

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

كلية العلوم
Faculté des Sciences
Département : Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière
Filière : Physique
Option : Physique des matériaux

Présenté par :

KHATIRI Mahdjouba

THEME

*Etude ab-initio des propriétés structurales,
électroniques, optiques et élastiques des
composés ternaires AScS₂ (A=K, Rb)*

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

BOUCHENAFI Mohamed	MCB	Président
BOUROUROU Yahia	MCB	Examineur
HALIT Mohamed	Pr.	Encadreur
ALLAL Adel	Doctorant	Co-encadreur

Année Universitaire 2019- 2020

Dédicace

A mon très cher père Bachir et ma très chère mère

À mes frères : Ibrahim, Abd el Kader et Houari

A mes sœurs : Halima, Leïla, Imen et Messaouda

A mes neveux : Mohammed et Kinan

A mes amies surtout K. Asma, D. Nour el Houda, B. Latifa, J.

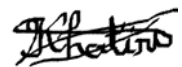
Chanez, B. Hafsa, et H. Mamma

A tous ceux qui m'aiment

A tous ceux que j'aime

Je dédie ce travail

KHATTI.M



Remerciements

J'adresse mes remerciements à mon encadrant de mémoire Pr.HALIT Mohamed, professeur à l'université de Laghouat, pour son encouragement, tous les efforts qui a fus pour m'aider à réaliser ce travail.

J'exprime mes sincères remerciements à mon Co-encadrant Mr.ALLAL Adel pour ses aides, ainsi que pour son dirigé et suivi ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements et mon profond respect à tous les membres de jury : Dr.BOUCHENAFI Mohamed, docteur à l'université de Laghouat, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire. Et je remercie l'examineur Dr.BOUROUROU Yahia, docteur à l'université de Laghouat pour avoir accepté de juger ce travail et m'avoir fait l'honneur de participer à ma soutenance de mémoire de Master.

Je ne laisserai pas cette occasion passer, sans remercier tous les enseignants de physique des matériaux de l'université de Laghouat au cours des cinq années passées pour leurs aides et leurs précieux conseils et pour l'intérêt qu'ils portent à ma formation.

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES	VI
LISTE DES TABLEAUX	VII
Introduction générale :	1
Références bibliographiques :	3
<i>Chapitre I : La théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT) et les méthodes de calcul</i>	<i>3</i>
Introduction :	4
I-1-Equation de Schrödinger :	4
I-2-L'expression de l'Hamiltonien :	4
I-3-Les approximations basées sur la fonction d'onde :	5
I.3.1-L'approximation de Born-Oppenheimer :	5
I.3.2-L'approximation de Hartree :	6
I.3.3-L'approximation de Hartree-Fock :	7
I-4- Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT :	8
I.4.1-La densité électronique :	8
I.4.2-Les théorèmes de Hohenberg-Kohn :	9
I.4.2.1-Le 1 ^{er} théorème de Hohenberg-Kohn :	9
I.4.2.1-Le 2 ^{ième} théorème de Hohenberg-Kohn :	9
I.4.3-Equation de Kohn-Sham :	10
I.4.4-La fonctionnelle d'échange et de corrélation :	11
I.4.4.1-L'approche de la densité locale LDA (Local Density Approximation) :	11
I.4.4.2-L'Approximation de la densité locale de spin LSDA (Local Spin Density Approximation) :	12
I.4.4.3-L'approche du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximations) :	12
I.4.4.4-Les fonctionnels hybrides :	12
I-5-Résolution de l'équation de Kohn-Sham :	13
I-6-Implémentation pratique de la DFT :	14
I.6.1-Les systèmes périodiques :	15
I.6.2-Théorème de Bloch :	15
I.6.3-Echantillonnage de la zone de Brillouin :	16
I.6.4-Les fonctions de base :	16
I.6.4.1-La base d'onde plane (pw) :	16
I.6.4.2-La méthode du pseudo potentiel :	18

I.6.5-Code de calcul CASTEP :	19
I-7-Les propriétés physiques :	19
I.7.1-Les propriétés électroniques :	19
I.7.2-Les propriétés élastiques :	20
I.7.2.1-Le tenseur de déformation :	21
I.7.2.2-Le tenseur des contraintes :	22
I.7.2.3-Relation contrainte-déformation (loi de Hooke) :	22
I.7.2.4-Notation de Voigt :	22
I.7.2.6-L'anisotropie élastique :	25
I.7.2.7-La température de Debye :	25
Conclusion :	26
Références bibliographiques I :	27
<i>Chapitre II : Généralités sur les Sulfures Ternaires $ALnS_2$</i>	26
Introduction :	27
II.1- Propriétés physiques des matériaux $ALnS_2$:	27
II.1.1- Les propriétés structurales :	27
II.1.2-Les propriétés électroniques :	29
II.1.2.1- La structure de bande :	29
II.1.2.2-La masse effective m^* :	30
II.1.2.3- Densité d'états électroniques :	30
II.1.2.4-Densité d'états électroniques totale et partielle :	31
II.1.3-Les propriétés optiques :	31
II.1.3.1-La fonction diélectrique :	31
II.1.3.2-Le coefficient d'absorption :	32
II.1.3.3- L'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$:	33
II.1.3.4- La réflectivité $R(\omega)$:	33
II.1.3.5- La perte d'énergie $L\omega$:	33
II.1.4-Les propriétés élastiques :	33
II.1.4.1-Constantes élastiques en état monocristallin :	33
II.1.4.2-Constantes élastiques en état polycristallin :	34
II.2-Les applications des matériaux ABX_2 :	34
Références bibliographies II :	35
<i>Chapitre III : Résultats et Discussions</i>	36
Introduction :	37
III.1-Détails de calcul :	37

III.2-L'étude de paramètres de convergence E_{cut} et N_{kpt} :.....	38
III.3-Les propriétés physiques du composé $A\text{ScS}_2$ ($A : \text{K, Rb}$) :.....	39
III.3.1-Les propriétés structurales :.....	39
III.3.1.1-La description des matériaux étudiés :.....	39
III.3.1.2-L'optimisation structurale :	40
III.3.2-Les propriétés électroniques :.....	41
III.3.2.1-La structure de bandes :	41
III.3.2.2 Les densités d'états électroniques totale (TDOS) et partielle (PDOS) :	43
III.3.3-Les propriétés optiques :.....	45
III.3.3.1-La fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$:	45
III.3.3.2-L'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$:	46
III.3.3.3-Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$:.....	47
III.3.3.4- La réflectivité $R(\omega)$:	48
III.3.4-Les propriétés élastiques :	49
III.3.4.1- Les constantes élastiques C_{ij} et les conditions de stabilité mécanique :	49
III.3.4.2-Les modules d'élasticité macroscopiques et l'anisotropie élastique :	51
III.3.4.5- La température de Debye θ_D :.....	52
Références bibliographiques III :	54
Conclusion générale :	56

LISTE DES FIGURES

Chapitre I :

Figure (I. 1) : Cycle auto-cohérent de résolution de l'équation de Kohn-Sham	14
Figure (I. 2) : Représentation schématique du pseudopotentiel et la pseudo-fonction d'onde	19
Figure (I. 3) : Structure de bandes d'énergie des matériaux ; Isolants, Semi-conducteurs et Métaux[23].	20
Figure (I. 4) : Structure de bande d'énergie du : a-gap direct et b-gap indirect.....	20
Figure (I. 5) : Les composantes du tenseur des contraintes	22

Chapitre II :

Figure (II. 1) : relation structurale entre la structure α -NaFeO ₂ (gauche ; réseau hexagonal ou rhomboédrique) et la structure NaCl (droite ; réseau cubique)[9].	28
Figure (II. 2) : La structure des matériaux ALnS ₂ de type α -NaFeO ₂	28

Chapitre III :

Figure (III. 1) : convergence de l'énergie totale en fonction d'Ecut pour les composés KScS ₂ et RbScS ₂	38
Figure (III. 2) : convergence de l'énergie totale en fonction de Nkpt pour les composés KScS ₂ et RbScS ₂	39
Figure (III. 3) : Maille élémentaire de la structure de composés AScS ₂ (A : K et Rb).	40
Figure (III. 4) : la zone de Brillouin de la structure des composés AScS ₂ (A= K, Rb).	42
Figure (III. 5) : la structure de bande électronique de KScS ₂	42
Figure (III. 6) : la structure de bande électronique de RbScS ₂	43
Figure (III. 7) : Densité d'états totale et partielle de KScS ₂ obtenue par l'approximation B3LYP	44
Figure (III. 8) : Densité d'états totale et partielle de RbScS ₂ obtenue par l'approximation B3LYP.	44
Figure (III. 9) : Les parties réelles ϵ_1 et imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique de KScS ₂ selon l'axe x et z avec l'approximation B3LYP.	46
Figure (III. 10) : Les parties réelles ϵ_1 et imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique de RbScS ₂ selon l'axe x et z avec l'approximation B3LYP.	46
Figure (III. 11) : Variation de l'indice de réfraction et de coefficient d'extinction pour KScS ₂ par B3LYP.	47
Figure (III. 12) : Variation de l'indice de réfraction et de coefficient d'extinction pour RbScS ₂ par B3LYP.....	47
Figure (III. 13) : Le spectre d'absorption de KScS ₂ par B3LYP.....	48
Figure (III. 14) : Le spectre d'absorption de RbScS ₂ par B3LYP.....	48
Figure (III. 15) : Spectre de la réflexion R(ω) de KScS ₂ par l'approximation B3LYP.....	49
Figure (III. 16) : Spectre de la réflexion R(ω) de RbScS ₂ par l'approximation B3LYP	49

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

- Tableau I. 1 :** relation de passage de la notation tensorielle (ij, kl) vers la notation matricielle (α, β)23
- Tableau I. 2 :** le nombre des constantes élastiques indépendantes pour les sept systèmes cristallins.23

Chapitre II

- Tableau II. 1 :** Paramètre de maille $a=b, c$, le rapport c/a , le volume unitaire V et la coordonnée fractionnelle $Z(S^{2-})$29
- Tableau II. 2:** gaps d'énergie électroniques (eV) d'ALnS₂.30
- Tableau II. 3 :** m_p^* et m_e^* de certains matériaux ALnS₂.30
- Tableau II. 4 :** constantes élastiques C_{ij} , à 0 GPa et 0 K pour les matériaux ALnS₂.34

Chapitre III

- Tableau III. 1:** Les paramètres d'entrée de KScS₂ et RbScS₂.40
- Tableau III. 2 :** Paramètres de maille pour les deux composés KScS₂ et RbScS₂.41
- Tableau III. 3:** les valeurs de bandes interdites pour LDA, GGA-PBE et B3LYP de KScS₂ et RbScS₂. .43
- Tableau III. 4:** Les valeurs des C_{ij} en (GPa) du KScS₂ et RbScS₂ avec les approximations LDA et GGA-PBE50
- Tableau III. 5 :** Modules d'élasticités calculés par GGA-PBE et LDA en (GPa) pour KScS₂ et RbScS₂.51
- Tableau III. 6:** Température de Debye θ_D calculée par GGA-PBE et LDA.53

Introduction générale

Introduction générale :

Le rôle de la physique des solides est très important dans la technologie. La conception et la fabrication des nouveaux matériaux aux propriétés étonnantes (alliages spéciaux, matériaux composites très légers et résistants, cristaux liquides, semi-conducteurs ...) constitue un domaine très actifs de la recherche et de la technologie moderne[1]. Parmi ces nouveaux matériaux, nous avons les chalcogénures ternaires de type $ALnX_2$ où A représente un métal alcalin Ln est un élément de terre rare et X représente au moins un chalcogène tel que : l'oxygène, le soufre, le sélénium, le tellure et le polonium. Les chalcogénures ont gagnés deux électrons et sont bien connus pour leurs propriétés semi-conductrices et optiques. Ils sont généralement photosensibles. La plupart des matériaux qui contiennent des terres rares sont des aimants paramétrables à basse température car la couche profonde d'électrons 4f est ensuite remplie[2].

