). Les constantes,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ;  $C_{15}$ ;  $C_{23}$ ;  $C_{25}$ ;  $C_{35}$  et  $C_{46}$  n'ont pas de signification physique simple mais son combinaison avec d'autres constantes, fournissent des informations supplémentaires au sujet du comportement élastique des matériaux monoclinique. L'ensemble complet des constantes élastiques  $C_{ij}$  indépendantes de composé  $\text{CsGaSe}_3$ , sont calculées. Le présent travail est la première tentative de calcul des constantes élastiques  $C_{ij}$  des composés du titre. Aucune valeur expérimentale ou théorique pour ces quantités n'est rapportée dans la littérature. C'est pourquoi la comparaison avec d'autres résultats n'est pas possible. Les valeurs de  $C_{ij}$ , calculées à 0 GPa, utilisant PBE sont énumérées dans le tableau 3.6.

**Tableau (3.6):** Les constantes élastiques  $C_{ij}$  pour le composé  $\text{CsGaSe}_3$ , calculées en utilisant l'approximation PBE.

<b>Composés : CsGaSe<sub>3</sub></b>	<b>Fonctionnelle PBE</b>	<b>C11(Gpa)</b>	<b>129.8295</b>
		<b>C22(Gpa)</b>	<b>94.3740</b>
		<b>C33(Gpa)</b>	<b>128.2745</b>
		<b>C44(Gpa)</b>	<b>162.0331</b>
		<b>C55(Gpa)</b>	<b>637.0172</b>
		<b>C66(Gpa)</b>	<b>248.7970</b>
		<b>C12(Gpa)</b>	<b>-57.3685</b>
		<b>C13(Gpa)</b>	<b>12.9640</b>
		<b>C15(Gpa)</b>	<b>52.3950</b>
		<b>C23(Gpa)</b>	<b>-22.6724</b>
		<b>C25(Gpa)</b>	<b>-27.8193</b>
		<b>C35(Gpa)</b>	<b>189.3176</b>
		<b>C46(Gpa)</b>	<b>55.0596</b>

À partir des résultats obtenus, nous pouvons constater que le matériau étudiés sont caractérisés par des grandes valeurs de C11, C22 et C33 par rapport à C44, C55, C66, C12, C13, C15, C25, C35 et C46, ce qui indique que les systèmes considérés résiste mieux à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement.

Les constantes élastiques C11, C22 et C33 reflètent respectivement la rigidité en contrainte uni-axiale selon le long des axes cristallographiques  $ox$ ,  $oy$  et  $oz$ . Pour le composé RbBSe<sub>3</sub> les valeurs obtenues pour les constantes élastiques C11, C22 et C33, sous une pression externe nulles (0GPa), sont à peu près égales.

### 3.9 La stabilité mécanique

La stabilité mécanique est une propriété importante est nécessaire pour dire qu'une telle structure est stable ou non. Les conditions mécaniques traditionnelles de stabilité dans les cristaux monocliniques à pression nulle sont exprimées en fonction des constantes élastiques comme indiquée les expressions 3.32 [75]: La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline a été particulièrement formulée par Born et Huang [14-15]. Selon Born, une

condition nécessaire à la stabilité mécanique et que la matrice des constantes élastiques soit positivement définie. Pour une structure Monoclinique, les critères de stabilité mécanique sont :

$$(C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}) > 0 \quad (3.4)$$

$$[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12}C_{13} + C_{23})] > 0 \quad (3.5)$$

$$C_{35}C_{55} - (C_{35})^2 > 0, (C_{44}C_{66} - (C_{46})^2 > 0, (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0 \quad (3.6)$$

$$[C_{22}(C_{33}C_{55} - (C_{35})^2) + 2C_{23}(C_{25}C_{35} - (C_{23})^2C_{55} - (C_{25})^2C_{33})] > 0 \quad (3.7)$$

### 3.9.1 Propriétés élastiques de composé en phase polycristalline

Les 13 constants élastiques indépendants,  $C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}, C_{12}, C_{13}, C_{15}, C_{23}, C_{25}, C_{35}$  et  $C_{46}$  qui sont employées souvent pour caractériser le comportement élastique des monocristaux sont obtenues à partir des calculs du premier principe pour des monocristaux. Pour décrire complètement le comportement mécanique d'un matériau polycristallin on utilise le module de compressibilité  $B$  et le module de cisaillement  $G$  (shear modulus). Le module de Young  $E$  et coefficient de Poisson leurs expressions sont illustrées dans les équations (I.) de chapitre précédent. Les valeurs des différents modules élastiques isotropes calculés dans l'approximation Voigt- Hill-Reuss, en utilisant les expressions précédentes (I.) sont regroupées dans le tableau 3.7.