De nos jours, dans le domaine des nanomatériaux semi-conducteurs, les chalcogénures ternaires sont le principal aspirant dans les applications de conversion d'énergie[3]. En raison de ses propriétés optoélectroniques, les chalcogènes ternaires sont utilisés dans les applications photovoltaïques, super condensateurs, thermoélectriques, etc[4].

Nous avons travaillé sur les deux composés $AScS_2$ (A= K et Rb) qui appartiennent à la famille des sulfures de terres rares ternaires de formule générale $ALnS_2$. Ils se cristallisent dans la structure rhomboédrique α - $NaFeO_2$ à pression et de température nulle.

Le but de cette thèse est d'établir une étude théorique sur les propriétés structurales (paramètre du réseau), propriétés électroniques (structure de bande, densité d'états DOS), propriétés élastiques (les constantes élastiques, module d'élasticités) et les propriétés optiques (fonction diélectrique, indice de réfraction, coefficient d'absorption et la réflectivité) des deux composés $KScS_2$ et $RbScS_2$. Cette étude théorique est présentée en effectuant des méthodes de calculs du premier principe « ab-initio » basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, Density Functional Theory), en utilisant la méthode des ondes planes (PW) avec l'approche des pseudo-potentiels (PP), et les trois approximations de l'énergie d'échange et de corrélation sont l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE), l'approximation de la densité locale (LDA), et le fonctionnel hybride (B3LYP), implémentées dans le code de calcul CASTEP. Le manuscrit est structuré autour de trois chapitres avec une introduction générale et une conclusion générale.

Le premier chapitre est divisé en deux parties. La première partie présente l'expression de l'Hamiltonien et les approximations de Hartree-Fock et de Born-Oppenheimer, les fondements de

la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et les approximations employées pour résoudre les équations mono électroniques de Kohn-Sham. Elle présente aussi la méthode de pseudopotentiels couplés avec les ondes planes ainsi que le code de calcul CASTEP utilisé dans cette étude. La deuxième partie présente quelques notions fondamentales sur les propriétés électroniques et élastiques que nous utilisons plus tard dans cette étude.

Le second chapitre concerne les propriétés physiques des sulfures de terres rares ternaires $ALnS_2$ en générale et leurs applications.

Dans le troisième chapitre de notre manuscrit, nous discutons les résultats théoriques obtenus des différentes propriétés des composés $A\text{ScS}_2$ ($A = \text{K}$ et Rb), et nous allons faire une comparaison de nos résultats avec les résultats d'autres travaux expérimentaux et théoriques disponibles en littératures.

Nous terminons notre étude par une conclusion générale qui est résumée l'ensemble de nos résultats.

Références bibliographiques :

1. AZZOUZ, L., *thèse de doctorat <<Etude ab-initio des propriétés physiques des nouveaux matériaux des chalcogénides ternaires de type ABX₂>>*, in *département science de la matière*. 2015, université Amar Thelidji. Laghouat. En ligne le 23/09/2020 : <http://www.pnst.cerist.dz>.
2. PLUG, C.M., *thèse de doctorat <<Crystal chemistry and magnetic properties of ternary rare earth sulphides>>*, in *faculté des mathématique et des sciences naturelles*. 1977, Derkis.
3. S. Sugarthi, G. Bakiyaraj , R. Abinaya , M. Navaneethan , J. Archana , M. Shimomura . *Materials Science in Semiconductor Processing* 107 (2020) 104781.
4. Aldakov, D., A. Lefrancois, P. Reiss, J. Mater. Chem. C 1 (2013) 3756–3776.

*Chapitre I : La théorie de la
fonctionnelle de la
densité(DFT) et les méthodes
de calcul*

Introduction :

Toutes les propriétés physiques et chimiques d'un système sont liées à la fonction d'onde de ce système. Cette dernière peut être trouvée par la résolution de l'équation de Schrödinger. Mais les physiciens ont été confrontés à une difficulté de résoudre cette équation dans le système à plusieurs particules car la solution analytique exacte est trouvée uniquement pour les systèmes simples comme l'atome d'hydrogène et les hydrogénoïdes. Pour cela il faut faire certaines approximations mathématiques pour obtenir des bons résultats et d'où l'idée de base des calculs ab-initio.

Ce chapitre traite le développement des approximations en commençant par l'approximation de Born-Oppenheimer puis celle de Hartree et Hartree-Fock, et ensuite les bases sur lesquelles repose la DFT.

I-1-Equation de Schrödinger :

En 1926, Erwin Schrödinger a écrit une équation décrivant le mouvement de l'électron et aussi la possibilité de sa présence dans une zone limitée.

Pour un système solide constitué de M noyaux et de N électrons en interaction qui est non relativiste et indépendant du temps, l'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme suivante :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{I.01})$$

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

I-2-L'expression de l'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)[1, 2]. Donc l'hamiltonien peut se décomposer en cinq termes :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} \quad (\text{I.02})$$

Avec :

$$\hat{T}_e = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$\hat{T}_N = \frac{-\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

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

$$\hat{V}_{eN} = \sum_{i,k} U_{ik} = - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} : \text{L'énergie potentielle d'interaction électrons-noyaux.}$$

$\widehat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|}$: L'énergie potentielle d'interaction noyau-noyau.

$m=9.109.10^{-31}$ kg : Masse d'électron.

M : Masse du noyau.

$e=-1.6022.10^{-19}$ C : La charge d'électron.

$\hbar=1.0546.10^{-34}$ J.S : La constante de Planck réduite.

r_i, r_k : Les positions des électrons (i) et (j).

R_k, R_l : Les positions des noyaux (k) et (l).

Z_k, Z_l : les nombres atomiques des noyaux (k) et (l).

Δ_i et Δ_k sont des opérateurs Laplaciens de $i^{ième}$ électrons et $k^{ième}$ noyaux, donné par les formules suivantes :

-Pour les électrons :

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (\text{I.03})$$

-Pour les noyaux :

$$\Delta_k = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \quad (\text{I.04})$$

Donc l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i + \frac{-\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \pm \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \right] \psi(r_i, R_j) = E\psi(r_i, R_j) \quad (\text{I.05})$$

Mais l'hamiltonien est très compliqué et impossible de résoudre cette équation parce qu'il contient $3(\mathbf{z}+1) \mathbf{N}$ variables pour un solide cristallin qui contient $10^{22}/\text{cm}^3$ atomes. Donc il y a 10^{22} variables ! C'est un problème à \mathbf{N} corps. Pour résoudre ce problème on est obligé de faire appel à quelques approximations. La première approximation est dite l'approximation de Born-Oppenheimer.

Remarque : Pour simplifier l'écriture des équations on utilise les unités atomiques $e=\hbar = m = 1$.

I-3-Les approximations basées sur la fonction d'onde :

I.3.1-L'approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation est proposée par Born et Oppenheimer [3] en 1927 et elle est appelée également l'approximation adiabatique puisqu'elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. Cette approximation est basée sur l'idée où la masse du noyau est plus grande que celle de l'électron. Donc, le noyau se déplace plus lentement par rapport à

l'électron. Son mouvement est négligeable ainsi que son énergie cinétique ($T_N=0$) et l'énergie potentielle du noyau-noyau devient une constante ($V_{NN}=\text{cst}$). L'hamiltonien totale du système devient :

$$H_{tot} = H_e + V_{NN} \quad (\text{I.06})$$

Avec :

$$H_e = T_e + V_{\text{éé}} + V_{\text{éN}} \quad (\text{I.07})$$

Le terme d'interaction entre les noyaux n'intervient que dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques. Donc on peut réécrire l'équation de Schrödinger de manière suivante :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{I.08})$$

Avec Ψ et E_e sont, respectivement, l'état propre et l'énergie propre du système de N électrons.

La fonction d'onde globale du système ψ_{sys} est définie par le produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction électronique :

$$\psi_{\text{sys}}(r, R) = \chi(R) \psi_e(r, R) \quad (\text{I.09})$$

Où $\chi(\mathbf{R})$ est la fonction d'onde nucléaire et $\psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ est la fonction d'onde électronique avec les noyaux fixés dans la position $\vec{\mathbf{R}}$. Ainsi l'énergie totale E_{tot} du système est divisée en deux parties : une partie nucléaire et une partie électronique et elle est donnée par :

$$E_{tot} = E_{\text{él}} + V_{NN} \quad (\text{I.10})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer ne peut pas être toujours résolu sauf que dans les systèmes simple à cause de la complexité des interactions électron-électron. Pour cela on utilise une autre approximation appelée approximation de Hartree.

I.3.2-L'approximation de Hartree :

Une seconde approximation vient compléter celle de Born-Oppenheimer proposée par Hartree [4] en 1928. Elle est basée sur l'hypothèse d'un électron libre dont on ignore des interactions entre les électrons et les états de spin. Donc la fonction d'onde multiélectronique peut être écrite comme le produit des fonctions d'ondes mono-électroniques et l'énergie de ce système électronique est égale à la somme des énergies de tous les électrons. :

$$\psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_i) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I.11})$$

$$E = \sum_{i=1}^N E_i \quad (\text{I.12})$$

Les équations du système mono-électroniques à résoudre sont données par :

$$H_i \psi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I.13})$$

Cette équation est appelée équation de Hartree, avec :

$$H_i = -\frac{1}{2} \Delta_i^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}_i, \vec{R}_i) + V_{\text{éé}}(\vec{r}_i) \quad (\text{I.14})$$

Tel que :

$V_{ext} = -\sum_M \frac{Z_N e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_0^M|}$: L'énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux (M).

R_0^M : La position fixe des noyaux (M).

$V_{\text{éé}}(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: Le potentiel électrostatique classique ressenti par la particule i qui est

due à la distribution des charges de tous les électrons. C'est le potentiel de Hartree.

Les deux conséquences importantes de cette approximation sont :

- La surestimation de la répulsion coulombienne totale.
- La violation le principe d'exclusion de Pauli.

La 2^{ième} conséquence est catastrophe que la première. Pour corriger ce défaut, Fock a proposé le principe d'exclusion de Pauli [5]. C'est l'approximation dite Hartree-Fock.

I.3.3-L'approximation de Hartree-Fock :

Le défaut principal de l'équation de Hartree est qu'elle ne tient pas compte du principe de Pauli[6]. Pour améliorer ce problème, Fock, en 1930, a exprimé la fonction d'onde multiélectronique sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin orbital mono-électronique qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \dots & \psi_1(r_N) \\ \psi_2(r_1) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_N(r_1) & \psi_N(r_2) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.15})$$

Avec :

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: La constante de normalisation.

$\psi_i(\mathbf{r}_i)$: La fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons et qui est nommée la fonction d'onde spin-orbitale.

La fonction d'onde étant normalisée, on peut appliquer le principe variationnel pour trouver l'énergie de Hartree-Fock :

$$E_{HF} = \langle \psi_e(\vec{r}_i) | \hat{H} | \psi_e(\vec{r}_i) \rangle = \sum_{i=1}^N \hat{h} + V_{HF}(\vec{r}_i) \quad (\text{I.16})$$

Où :

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \Delta_i^2 + V_{eN}(\vec{r}_i) \quad (\text{I.17})$$

$$V_{HF}(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_{j>i}^N (\widehat{J}_{ij}(\vec{r}_i) - \widehat{K}_{ij}(\vec{r}_i)) \quad (\text{I.18})$$

$$\widehat{J}_{ij}(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \iint |\psi_i(r_i)|^2 \frac{1}{|r_i - r_j|} |\psi_j(r_j)|^2 dr_i dr_j \quad (\text{I.19})$$

$$\widehat{K}_{ij}(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \iint \psi_i(r_i) \psi_j^*(r_j) \frac{1}{|r_i - r_j|} \psi_j(r_i) \psi_i^*(r_j) dr_i dr_j \quad (\text{I.20})$$

$-\frac{1}{2} \Delta_i^2$: L'énergie cinétique de l'électron i .

$V_{eN}(\vec{r}_i)$: Le potentiel électrostatique entre cet électron et le(s) noyau(x).

$V_{HF}(\vec{r}_i)$: L'énergie potentielle de Hartree-Fock.

$\widehat{J}_j(\vec{r}_i)$: L'opérateur colombien.

$\widehat{K}_{ij}(\vec{r}_i)$: L'opérateur d'échange ou terme de Fock.

Le système d'équation **(I.15)** se résout de manière auto-cohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde.

Les conséquences de l'approche de Hartree-Fock peuvent être résumées dans les points suivants[7] :

- Elle obéit au principe de Pauli,
- Il n'y a pas de self interaction,
- Elle introduit l'effet d'échange,
- Elle ne prend pas en considération l'effet de corrélation.

Malgré que la méthode de Hartree-Fock respecte le principe de Pauli mais le calcul est très lourds numériquement. Donc on utilise la méthode de la DFT qui est la base de plusieurs calculs numériques.

I-4- Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT :

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) est basée sur le remplacement de la fonction d'onde multiélectroniques par la densité électronique. L'idée est proposée par Kohn et Hohenberg en 1964. La densité électronique a un sens physique et dépend de **3** variables mais la fonction d'onde est une grandeur mathématique qui n'a pas un sens physique et dépend de $3N$ variables.

Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) expriment l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ définie sur l'espace usuel \mathbf{R}^3 alors que les méthodes de Hartree-Fock décrivent l'énergie comme une fonctionnelle de la fonction d'onde ψ .

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi [8, 9] à la fin des années 1920.

Dans cette partie, nous discuterons les théorèmes de Hohenberg-Kohn et les équations de Kohn et Sham.

I.4.1-La densité électronique :

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est la probabilité de trouver l'un des N électrons dans un volume unitaire $d\mathbf{r}$ centré sur la position \mathbf{r} . C'est une fonction positive dépend de 3 coordonnées $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ de l'espace. On a :

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{I.21})$$

Et :

$$\int \rho(r) dr = N \quad (\text{I.22})$$

Elle s'exprime en fonction du carré de la fonction d'onde $|\Psi|^2$.

I.4.2-Les théorèmes de Hohenberg-Kohn :

L'approche de Hohenberg et Kohn est applicable pour tout système de plusieurs corps interagissant dans un potentiel extérieur $V_{ext}(\mathbf{r})$ créée par les noyaux et indépendant du temps. Elle se repose sur deux théorèmes principaux :

I.4.2.1-Le 1^{er} théorème de Hohenberg-Kohn :

L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique non dégénéré dans un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ est une fonctionnelle de la densité électronique qui s'écrit comme suit :

$$E[\rho_0] = \langle \psi | H | \psi \rangle = F_{HK}[\rho_0] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I.23})$$

Avec :

$$F_{HK}[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{\text{éé}}[\rho_0] \quad (\text{I.24})$$

Où :

$\rho_0(\vec{r})$: La densité électronique de l'état fondamental.

$F_{HK}[\rho_0]$: La fonctionnelle universelle de $\rho_0(\vec{r})$ et est universelle dans le sens où elle ne dépend pas du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$. Elle est appelé la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn.

$T[\rho_0]$: L'énergie cinétique.

$V_{\text{éé}}[\rho_0]$: L'interaction coulombienne répulsive électron-électron.

I.4.2.1-Le 2^{ième} théorème de Hohnberg-Kohn :

Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons donnés, l'énergie fondamentale du système est le minimum de la fonctionnelle de la densité électronique quelconque ρ qui correspond à la densité électronique exacte ρ_0 de l'état fondamental, soit :

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (\text{I.25})$$

Mais ces théorèmes ne permettent pas à eux seuls de résoudre le problème à N-corps corrélés. Il est nécessaire d'employer l'approche qui dite l'approche de Kohn et Sham.

I.4.3-Equation de Kohn-Sham :

L'idée de base de Kohn et Sham [10], en 1965, est de remplacer le système réel à N électrons en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ par un système fictif de N électrons indépendants (sans interactions) évoluant dans un potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$. Ce système fictif a la même densité électronique que le système réel.

D'après Kohn et Sham, on peut résoudre l'équation de Schrödinger en utilisant les trois équations indépendantes :

- 1- La première équation concerne la définition du potentiel effectif qui contient le potentiel externe $V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$, le potentiel de Hartree d'électrons $V_H[\rho(\mathbf{r})]$ et le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$:

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

Avec :

$$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(r)}{4\pi\epsilon_0} d(r) \quad (\text{I.27})$$

Et :

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{I.28})$$

$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'échange et corrélation.

$$E_{xc} = E_c - E_x = T_0 - T + V_{HF} - V_H \quad (\text{I.29})$$

$E_c = T_0 - T$: L'énergie de corrélation.

$E_x = -(V_{HF} - V_H)$: L'énergie d'échange.

T_0 : L'énergie cinétique du système réel.

T : L'énergie cinétique du système fictif.

V_{HF} : L'énergie potentielle de Hartree-Fock.

V_H : L'énergie potentielle de Hartree.

- 2- La seconde équation utilise ce potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger mono-électronique pour obtenir ψ_i :

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta_i^2 + V_{eff}(r_i) \right] \psi_i(r_i) = \epsilon_i \psi_i(r_i) \quad (\text{I.30})$$

3- La troisième équation indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\rho(r) = \sum_{occup} \psi_i^*(r)\psi_i(r) \quad (I.31)$$

Ces équations doivent être résolues de façon auto-cohérente.

I.4.4-La fonctionnelle d'échange et de corrélation :

Le terme d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ est inconnu. C'est le problème de la DFT. Pour débarrasser de ce problème, il est nécessaire de passer par des approximations.

I.4.4.1-L'approche de la densité locale LDA (Local Density Approximation) :

Dès 1965, Kohn et Sham proposaient l'approximation de la densité locale (LDA) [11] mais la philosophie était déjà présentée dans la théorie de Thomas-Fermi-Dirac [12]. C'est la première approximation utilisée en DFT pour calculer le terme d'échange et de corrélation. L'idée de l'approximation de la densité locale est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point \vec{r} , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point \vec{r} [13, 14]. Elle traite un système électronique hétérogène en tant que localement homogène. L'expression de l'énergie d'échange et de corrélation s'écrit :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)] dr^3 \quad (I.32)$$

Où :

$\varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)] = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho(r)^{1/3}$ est la densité d'énergie d'échange et de corrélation par électron pour un gaz d'électrons homogène. Elle est généralement calculée par la méthode de Monte Carlo quantique[15].

Le potentiel d'échange et de corrélation (I.25) devient :

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (I.33)$$

L'équation de Kohn-Sham est donc :

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta_i^2 + V_H[\rho(r)] + V_{XC}^{LDA}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \right] \psi_i(r_i) = \varepsilon_i \psi_i(r_i) \quad (I.34)$$

L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1970 avec les travaux de Zunger et Freeman [16] ainsi que ceux de Moruzzi et al [17].

Les défauts de la LDA sont :

- la surestimation forte de l'énergie de cohésion.
- le paramètre de maille et les longueurs de liaison sont sous-estimées
- les systèmes réels sont homogènes.

I.4.4.2-L'Approximation de la densité locale de spin LSDA (Local Spin Density Approximation) :

L'Approximation de la Densité Locale de Spin LSDA (Local Spin Density Approximation) est utilisée dans le cas des matériaux magnétiques. L'énergie d'échange et de corrélation devient une fonctionnelle des deux densités de spin up et down :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho \downarrow(r), \rho \uparrow(r)] dr^3 \quad (I.35)$$

I.4.4.3-L'approche du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximations) :

L'approximation du gradient généralisé GGA peut améliorer les défauts de l'approximation de la densité locale (LDA). Elle consiste à tenir compte en compte des variations de la densité locale. Donc, on peut dire que, dans l'énergie d'échange et de corrélation, des termes sont aussi dépendants du gradient de la densité électronique. Cette nouvelle énergie d'échange et de corrélation s'écrit comme suit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr^3 \quad (I.36)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation dans l'approche GGA est égale à :

$$V_{XC}^{GGA}(r) = \frac{\delta E_{XC}^{GGA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \left[\varepsilon_{XC}^{hom} + \rho \frac{\partial \varepsilon_{XC}^{hom}}{\partial \rho} - \nabla(\rho \frac{\partial \varepsilon_{XC}^{hom}}{\partial \nabla \rho}) \right]_r \quad (I.37)$$

Il y a plusieurs types de GGA suivant le choix de $\varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r), \nabla \rho(r)]$. Parmi ces choix, on trouve :

- La fonctionnelle de Becke en 1988 (B88) et modifiée, plus tard, par Lee-Yang-Parr (LYP) et la fonctionnelle devient (BLYP).
- Perdew-Wang (PW91).
- Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) que nous avons utilisé dans cette étude.
- Perdew-Burke-Enzerhof pour les solides (PBESol).

Les résultats de l'approche GGA sont bons par rapport à l'approche LDA mais elle conserve toujours un mauvais comportement asymptotique [18] .

I.4.4.4-Les fonctionnels hybrides :

Parmi les inconvénients de la GGA est l'échec de traitement correctif des systèmes qui sont caractérisés par des interactions de Van der Waals, liées à des corrélations de longue portée [19],

la compensation insuffisante pour l'auto-interaction et la représentation des phénomènes de corrélation non-locale sont mauvaises. Pour résoudre ces inconvénients, on fait recours à un autre type de fonctionnelles dite les fonctionnelles hybrides qui sont introduites par Becke en 1993. L'idée des fonctionnels hybrides est de mixer la méthode de Hartree-Fock et la DFT. L'expression de l'énergie d'échange et de corrélation par la méthode hybride est :

$$E_{XC}^{hyb} = \alpha E_X^{HF} + (1 - \alpha) E_X^{DFT} + E_C^{DFT} \quad (\text{I.38})$$

Avec α qui est un paramètre empirique. B3LYP est le fonctionnel hybride le plus utilisé surtout par les chimistes. Il signifie que l'énergie d'échange est calculée par Becke qui dépend de 3 paramètres qui sont ajustés empiriquement \mathbf{a} ($\mathbf{i=0}$, \mathbf{x} et \mathbf{c}) et la corrélation est calculée par la méthode de Lee, Yang et Parr.

Les fonctionnels hybrides présentent quelques avantages. Ils donnent des meilleures valeurs des paramètres de maille et l'énergie de gap dans certains systèmes mais le cout de calcul augmente fortement.

I-5-Résolution de l'équation de Kohn-Sham :

Pour résoudre l'équation de Kohn-Sham de (I.30), il est nécessaire de choisir une fonctionnelle pour l'énergie d'échange-corrélation et une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham. Ces dernières sont utilisées pour trouver une meilleure densité ρ à travers des cycles auto-cohérents et elles s'écrivent de manière suivante :

$$\psi_i(r) = \sum_{\alpha=1}^M C_{i\alpha} \varphi_{\alpha}(r) \quad (\text{I.39})$$

Où les fonctions $\varphi_{\alpha}(r)$ sont les fonctions de base. Les $C_{i\alpha}$ sont les coefficients de développement pour la fonction d'onde i et M représente le nombre de fonctions de base.

Par l'utilisation du principe variationnel, la solution d'équation Kohn-Sham se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent (SCF) illustré par l'organigramme de la Figure (I.1). Elle permet de déterminer les $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale en fonction de ρ .