**Tableau (3.7):** valeurs calculées des modules d'élasticité (GPa) pour les composées  $CsGaSe_3$  par l'approximation PBE.

composés	méthode	$G_H$	$G_R$	$G_V$	$B_V$	$B_R$	$B_H$	$E_H$	$V_H$	$B/G$
$CsGaSe_3$	PBE	3.92	3.11	4.72	7.16	4.58	5.87	9.61	0.227	1.49

Les résultats obtenus nous permettent de tirer les conclusions suivantes:

Si l'on compare les modules de compressibilité calculés à partir des  $C_{ij}$  avec ceux obtenus à partir des équations d'états  $E(V)$  de Murnaghan, EOS, (Tableau 3.7). On peut constater un bon accord entre les valeurs de  $B$  dérivées en se basant sur ces différentes méthodes. Cette

correspondance entre les valeurs de  $B$  calculées à partir des  $C_{ij}$  et celles calculées à partir des EOS donne une idée générale concernant la fiabilité de nos calculs des  $C_{ij}$ .

- Nos résultats indiquent que **CsGaSe<sub>3</sub>** est plus résistant à une contrainte de compression hydrostatique qu'au cisaillement (**B > G**).

- Le module de Young (**E**) calculé de CsGaSe<sub>3</sub> est grand, c'est à dire qu'il est plus élastique.
- le coefficient de poisson  $\eta$ , mesure la stabilité du cristal contre le cisaillement, 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, la valeur de  $\eta$  est habituellement près de **0,25**. Pour les matériaux **covalents**  $\eta$  est grand ( $\eta=0.1$ ), tandis que pour les matériaux métalliques  $\eta=0.33$ . La valeur de  $n$  calculée pour l'approximation PBE est de **0.22**, ce qui montre que les liaisons chimiques sont des liaisons ioniques
- Le facteur de Poisson  $n$  prédit le comportement ductile/fragile. Une grande valeur  $n > 0.26$  est donnée pour un matériau ductile et pour une faible valeur  $n < 0.26$ , le matériau est fragile.[48,49]. Comme on le constate dans le Tableau 3.7, le composé étudié est fragile.
- Pour déterminer si un matériau est fragile (brittle) où malléable (ductile), Pugh [24], a proposé la relation empirique pour  $B/G > 1.75$  le matériau est malléable et pour  $B/G < 1.75$  le matériau est fragile.

D'après le tableau, la valeur du rapport  $B/G$  est inférieure à 1.75 (**B/G =1.49**). Par conséquent ce système peut être classé comme matériau fragile.

Nous ne disposons pas de donnée expérimentale et théorique sur les propriétés élastiques de ce composé.

### 3.9.2 Vitesses d'ondes élastiques

Les valeurs calculées pour les vitesses d'ondes élastiques anisotropes pour composé CsGaSe<sub>3</sub>, sont données dans le tableau (3.8). On peut constater, à partir de ce tableau, que les ondes élastiques longitudinales sont plus rapides suivant la direction [011], comparées aux directions [001], [110], [010], [101], [111] et [100] confirmant ainsi que [011] est la direction la plus rigide. Les ondes transversales se propagent plus rapidement suivant les directions [011] et elles sont plus lentes suivant [110] et [111] pour le composé CsGaSe<sub>3</sub>.

**Tableaux (3.8).** les vitesses d'ondes (km/s) suivant les directions principales [100], [110] et [111]

Composés : $CsGaSe_3$	Méthodes PBE	V	$v_l^{111}$	$v_l^{100}$	$v_l^{110}$	$v_t^{001}$	$v_t^{010}$	$v_{t1}^{011}$	$v_{t2}^{101}$
		Vp	1.629	1.690	1.942	2.030	1.978	2.054	1.052
		Vs1	1.241	1.057	1.079	1.309	1.378	1.270	1.233
		Vs2	0.704	0.842	0.882	0.616	0.966	0.804	1.018

### ➤ La température de Debye

Les valeurs de la température de Debye  $\theta_D$  du composé  $CsGaSe_3$  calculées par l'utilisation de la PBE. 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 Debye  $\theta_D$  est calculée à partir de la vitesse moyenne du son dans la direction [100].