La résolution d'équation de Kohn-Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. On débute avec l'injection de la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H_{i\alpha} - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{I.40})$$

Avec \mathbf{H} est la matrice hamiltonienne et \mathbf{S} est la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si ces densités sont différentes, on va faire le mélange entre deux densités ρ_{in} et ρ_{out} par la relation :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \beta)\rho_{in}^i + \beta\rho_{out}^i \quad (\text{I.41})$$

i représente la $i^{ème}$ itération et β un paramètre de mixage. On répète la procédure itérative jusqu'à la convergence de calcul de façon à ce que la différence de deux densité entre deux itérations successives est inférieur à une valeur seuil.

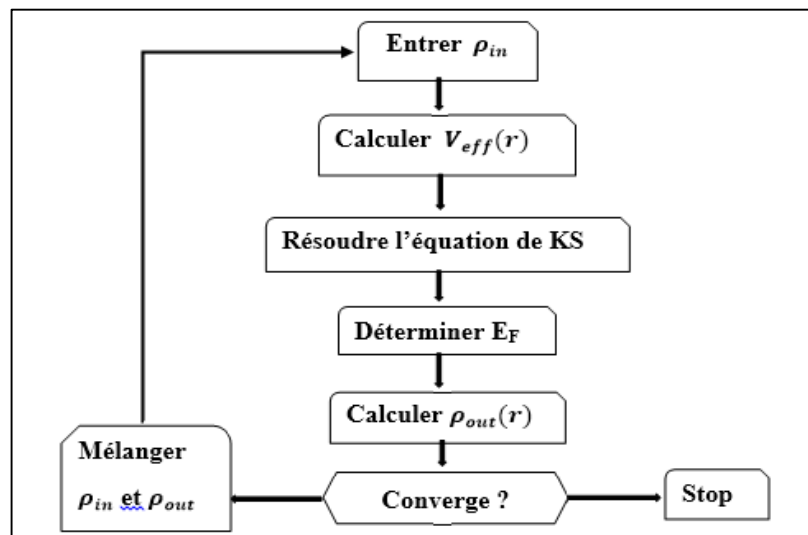


Figure (I. 1) : Cycle auto-cohérent de résolution de l'équation de Kohn-Sham

Il existe plusieurs types de fonctions de base utilisées pour résoudre l'équation de Kohn-Sham telles que les ondes planes et les ondes planes augmentées linéarisées (FP LAPW).

I-6-Implémentation pratique de la DFT :

La solution pratique des équations Kohn et Sham nécessite d'autres types d'approximations techniques qui sont maîtrisés par l'utilisateur d'un code de calcul ab-initio. Dans cette partie, nous s'intéressons surtout à la description de deux approches : les ondes planes et le pseudo potentiel, qui sont implémentées dans le code de calcul dit 'CASTEP'.

I.6.1-Les systèmes périodiques :

La symétrie de translation est une caractéristique principale d'un cristal parfait fini et elle est conservée par les conditions aux limites de Born Von Kerman (condition de symétrie de translation). Puisque les ions d'un cristal parfait sont disposés de manière régulière et périodique[20] dans l'espace, donc on peut écrire un système infini de manière fini grâce à la périodicité. Le potentiel $V(\mathbf{r})$ a la symétrie de translation du cristal tel que :

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (\text{I.41})$$

$$\vec{R} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 \quad (\text{I.42})$$

Où \vec{R} est le vecteur de translation du réseau de Bravais, \vec{a}_i ($i=1,2$ et 3) sont les vecteurs unitaires et l_i ($i=1,2$ et 3) sont des entiers.

Le potentiel effectif et la densité électronique sont périodiques, c'est-à-dire que :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{eff}(\vec{r} + \vec{R})$$

$$\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + \vec{R})$$

I.6.2-Théorème de Bloch :

Felix Bloch a démontré que les fonctions propres ψ de l'hamiltonien à un électron, peuvent être choisis sous forme d'ondes planes que multiplient une fonction ayant la périodicité du réseau de Bravais[20] :

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.43})$$

Et :

$$u_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{nk}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.44})$$

Tel que :

$e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$: Ondes planes et $u_{nk}(\mathbf{r})$ fonction de périodicité.

n : Le nombre quantique et représente l'indice de la bande d'énergie.

k : Le vecteur d'onde de la première zone de Brillouin.

La fonction périodique peut être décomposée en une série de Fourier de base d'ondes planes de vecteur d'onde G du réseau réciproque, qui définit par $G \cdot R = 2\pi m$ (m est un entier), alors la fonction périodique est donnée par :

$$u_{nk}(r) = \sum_G C_{nG} e^{iGr} \quad (\text{I.45})$$

En remplace (I.45) dans (I.43) on trouve :

$$\psi_{nk}(r) = \sum_G C_{nG} e^{i(k+G)r} \quad (\text{I.46})$$

Le théorème de Bloch a une propriété de simplification le problème qui consiste à résoudre un nombre infini d'équations mono-électroniques en celui de la résolution d'un nombre fini d'équations mono-électroniques pour un nombre infini de points k dans un volume fini (zone de Brillouin).

I.6.3-Echantillonnage de la zone de Brillouin :

Le calcul des termes comme l'énergie, densité...etc. peut être exprimé en intégrales sur la zone de Brillouin. Pour une intégration précise, il faut introduire un nombre suffisant de points k en tenant compte des symétries du cristal. Dans le cas des isolants ou des semi-conducteurs, l'énergie totale nécessite un petit nombre de points k par contre dans le cas d'un métal elle nécessite un très grand nombre des points k . La densité électronique dans la base continue des ondes planes se calcule par :

$$\rho(r) = \frac{1}{V} \int_{ZB} \rho_k(r) dk = \frac{1}{V} \sum_k \rho_k(r) \quad (\text{I.47})$$

La grille des k -points utilisés pour faire converger l'équation (I.47) et doit être suffisamment dense pour bien représenter les variations de l'intégrale. En fait, différentes méthodes ont été proposées pour choisir la grille des k -points mais la plus utilisée est la méthode de Monkhorst et Pack[21], qui sera adoptée dans cette étude.

I.6.4-Les fonctions de base :

La fonction d'onde électronique doit être décomposée sur une base. Il existe plusieurs choix pour cette base mais la plus simple est la base d'ondes planes que nous utiliserons dans nos calculs.

I.6.4.1-La base d'onde plane (pw) :

Comme nous l'avons vu précédemment dans le théorème de Bloch que pour chaque point k la fonction d'onde est représentée par une base discrète d'ondes planes. Pour la bonne représentation de la fonction d'onde, on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes N_{pw} , qui sont données par :

$$N_{pw} \approx N_k \times \frac{\Omega E_{cut}^{3/2}}{2\pi^2} \quad (\text{I.48})$$

N_k est le nombre de vecteurs k à l'aide de laquelle la zone de Brillouin est échantillonnée. Ω représente le volume de la cellule de simulation et E_{cut} est l'énergie de coupure que nous verrons plus tard.

Parmi les avantages des ondes planes sont :

- Les fonctions propres exactes d'un système de gaz d'électrons homogène sont les ondes planes. Ces dernières décrivent de façon identiques dans l'espace. Donc il n'y a pas de problème de superposition de base.
- Les ondes planes sont orthogonales ce qui rend les éléments des matrices hamiltonienne H et de recouvrement S assez faciles à calculer analytiquement dans l'espace réciproque. Elles permettent l'usage des FFT transformées de Fourier rapides (Fast Fourier Transform) pour passer de l'espace direct à l'espace réciproque. Cette utilisation est facile et très efficace.
- Le calcul des forces est grandement simplifié.

Mais il y a aussi des problèmes. Premièrement, autour du noyau, la fonction d'onde d'électrons de valence présente des oscillations rapides. Donc, il faut prendre un grand nombre d'ondes planes pour avoir une description exacte de ces oscillations. Pour résoudre ce problème, on remplace le potentiel coulombien des noyaux et des électrons de cœur senti par les électrons de valence par un pseudo potentiel.

Le deuxième problème est l'existence d'une infinité des vecteurs G , combinaison linéaire des vecteurs du réseau réciproque. Pour limiter ce problème, on est amené à définir une énergie de coupure au-delà laquelle les vecteurs G ne seront pas pris en compte.

➤ **L'énergie de coupure :**

L'énergie de coupure E_{cut} "cut off energy" permet de limiter le nombre d'ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique. Cette condition est définie par :

$$\frac{1}{2} |k + G|^2 \leq E_{cut} \quad (I.49)$$

La valeur de l'énergie de coupure dépend du système étudié et en particulier du choix du pseudo potentiels pour la description de l'interaction cœur-valence. Elle se détermine par une étude de convergence et sa valeur doit être augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale converge. Ce qui signifie que le choix de cette énergie détermine le degré de la précision du calcul mais le temps de calcul sera augmenté.

I.6.4.2-La méthode du pseudo potentiel :

Les électrons qui participent aux liaisons chimiques sont les électrons de valence et qui sont situés sur la couche externe loin du noyau. Ces électrons qui déterminent, au premier ordre, les propriétés physiques des matériaux. Par contre, les électrons qui sont localisés sur les couches internes proches du noyau sont les électrons de cœur. Ils ne sont pas très sensibles à l'environnement chimique et ils sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes puisqu'ils possèdent de fortes oscillations autour du noyau. Donc ils sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes. Les électrons du cœur et le noyau sont en interaction avec les électrons de valence. Cette interaction est remplacée par un potentiel effectif qui est appelé pseudo potentiel et il est moins attractif que le potentiel créé par le noyau. L'approximation du cœur gelé est le concept de base du pseudo potentiel qui suppose que les états électroniques des électrons de cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine. Les pseudopotentiels utilisés actuellement sont déterminés à partir de calcul «tous électrons symbolisés par AE» ce qui rend la méthode plus précise.

Le pseudo potentiel possède deux choses importantes. La première chose est sa douceur dont on doit utiliser un nombre réduit d'ondes planes. La deuxième est sa transférabilité car le potentiel atomique utilisé pour la génération du pseudo potentiel est également différent du potentiel du système étudié (molécule, cluster,...).

Les pseudopotentiels utilisés dans les calculs des ondes planes sont définis par un rayon de coupure r_c , définissant une sphère à l'intérieur de laquelle sont localisés les électrons de cœur.

-Pour $|r| > r_c$: le pseudo potentiel doit être identique au vrai potentiel et les fonctions d'ondes des électrons de valences sont remplacés par des pseudo-fonctions (Figure I.2), c'est-à-dire $V_{PS}(r) = V(r)$ et $\Psi(r) = \Psi^{PS}(r)$.

-Pour $|r| < r_c$: le pseudopotentiel est différent de $V(r)$ et les pseudofonctions d'ondes n'oscillent pas comme les vraies fonctions d'ondes (Figure I.2).

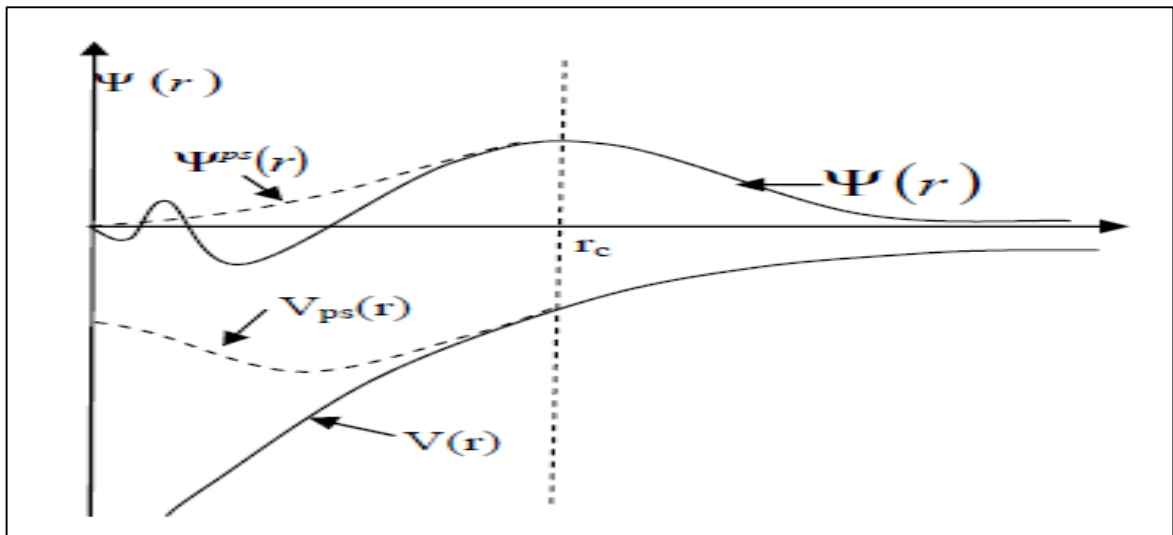


Figure (I. 2) : Représentation schématique du pseudopotentiel et la pseudo-fonction d'onde

Si : les fonctions d'onde réelles et pseudo sont égales au-delà du rayon de coupure choisi r_c , la pseudofonction d'onde ne possède pas de nœuds, et les intégrales des densités de charge réelles et pseudo s'accordent pour chaque état de valence (conservation de la norme). Si le potentiel respecte les conditions précédentes alors ce potentiel est dit à norme conservée. Ce type de pseudopotentiel que nous utiliserons dans notre étude.

I.6.5-Code de calcul CASTEP :

Les résultats de calcul présentés dans ce mémoire ont été réalisés en utilisant le code modélisation numérique appelé CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [22], qui a été développé par le professeur M.C.Payne en 1988. Il fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation dite Matériel Studio commercialisé par Biovia ©. CASTEP utilise la DFT par la méthode des ondes planes et des pseudopotentiels pour la résolution d'équation Kohn-Sham et pour étudier les propriétés physiques telles que les propriétés électroniques, les constantes élastiques, les propriétés structurales et les propriétés optiques ...etc. Mais avant de calculer les propriétés physiques, l'introduction du groupe d'espace, des paramètres de maille, le choix de pseudopotentiel du matériau à simuler, le type des fonctionnelles et le choix de paramètre de calcul par exemple : ultrafine sont nécessaires.

I-7-Les propriétés physiques :

I.7.1-Les propriétés électroniques :

Le terme le plus important dans l'étude des propriétés électroniques est la structure des bandes. La relation entre les états d'énergies possibles pour les électrons et leurs vecteur d'onde k dans les directions de plus haute symétrie de la première zone de Brillouin est donnée par la structure de

bandes qui se décomposent en trois bandes : la première est la plus basse dite la bande de valence, la deuxième est la plus haute appelé la bande de conduction et la troisième qui sépare la bande de valence et la bande de conduction nommée la bande interdite. Parmi les informations essentielles fournies par la structure de bandes est la largeur de la bande interdite ou bien le gap qui définit par la différence d'énergie entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence. La valeur du gap permet de distinguer entre un isolant, un semi-conducteur et un conducteur Figure(I.3).

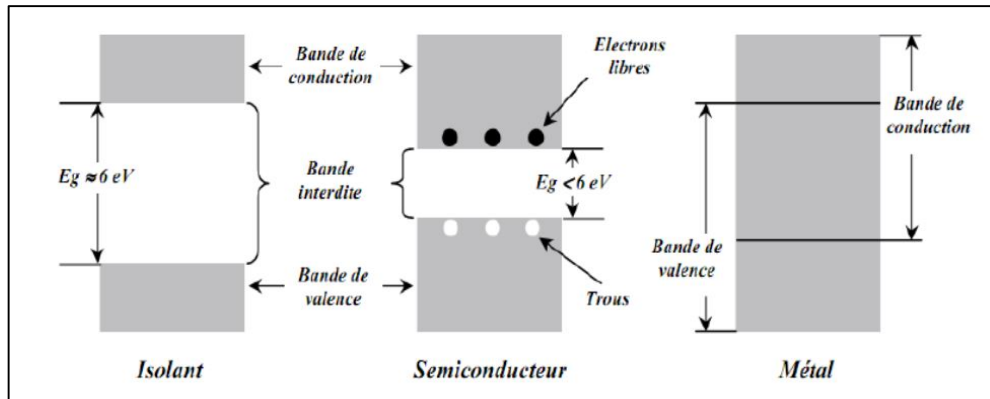


Figure (I. 3) : Structure de bandes d'énergie des matériaux ; Isolants, Semi-conducteurs et Métaux[23].

Il y a deux types de gap dans les semi-conducteurs : le gap direct et le gap indirect. On a un gap direct quand le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point de l'espace des k (au centre de la zone de Brillouin, en $k=0$) et on a un gap indirect quand ces extrema sont situés en des points différents de l'espace des k alors. La Figure (I.4) montre le gap direct et le gap indirect d'un matériau.

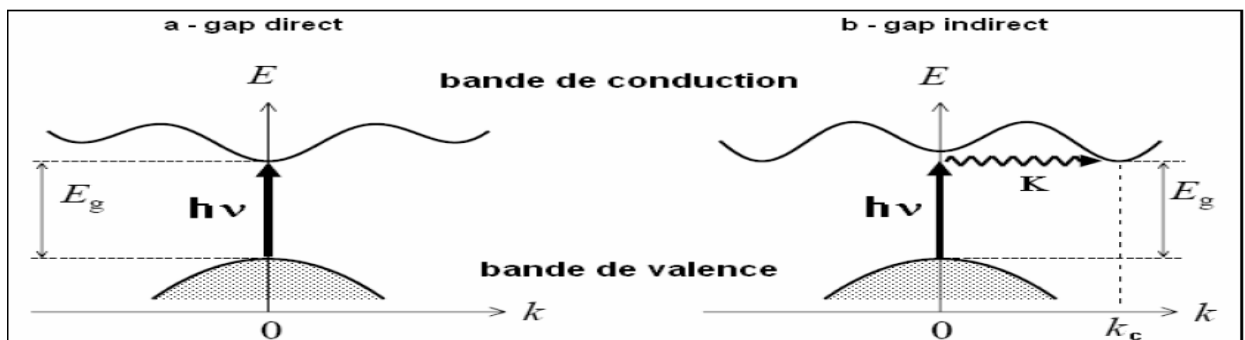


Figure (I. 4) : Structure de bande d'énergie du : a-gap direct et b-gap indirect

I.7.2-Les propriétés élastiques :

Le domaine d'élasticité est la relation entre la contrainte et la déformation d'un cristal sous l'influence des forces externes. Le cristal reprendra sa forme initiale une fois la contrainte est

supprimée. L'énergie du solide peut être considérée comme une fonction quadratique des paramètres du solide dans la région proche de la position d'équilibre des atomes. Dans cette région, le développement quadratique de l'énergie permet d'exprimer une relation linéaire entre la contrainte et la déformation lorsqu'on applique une contrainte sur le cristal qui se déforme. Cette relation est dite la loi de Hooke et elle est définie à partir des constantes élastiques.

I.7.2.1-Le tenseur de déformation :

La déformation ε est définie de la manière suivante. Soit x_1, x_2 et x_3 les coordonnées d'un solide avant la déformation le long d'axes quelconques et $X_1=x_1+u_1, X_2= x_2+ u_2$ et $X_3 = x_3+u_3$ les coordonnées d'un ce solide après la déformation avec u_i ($i=1, 2, 3$) qui sont le champ de déplacement des coordonnées initiale de ce solide. Donc le tenseur de déformations s'écrit :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{I.50})$$

Le tenseur de déformation symétrique est défini sous forme matricielle :

$$\varepsilon_{ij} = \begin{vmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{vmatrix} \quad (\text{I.51})$$

Les éléments diagonaux de ce tenseur définissent les déformations d'élongation et expriment un changement de longueur dans les directions x, y ou z alors que les déformations notées $\varepsilon_{xy}, \varepsilon_{xz}, \varepsilon_{yz}$ 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.

Si on effectue un développement quadratique de l'énergie par rapport aux variables ε_{ij} , on obtient :

$$\frac{E}{V_0} = \frac{E_0}{V_0} + \sum_{ij} C_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \quad (\text{I.52})$$

E est l'énergie du solide et V_0 est le volume d'équilibre en l'absence de contrainte sur le système.

Avec :

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right)_{\varepsilon=0} \quad \text{Et} \quad C_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{\varepsilon=0} \quad (\text{I.53})$$

C_{ijkl} est appelé tenseur des constantes élastiques.

I.7.2.2-Le tenseur des contraintes :

La contrainte est la force exercée par l'unité de surface du solide. On peut représenter les contraintes comme un tenseur σ_{ij} qui est appelé le tenseur des contraintes. Ce tenseur est représenté par une matrice 3×3 symétrique. L'indice (i) correspond à la direction de la force et l'indice(j) indique la normale au plan sur laquelle s'applique la force (Figure I.5).

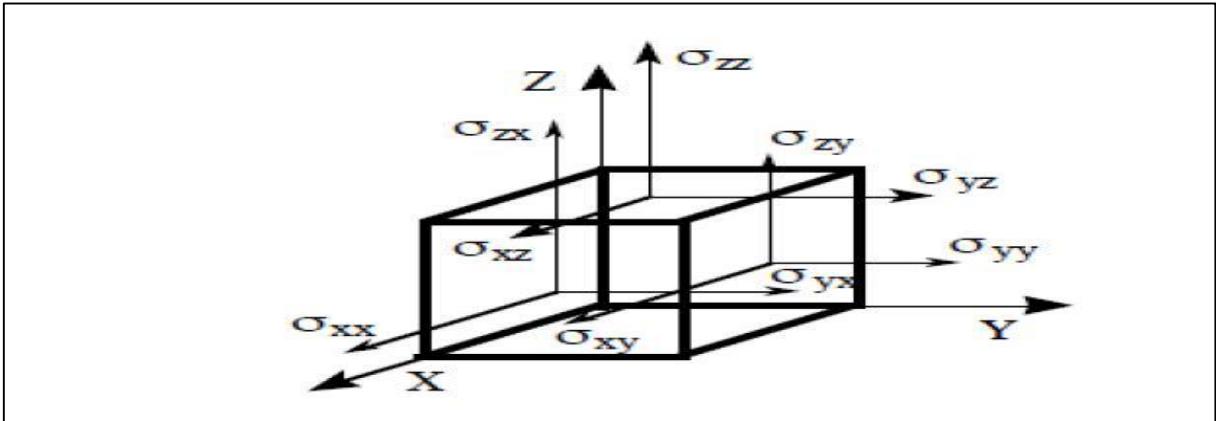


Figure (I. 5) : Les composantes du tenseur des contraintes

$$\sigma_{ij} = \begin{vmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{vmatrix} \quad (I.54)$$

σ_{ii} sont les contraintes normales (traction ou compression) puisqu'elles agissent perpendiculairement à une facette aux différentes faces du cube. σ_{ij} avec $i \neq j$, sont les contraintes tangentielles (cisaillement) car elles agissent dans le plan de la surface.

I.7.2.3-Relation contrainte-déformation (loi de Hooke) :

Le tenseur des déformations d'un solide peut être relié au tenseur des contraintes par une loi linéaire dite loi de Hooke :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (I.55)$$

Les indices (i, j, k, l) varient de 1 à 3 et C_{ijkl} est un tenseur d'ordre 4. Avec 9 composantes pour les deux tenseurs on obtient, donc, 81 constantes élastiques.