**Tableaux (3.9):** Densité  $\rho$  (en  $g/cm^3$ ), vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne ( $V_m, V_l, V_t$  en m/s), et température de Debye ( $\theta_D$  en K) .pour le composé  $CsGaSe_3$

Composé	Méthodes	$\rho$ ( $g/cm^3$ )	$V_m$ (m/s)	$V_l$ (m/s)	$V_t$ (m/s)	$\theta_D$ (K)
$CsGaSe_3$	PBE	3.8934	1111	1688	1003	98.77

### 3.10 Conclusion

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques du composé  $CsGaSe_3$  par l'approximation(PBE) dans le cadre de la DFT implémentée dans le code CRYSTAL09. Un sommaire de nos résultats est comme suit:

Primaires les propriétés structurales. Ensuite, nous avons calculé les paramètres de maille, le volume et le module de compressibilité pour les deux méthodes PBE, plus en calculs montrent que  $CsGaSe_3$  est de gap indirect et l'analyse de Mulliken montre la nature de liaison mixte covalente ionique pour le composé  $CsGaSe_3$ .

Dans la propriété élastique, Nous avons calculé constantes élastiques et donné une prédiction des températures de Debye et Vitesses d'ondes élastiques de ces composés.

## Références

- [1] Saunders, V. R, Dovesi, R. Roetti, C. Orlando, R., Zicovich-Wilson, C.M
- [2] (R.Dovesi,V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F.
- [3] Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, CRYSTAL2006 User's Manual, University of Torino, Torino, Italy,2006.
- [4] Schlegel, H. B.; *J. Comp. Chem.* 3, 214, 1982.
- [5] DOCTEUR''Modélisation du champ électrique interne d'un solide:application à la détermination des propriétés dérivées de lapolarisation. Calcul du spectre de phonon.''Pierre LABEGUERIEle 20 octobre 2005, UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR
- [6] TAIFOURI.CH,DEGDAGUI.DJ, Mémoire de Master, "Etude Ab initio des propriétésstructurales, électroniqueset élastiques des s/c à base de bore BX(X=As, Bi)"UNIVERSITE AMAR TELIDJI – LAGHOUAT,2014.
- [7] F. D. Murnaghan, N. Acad. Sci. U. S. A. 30, 5390 (1994).
- [8] Perdew JP, Wang Y.PhysRev B 1992, 45:13244.
- [9] THEME DOCTORAT EN SCIENCES « Propriétés électroniques et élastiques des semi-conducteurs anorganiques)) Mme DAOUD KHADIDJA. 15/03/2012. UNIVERSITE FERHAT ABBAS–SETIF.
- [10] M. Born, Proc. Cambridge Philos. Soc., 36(1940) 160
- [11] M. Born et K. Huang, Dynamical Theory of Crytal Lattices, édite par Clarendon
- [12] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnàdi, C. Hoglund, Igro A. Abrikosov, L. Hultman. Phy. Rev. B 79 (2009) 125122.
- [13] J. haines, J. Leger, G. Bocquillon. Annu. Rev. Master. Res. 31 (2001) 1
- [14] 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'sManual, University of Torino, University of Torino, Torino, Italy.2006.
- [15] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, Universal Elastic Anisotropy Index, Phys. Rev.Lett. 101, 055504-4, 2008.

# Conclusion générale

## Conclusion générale

Nous avons étudié les propriétés structurales électroniques (structure de bande, densité d'états) et élastiques (les constantes élastiques, les modules d'élasticité, la température de Debye) du composé polyséléniure unidimensionnel CsGaSe<sub>3</sub>.

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

Nous avons utilisé un calcul ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) les équations de Kohn et Sham ont été résolues d'une manière Self-consistent en utilisant des fonctions de base de type gaussienne implémentée dans le code CRYSTAL 09. L'approximation qui est utilisée : PBE.

Après teste de convergence, les propriétés structurales ont été déterminées dans un processus itératif de minimisation de l'énergie totale par relaxation de la structure du composé et optimisation des paramètres de maille et des positions atomiques. Les résultats trouvés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

Les calculs effectués sur la structure électronique confirment la nature gap indirect du composé CsGaSe<sub>3</sub>. Les valeurs du gap obtenues par l'approximation PBE sont en excellent accord avec l'expérience.

Le calcul des constantes élastiques ont montré que le composé CsGaSe<sub>3</sub> résistif à la compression qu'au cisaillement. Les constantes élastiques obtenues à 0 GPa, obéissant aux conditions de stabilité mécanique de Born indiquent ainsi que la structure de ce composé est stable.

Les résultats obtenus pour les modules d'élasticité isotrope, module de compressibilité B, module de cisaillement G et module de Young E ont montré la décroissance de leurs valeurs en passant de CsGaSe<sub>3</sub>.

Le comportement élastique de ce matériau indique que ce dernier est isotrope. Les rapports B/G montrent que le composé est considéré de matériau fragile. Enfin les résultats dans toute les parties de ce travail sont cohérents, ce qui encourage la poursuite de ce travail à l'avenir sur cette ligne de recherche.