I.7.2.4-Notation de Voigt :

ε_{ij} et σ_{ij} étant des tenseurs symétriques. Voigt [24] a proposé de remplacer les paires ij par α et les paires kl par β , dont les deux indices α et β varient de 1 à 6. Donc les abréviations sont données dans le tableau suivant :

Tableau I. 1 : relation de passage de la notation tensorielle (ij, kl) vers la notation matricielle (α , β)

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

Alors on peut écrire l'équation (I.55) sous la forme :

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

Le nombre des constantes élastiques est 36. Il se réduit avec la symétrie du cristal.

Le tableau (I.2) représente le nombre des constantes élastiques indépendantes dans les sept systèmes cristallins.

Tableau I. 2 : le nombre des constantes élastiques indépendantes pour les sept systèmes cristallins.

Systèmes cristallins	Nombre de $C_{\alpha\beta}$
Cubique	3
Hexagonal	5
Rhomboédrique	7-6
Tétragonal	7-6
Orthorhombique	9
Monoclinique	13
Triclinique	21

Dans cette étude on a un système rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3}m$. La matrice des constantes d'élasticité à la forme suivante :

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{14} & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \end{pmatrix} \quad (\text{I.57})$$

Les constantes élastiques ont un rôle très important dans la résistance du matériau et aussi permettent de définir la stabilité mécanique de la structure. Elles nous donnent des informations

sur le caractère de liaison entre les plans atomiques adjacents et enfin grâce à ces constantes élastiques nous obtenons l'anisotropie dans le matériau.

I.7.2.6-Les modules d'élasticités :

Les modules d'élasticités sont le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module de Young E et le coefficient de poisson ν . Ces grandeurs peuvent être calculées à partir du tenseur des constantes élastiques d'un matériau dans trois approximations Voigt-Reuss-Hill

Le module de compressibilité B est défini par la variation de volume ΔV sous l'effet d'une pression appliquée. Il est donné par :

$$B = -V_0 \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{V=V_0} \quad (\text{I.58})$$

La valeur de module de compressibilité est très grande pour les gaz, petite pour les liquides et très petite pour les solides. Pour le système trigonal, le module de compressibilité B dans les trois approches Voigt noté V et Reuss noté R et H pour Hill est donné par :

$$B_V = \frac{1}{9} [2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}] \quad (\text{I.59})$$

$$B_R = \frac{(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2}{C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13}} \quad (\text{I.60})$$

$$B_H = \frac{1}{2} (B_V + B_R) \quad (\text{I.61})$$

Le module de cisaillement G est la résistance au mouvement de glissement des plans à l'intérieur du solide. Dans le même système cristallin, ce module est égal à :

$$G_V = \frac{1}{30} [C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44} + 12C_{66}] \quad (\text{I.62})$$

$$G_R = \frac{5}{2} \frac{[(C_{11}-C_{12})C_{33}-2C_{13}^2]C_{44}C_{66}}{[3C_{44}C_{66}+(C_{11}+C_{12})C_{33}-C_{13}^2](C_{44}+C_{66})} \quad (\text{I.63})$$

$$G_H = \frac{1}{2} (G_V + G_R) \quad (\text{I.64})$$

Le module de Young E est la résistance à la déformation uni-axiale et représente la pente initiale de la courbe de déformation-contrainte. Il est calculé par la relation suivante :

$$E = \frac{9GB}{3B+G} \quad (\text{I.65})$$

Le coefficient de Poisson ν qui permet de caractériser la traction et la compression du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué est donné par :

$$\nu = \frac{(3B-2G)}{(6B+2G)} \quad (\text{I.66})$$

Le calcul de ces différentes grandeurs nous permet de déduire d'autres propriétés fondamentales reliées au comportement élastique telles que les vitesses d'ondes élastiques, la température de Debye, l'anisotropie élastique, la stabilité mécanique...etc.

Pour déterminer si un matériau est fragile ou malléable, Pugh[25], a proposé la relation empirique reliant le module de compressibilité B au module de cisaillement. Pour $B/G > 1.75$, le matériau est malléable, autrement, pour $B/G < 1.75$, le matériau est fragile.

I.7.2.6-L'anisotropie élastique :

L'anisotropie élastique se traduit par une dépendance de la réponse élastique d'un matériau cristallin vis-à-vis de la direction de sollicitation. Elle est représentée par le facteur d'anisotropie universel noté A^U qui s'exprime en fonction des modules B_V, B_R, G_V et G_R :

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (\text{I.67})$$

Pour une valeur nulle de ce facteur, le cristal est isotrope et pour une valeur plus grande, le cristal a un degré d'anisotropie élastique plus élevé.

I.7.2.7-La température de Debye :

La température de Debye θ_D est un paramètre très important et étroitement lié à des nombreuses propriétés physiques telles que la chaleur calorifique et la température de fusion. Elle distingue entre les régions hautes et basses températures pour tout solide. A haute température, on attend que tous les modes d'être excités ($E = k_B * T$). C'est les modes optiques. A basse température, les excitations vibratoires résultent seulement des vibrations acoustiques. Dans ce cas, la température de Debye est calculée à partir des constantes élastiques et elle est déterminée selon la relation suivante :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (\text{I.68})$$

Où h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann, n est le nombre d'atomes dans la maille élémentaire, N_A le nombre d'Avogadro, M est la masse moléculaire, ρ est la densité massique, et v_m est la vitesse moyenne d'onde du son qui est donnée par l'équation suivante :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{I.69})$$

Avec v_t et v_l sont, respectivement, les vitesses d'ondes transversales et longitudinales. Ces deux vitesses s'expriment de manière simple en fonction des gradeurs élastique B et G et elles dépendent aussi de sa densité ρ telles que :

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad \text{et} \quad v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad (\text{I.70})$$

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons vu l'importance la théorie de la DFT dans la physique du solide. Elle est utile pour l'évaluation des propriétés des matériaux à l'échelle atomique. Ainsi, les pseudo-potentiels représentent une partie non négligeable dans les calculs ab-initio par la grande simplification qu'ils apportent, leur transférabilité et les bons résultats obtenus. Les pseudo-potentiel sont à mettre en relation avec la théorie de la fonctionnelle de la densité, théorie ayant jusqu'à maintenant donné des meilleurs résultats.

Références bibliographiques I :

1. Schrödinger, E., Ann. Phys., 79, (1926) 361.
2. Schrödinger, E., Ann. Phys., 79, (1926),489
3. Born, M., J. R. Oppenheimer, Ann Phys. 87, (1927) 457.
4. Hartree.D, .R, Proc: Combridge Philos. Soc 24, (1928) 89.
5. Fock.V, Z. Phys. 61, (1930) 126 ; 62, (1930) 795.
6. AOUADI.S, *thèse de doctorat << calcul ab-initio des propriétés structurale, électronique, élastique et dynamique des semi-conducteurs III-V à base de phosphore>>*, in Département de physique. 2009, BADJI Mokhtar Annaba.
7. LAGOUN.B, *thèse de doctorat <<calcul ab-initio des propriétés physiques de quelques nouveaux matériaux potentiels pour l'optique non linéaire quadratique>>* in Département de physique. 2015, Abou-Beker BELKAID Tlemcen.
8. Thomas.L.H, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23 (1928) 542.
9. Fermi.E, .Z. Phys, i 3 (1928) 48.
10. Kohn.W Sham.L , Phys. Rev., A1133, (1965) 140.
11. Sham.L.J, Kohn.W , Pyhs. Rev. 561, (1966) 145.
12. Kohanoff.J, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules-Theory and Computational Methods*. 2006, Cambridge University Press UK. 372.
13. Becke.A.D, Phys.Rev. A 38, (1988) 3098.
14. Perdew.J.P, Chevary.J.A , Vosko.S.H , Jackson.K. A ,Peederson.M.R , Singh.D.J and Fiolhais.C, Phys. Rev. B 46, (1992) 6671.
15. Ceperley.D.M, Alder.B.J, Phys. Rev. Lett. 45, (1980) 566.
16. Zunger.A, and Freeman.A.J , Phys. Rev. B15, (1977) 5049.
17. Moruzzi.V.L, ,*Janak.J.F and Williams.A.R, calculated electronic properties of metals*. 1978, pergamon, New York.
18. Neumann.R, Nobes.R.H and Handy.N.C, Mol. Phys. 87, (1996) 1.
19. Frayert.C, *thèse de doctorat <<application de la théorie de la fonctionnelle de la densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et conducteurs mixtes>>*, in école doctorale des sciences chimiques. 2004, Bordeaux I France.
20. Ashcroft.N.W, et Mermin.N.D, *Physiques des Solides (traduit par Franck Biet et Hamid Kachkachi)* Solid State Physics, Niel W. Ashcroft and N. David Mermin. ed.: 1976.
21. Monkhorst.H.J, Pack.J.D, Phys. Rev. B 13, (1976) 5188.

22. Segall.M.D, Lindan.P.J.D , Probert.M.J , Pickard.C. J , Hasnip.P. J, Clark.S.J and Payne.M.C, *J. Phys. Cond. Matter.* 14, (2002) 2717.
23. *Physique des Semi-conducteurs* 2013-2014.
24. Voigt.W, *Lehrbuch der Kristallphysik.* 1928. 978.
25. Pugh.S.F, *Phil. Mag.* 45, (1954) 823.

***Chapitre II : Généralités sur
les Sulfures Ternaires AL_nS_2***

Introduction :

Les sulfures ternaires avec la forme générale $ALnS_2$ à base de terre rare, où A est un métal alcalin, sont connus depuis 1964 [1]. Ces composés se cristallisent dans deux structures ; cubique (NaCl) avec le groupe d'espace Fm-3m et trigonal (α -NaFeO₂) avec le groupe d'espace R-3m. Les caractéristiques de ces matériaux sont : ils peuvent être synthétisés sous forme des plaquettes monocristallines transparentes, stabilité thermique élevée, rendement lumineux élevé et des points de fusion plus élevés[2].

Dans ce chapitre, nous avons effectués une étude théorique sur les propriétés physiques des composés ternaires de sulfure de terre rare alcaline.

II.1- Propriétés physiques des matériaux $ALnS_2$:

II.1.1- Les propriétés structurales :

Ballestracci et Bertaut ont déterminé la structure d' $ALnS_2$ par des analyses de poudre aux rayons X. Ils ont rapporté que ces composés cristallisaient dans la phase α -NaFeO₂ ou dans la phase NaCl [1, 3, 4]. Les composés de type $ALnS_2$ (A=K et Rb) sont cristallisés uniquement dans la structure α -NaFeO₂. Cependant, le type de structure d' $ALnS_2$ (A=Li et Na) peut être déterminé en fonction du rapport de rayon $R_{Ln^{3+}}/R_{A^+}$ [5]. Pour des valeurs supérieures à 0.95 ($R_{Ln^{3+}}/R_{A^+}>0.95$) les composés cristallisent dans la structure NaCl (A et Ln sont désordonnés aléatoirement sur les sites métalliques). Pour les valeurs du rapport du rayon $R_{Ln^{3+}}/R_{A^+}< 0.95$ les composés ont tendance à cristalliser dans la structure α -NaFeO₂ [6, 7]. Par contre, Cs peut partir de deux modification de la structure $CsLnS_2$: α -NaFeO₂, la seconde correspond au groupe d'espace P63/mmc [8]. Les deux structures NaCl et α -NaFeO₂ sont reliées entre eux par l'ordre des cations[9]. La relation entre les positions des paramètres de phase cubique (indice c) et rhomboédrique (indice R) est donnée par l'équation suivante [10]:

$$\begin{bmatrix} a_R \\ b_R \\ c_R \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/2 & 0 & -1/2 \\ -1/2 & 1/2 & 0 \\ 2 & 2 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_c \\ b_c \\ c_c \end{bmatrix} \quad (II.1)$$

Cela signifie que S^{2-} qui a les coordonnées fractionnaires (1/2, 1/2, 1/2) dans la phase cubique aurait les coordonnées (0, 0, 1/4) dans la structure α -NaFeO₂. Les cations qui sont désordonnés par substitution en phase cubique subiront une résolution en phase rhomboédrique et occuperont les positions (0, 0, 0) (A^+) et (1/3, 2/3, 1/6) (Ln^{3+}) dans la structure α -NaFeO₂. La valeur de la coordonnée fractionnelle $Z(S^{2-})$ peut être varié jusqu'à la valeur 0.25 pour la phase rhomboédrique.

La relation structurale entre les deux types de structures NaCl et α -NaFeO₂ est illustrée dans la figure (II.1) :

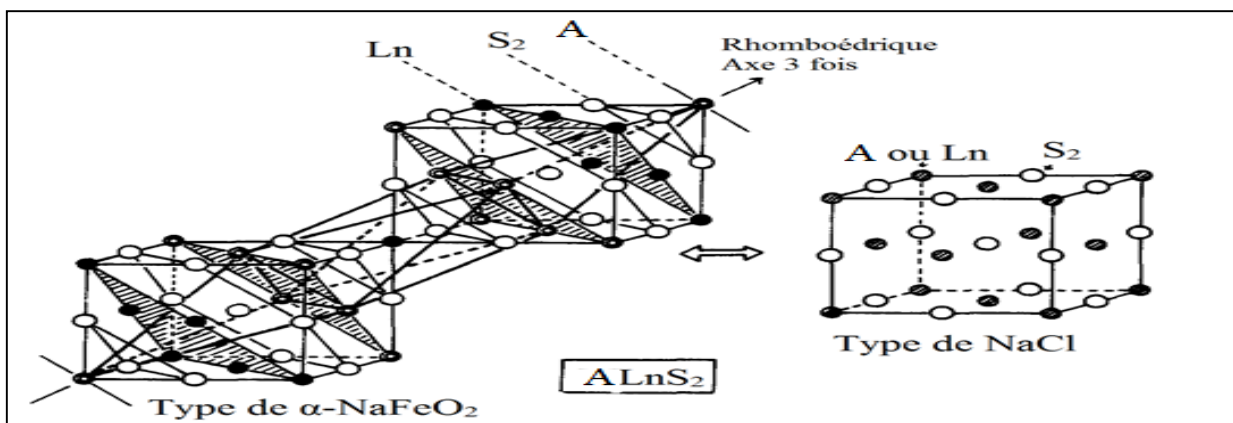


Figure (II. 1) : relation structurale entre la structure α -NaFeO₂ (gauche ; réseau hexagonal ou rhomboédrique) et la structure NaCl (droite ; réseau cubique)[9].

La structure α -NaFeO₂ peut être dérivée du structure NaCl (deux cations différents A et Ln s'ordonnent alternativement le long de la direction [111] de la cellule élémentaire de cubique formant une superstructure ordonnée par couche) [11].

La structure α -NaFeO₂ ou les cations A⁺ et Ln³⁺ sont coordonnés de façon octaédrique par le soufre (AS₆ et LnS₆). Cette structure est représentée sur la figure (II.2).

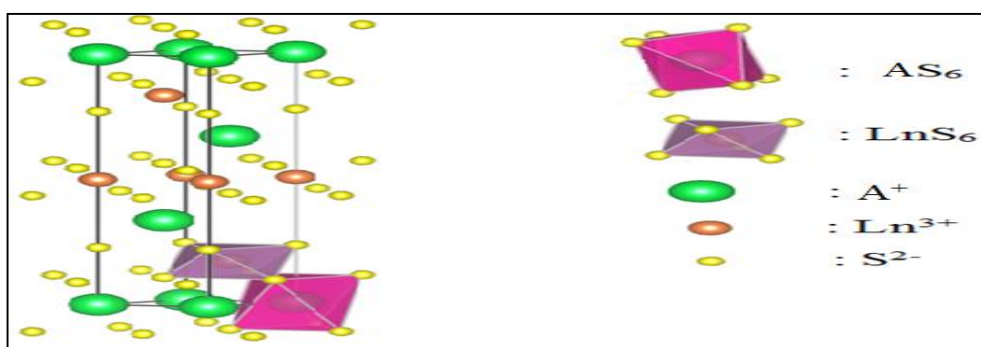


Figure (II. 2) : La structure des matériaux ALnS₂ de type α -NaFeO₂.

Les paramètres du réseau a, c, le volume unitaire V, le rapport c/a et la valeur de la coordonnée fractionnelle Z(S²⁻) sont présentés dans le tableau (II.1) suivant les résultats théoriques et expérimentales.

Tableau II. 1 : Paramètre de maille $a=b$, c , le rapport c/a , le volume unitaire V et la coordonnée fractionnelle $Z(S^{2-})$.

Matériau		$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å})^3$	c/a	$Z(S^{2-})$	Réf
KYS₂	EXP	4.022	21.884	306.528	5.441	0.2344	[10, 12]
		4.020	21.862	/	5.438	/	
	GGA	3.973	22.030	301.193	5.545	0.2332	[13]
	LDA	3.920	21.389	314.316	5.456	0.2358	[13]
KLaS₂	EXP	4.265	21.929	345.477	5.141	0.2372	[10, 12]
		4.257	21.874	/	5.138	/	
	GGA	4.171	22.061	332.40	5.289	0.2350	[13]
	LDA	4.125	21.330	314.316	5.171	0.2377	[13]
KScS₂	EXP	3.811	21.719	273.124	5.699	0.2311	[14]
KEuS₂	EXP	4.098	21.821	317.384	5.325	0.2352	[10, 12]
		4.094	21.841	/	5.335	/	
	GGA	4.18	22.45	340.84	5.37	/	[15]
	HSE06	4.17	22.31	336.63	5.35	/	[15]
RbYS₂	EXP	4.044	22.827	323.364	5.645	0.2308	[10]
RbScS₂	EXP	3.830	22.656	287.807	5.915	0.2281	[14]
RbEuS₂	EXP	4.11	22.84	332.42	5.55	0.2320	[10, 16]
	GGA	4.23	23.58	365.59	5.57	/	[15]
	HSE06	4.21	23.48	361.31	5.57	/	[15]

II.1.2-Les propriétés électroniques :

II.1.2.1- La structure de bande :

La plupart des propriétés physiques des solides sont liées à la structure de bande soit directement ou indirectement. Les structures de bandes électroniques sont des outils efficaces pour comprendre les propriétés électroniques et les phénomènes optiques des matériaux, tels que les spectres d'absorption et certains phénomènes de transport[17]. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre (I) que le gap est l'information de base que la structure des bandes nous fournisse sur la nature de la bande interdite. Il a un effet évident sur le type et la nature de la transition électronique. Cette nature de bande est directe ou indirecte. Tous les composés contenant de souffre ont une bande interdite supérieure à 3ev[18].

Le tableau (II.2) montre le gap de certains matériaux $ALnS_2$.

Tableau II. 2: gaps d'énergie électroniques (eV) d'ALnS₂.

Matériau	GGA	LDA	B3LYP	HSE06	EXP	Réf
KYS₂	2.276	1.859	3.848	3.37	4.01	[13, 19]
KLaS₂	2.186	1.86	3.815	/	3.82	[13]
KScS₂	/	/	/	2.89	/	[19]
KEuS₂	2.48	/	/	3.41	/	[15]
RbScS₂	/	/	/	2.88	/	[19]
RbEuS₂	2.55	/	/	3.49	/	[15]

II.1.2.2-La masse effective m* :

La masse effective régit le transport d'électrons dans les solides. Elle peut être trouvée en ajustant le diagramme E(k) autour du minimum de la bande de conduction (BCM) pour les électrons ou du maximum de la bande de valence (pour les trous) par une parabole qui prend en compte le comportement des électrons presque libres à l'extrémité de la BC et de la BV. Ainsi, la masse effective est alors obtenue à partir de :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial^2 k} \quad (\text{II.2})$$

La masse effective des électrons est indiquée par l'indice 'e' (m_e^{*}) et la masse effective des trous est indiquée par l'indice 'p' (m_p^{*}).

Le tableau (II.3) montre les masses effectives de certains matériaux ALnS₂.

Tableau II. 3 : m_p^{*} et m_e^{*} de certains matériaux ALnS₂.

Matériaux		m _p [*]	m _e [*]	Réf
KYS₂	HSE06	1.23	1	[19]
KScS₂	HSE06	1.20	/	[19]
RbScS₂	HSE06	1.29	/	[19]

II.1.2.3- Densité d'états électroniques :

La densité d'états (DOS) compte le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Pour une bande n, la densité d'états s'écrit :

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

L'intégrale s'étend sur toute la zone de Brillouin. La densité d'états totale, N(E), est obtenue par sommation sur toutes les bandes n :

$$N(E) = \sum_n \int \frac{\delta(E-E_{k,n})}{4\pi^3} dk \quad (\text{II.4})$$

Il existe deux types de la densité d'états électroniques totale et partielle.

II.1.2.4-Densité d'états électroniques totale et partielle :

Un autre outil d'analyse des résultats est constitué des courbes de densité d'états électroniques totale (TDOS) et de densité d'états électroniques partielles (PDOS). La (TDOS) montre la relation entre d'états monoélectroniques en fonction de l'énergie sous la forme d'un histogramme. La (PDOS) est basée sur l'analyse des populations de Mulliken [20, 21] et réalisée par projection des orbitales monoélectroniques sur une base d'orbitales atomiques localisées autour des différents noyaux de la maille[22]. Les (PDOS) permettent d'obtenir le type d'orbitales constituant chaque bande, selon les orbitales (*s*, *p*, *d*, ou *f*) des atomes du système.

II.1.3-Les propriétés optiques :

Le domaine de la physique qui décrit les phénomènes lumineux est l'optique. La lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide par des plusieurs manières, par exemple l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. Les propriétés optiques d'un matériau sont très importantes pour leurs applications technologiques. Elles changent ou affectent les caractéristiques de la lumière passant par lui en modifiant son vecteur ou son intensité de propagation.

L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un outil puissant dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux. Alors, on a déterminé certaines grandeurs comme la fonction diélectrique complexe, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et le gap optique

II.1.3.1-La fonction diélectrique :

Les fonctions optiques utilisées pour décrire les propriétés optiques des matériaux sont liées à la fonction diélectrique[17]. La fonction diélectrique d'un matériau $\varepsilon(\omega, k)$ décrit sa réponse optique lorsqu'il est soumis au champ électrique oscillant d'une onde électromagnétique. Elle dépend de la structure des bandes d'énergie du matériau considéré et elle est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de valence et les bandes de conduction. Elle met en contribution une partie réelle et une autre imaginaire et elle est donnée par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{II.5})$$

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ décrit la polarisation et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ traite l'absorption. Cette dernière (partie imaginaire) est dérivée des transitions optiques entre les bandes occupées et

inoccupées[23]. La connaissance des parties réelles et imaginaires en fonction de la fréquence des ondes électromagnétiques permet de déterminer ses caractéristiques optiques linéaires tels que l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$ et la fonction de la perte d'énergie $L(\omega)$ [17], en utilisant les relations suivantes :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2}\right) \sum_{i,f} \int |\langle i|M|j\rangle|^2 f_i (1 - f_j) \delta(E_f - E_i - \omega) d^3k \quad (\text{II.6})$$

Où i et j sont, respectivement, les états initiaux et finaux. M est la matrice dipolaire. f_i est la fonction de distribution de Fermi de $i^{\text{ème}}$ état et E_i est l'énergie de l'électron du $i^{\text{ème}}$ état. Le produit $|\langle i|M|j\rangle|^2 f_i (1 - f_j)$ est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états i de la bande de valence et les états j de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac $\delta(E_f - E_i - \omega)$.

Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont données par la relation de Kramers-Kronig [24] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{II.7})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{II.8})$$

Où P implique la valeur principale de l'intégrale :

$$P = \lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega-a} \frac{\varepsilon(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \lim_{a \rightarrow 0} \int_{\omega+a}^{+\infty} \frac{\varepsilon(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{II.9})$$

II.1.3.2-Le coefficient d'absorption :

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ indique la fraction de l'énergie perdue par l'onde quand elle traverse le matériau. Il peut être défini en fonction du coefficient d'extinction $k(\omega)$ par la relation suivante[25] :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) = \frac{\omega \varepsilon_2}{cn} \quad (\text{II.10})$$

Où λ représente la longueur d'onde de la lumière dans le vide, c est la vitesse de la lumière, n est l'indice de réfraction.

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction de la fonction diélectrique est donne par :

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} [(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{1/2} - \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad (\text{II.11})$$

II.1.3.3- L'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$:

L'indice de réfraction est la quantité du rapport entre la vitesse de la lumière c dans le vide, et la vitesse de phase V de la lumière dans ce milieu $n = c / v$. L'interaction de la lumière avec le milieu est exprimée par l'indice de réfraction complexe :

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) = \sqrt{\varepsilon} \quad (\text{II.12})$$

Alors :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{1/2} + \varepsilon_1(\omega)^2]^{1/2} \quad (\text{II.13})$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{1/2} - \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad (\text{II.14})$$

II.1.3.4- La réflectivité $R(\omega)$:

La réflectivité est une grandeur très important donnant la partie de l'énergie réfléchi à l'interface du solide. Elle est notée habituellement par $R(\omega)$ et donnée par :

$$R(\omega) = \left| \frac{(\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega))^{1/2} - 1}{(\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega))^{1/2} + 1} \right|^2 \quad (\text{II.15})$$

II.1.3.5- La perte d'énergie $L(\omega)$:

La fonction de perte d'énergie est un facteur essentiel décrivant la perte d'énergie d'électrons se déplaçant rapidement dans le matériau[26]. La fonction de perte d'énergie peut être calculée à partir de la fonction diélectrique. Cela peut être décrit par l'expression :

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2]} \quad (\text{II.16})$$

II.1.4- Les propriétés élastiques :

Les propriétés élastiques des solides ont un grand intérêt pour connaître des informations importantes sur la mécanique et les propriétés dynamiques des matériaux et fournissent des informations à propos de la nature des forces opérées dans les solides et la stabilité structurale. Elles sont déterminées à partir d'ajustement linéaire effort-contrainte selon la loi de Hook après optimisation de la géométrie.

II.1.4.1- Constantes élastiques en état monocristallin :

Les matériaux AlN de structure rhomboédrique sont caractérisés complètement par six modules d'élasticité indépendants C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{33} , et C_{44} , et C_{66} . Le coefficient C_{66} peut être estimé en combinant entre C_{11} et C_{12} via la relation :

$$C_{66} = \frac{(C_{11}-C_{12})}{2} \quad (\text{II.17})$$

Le tableau (II.4) présente quelques valeurs des constantes élastiques C_{ij} , à 0 GPa et 0 K pour les matériaux ALnS_2 .

Tableau II. 4 : constantes élastiques C_{ij} , à 0 GPa et 0 K pour les matériaux ALnS_2 .

Matériau		C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	Réf
KYS₂	GGA	100.57	25.49	25.68	11.82	79.02	34.47	37.54	[13]
	LDA	107.59	27.83	31.22	13.92	88.52	35.72	39.88	[13]
KLaS₂	GGA	93.86	22.64	22.25	10.28	62.92	28.46	35.61	[13]
	LDA	99.47	26.29	27.88	10.74	68.9	29.85	36.59	[13]
KEuS₂	PBE	86.52	23.82	22.88	8.51	67.28	25.39	31.35	[15]
	HSE06	92.41	24.58	23.71	9.21	69.82	27.01	33.91	[15]
RbEuS₂	PBE	80.62	23.79	24.55	9.38	73.75	23.57	28.41	[15]
	HSE06	85.77	24.60	25.50	10.06	77.39	25.87	30.58	[15]

II.1.4.2-Les modules d'élasticités :

La seule façon de calculer les modules d'élasticité à partir des calculs ab-initio est de calculer d'abord les constantes élastiques C_{ij} puis de convertir ces données en des grandeurs macroscopiques en utilisant des méthodes permettant de calculer la moyenne basant sur la mécanique statique. Les valeurs de ces modules isotropes sont basées sur les méthodes les plus souvent utilisées que nous avons discutées dans le chapitre précédent (Voigt, Reuss et Hill).

II.2-Les applications des matériaux ALnS_2 :

Récemment, ces matériaux sont devenus un sujet d'intérêt en raison de leurs large éventail d'applications telles que le nano-pigment, le matériau transparent, la batterie sodium-ion, les électrodes transparentes de type p, les conducteurs ioniques, les rayons X et les LED blanches [18, 27-31].

Références bibliographies II :

1. Ballestracci.R, and Bertaut.E.F, Bulletin de la Société Française Mineralogie et de Cristallographie 87, (1964) 512.
2. Jarý.V, Havlák.L, Bárta.J, Buryi.M, Mihóková.E, Rejman.M, Laguta.V, Nikl.M, Materials, 8 (2015) 6978-6998.
3. Ballestracci.R, Bulletin de Minéralogie, 88 (1965) 207-210.
4. Ballestracci.R, Bertaut.L, Bulletin de Minéralogie, 88 (1965) 136-138.
5. Brunel.M, De Bergevin.f, Gondrand.M, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 33 (1972) 1927-1941.
6. Bronger.W, Ueber ternäre Sulfide mit Lanthanoiden und den Alkalimetallen Rubidium oder Cäsium, (1973).
7. Verheijen.A, Van Enckevort.W, Bloem.J, Giling.L, Le Journal de Physique Colloques, 36 (1975) C3-39-C33-45.
8. Bronger.W, Brüggemann.W, Von der Ahe.M, Schmitz.D, Journal of Alloys and Compounds, 200 (1993) 205-210.
9. OHTANI.T, HONJO.H, and WADA.H, Mat. Res. Bull., 22,(1987) 829-840.
10. Fabry.J, Havlak.L, Dusek.M, Vanek.P, Drahekoupil.J and Jurek.K, Acta Crystallographica section B70, (2014) 360-371.
11. Allal.A, Bouchenafa.M, Halit.M, Saib.S, Liu.Z, Luo.W, Ahuja.R ,Journal of Alloys and Compounds (2020).
12. Cotter.P, Fitzmaurice.C and Parkin.P, J. MATER. CHEM, 10, (1994) 1603-1610.
13. Allal.A, Halit.M, Saib.S, Azzouz.L , Maabed.S, Bouchenafa.M, Ahuja.R. Materials Science in Semiconductor Processing 113, (2020)105048.
14. Havlak.L, Fabry.J, Henriques.M and Dusek.M, Acta Cryst. C71, (2015) 623–630.
15. Azzouz.L, Halit.M, Sidoumou.M, Charifi.Z, Allal.A,Bouchenafa.M, and Baaziz.H, Phys. Status Solidi B, (2019) 1900136.
16. Fábry.J, Havlák.L, Dusek.M, Vanek.P, Jan.D, Jurek.K, Acta 40 Crystallogr. Sect. B70, (2014) 10.
17. Azzouz.L, Halit.M, Allal.A, Maabed.S, Bouchenafa.M, Ahmed.R, Seddik.T, Bouhemadou.A and Khenata.R, International Journal of Modern Physics B, 33, (2019) 1950084.
18. Jary, V., Materials (Basel) 8, (2015) 6978.
19. Shi.J, Tiago F. T. Cerqueira, Cui.W, Nogueira.F, Botti.S and Marques.L, Scientific Reports, 7, (2017) 43179.
20. Segall.M.D, Shah.R, Pickard.C.J and Payne.M.C,Phys. Rev, B. 54, (1996) 16317.
21. Segall.M.D, Mol. Phys. 89, (1996) 571.
22. Sanchez-Portal.D, Artacho.E and Soler.J.L, Solid State Comm. 95, (1995) 685.
23. He.H, Orlando.R, Blanco.M.A, Pandey.R, Amzallag.E, Baraille.I, Rerat.M, Phys. Rev. B, 74, (2006) 195123.
24. Ravindran.P, Phys. Rev. B 56, (1997) 6851.
25. Goubin.F, *thèse de doctorat << Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques: application à la recherche d'absorbeurs UV inorganiques de deuxième génération>>*, in université de Nantes. 2003.
26. Boubaaya.S, *thèse de master <<Etude des propriétés électroniques et thermoélectriques des semiconducteurs ternaires chalcopyrites>>* in DEPARTEMENT DE PHYSIQUE février 2019, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA.
27. Aubert.M, Macaudiere.P, Google Patents (2001).
28. Matsuda.N, Google Patents (2011).
29. Li.H, Ding.W, Gu.Z, Li.H, Zhao.J, Fu.L, Materials Letters, 156 (2015) 62-64.

30. Li.H, Li.P, Zhang.J, Tian.L, Li.H, J. Zhao, Luo.F, *Ceramics International*, 44 (2018) 83-88.
31. Zhang.X, Zhang.Z, Yao.S, Chen.A, Zhao.X, Zhou.Z, *NPJ Computational Materials*, 4 (2018) 13.

Chapitre III : Résultats et Discussions

Introduction :

Les composés $ALnS_2$, à base de terre rare, sont devenus un sujet d'intérêt dans des recherches récentes. Ils ont été intensivement recherchés pour leurs propriétés de scintillation et de luminescence, en raison de leurs applications potentielles pour les luminophores à rayons X et à LED blanches, lorsqu'ils sont dopés avec des éléments de terre rares [1-3]. Dans notre étude, nous avons des systèmes $ALnS_2$ où le cation A est le potassium (K) et le rubidium (Rb). Le cation Ln est un élément de terre rare qui est le scandium (Sc). Donc, nous avons étudié deux matériaux qui sont : $KScS_2$ (potassium scandium sulfure) et $RbScS_2$ (rubidium scandium sulfure). Cependant, les études théoriques sur ces matériaux dans nombre de leurs propriétés physiques sont encore inconnues.

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés physiques des sulfures ternaires $KScS_2$ et $RbScS_2$ telles que les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques. Les calculs des propriétés fondamentales sont basés sur l'étude ab-initio dans un cadre pseudo-potentiel pour la phase rhomboédrique.

III.1-Détails de calcul :

Dans notre travail, nous avons effectué des calculs *ab-initio* qui sont basés sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudo-potentiels (PP) avec un ensemble des ondes planes (PW) implémentée dans le code CASTEP. Pour les effets d'échange et de corrélation, ils ont été traités dans l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisée (GGA) telle qu'elle a été paramétrée par Perdew-Burk-Ernzerhof (PBE)[4]. Le fonctionnel hybride Beck, 3-paramètres Lee-Yang-Parr (B3LYP) est également utilisée pour décrire les structures électroniques et les propriétés optiques. Nous avons utilisé la forme de pseudopotentiel à norme conservée proposée par Troullier-Martins [5].

Les états de valence considérés pour les différents atomes constituant les matériaux étudiés sont : $K-3s^2 3p^6 4s^1$, $Rb-4s^2 4p^6 5s^1$, $Sc-3d^1 4s^2$ et $S-3s^2 3p^4$.

Avant de commencer des calculs ab-initio, il est nécessaire d'optimiser les paramètres d'entrée tels que : l'énergie de coupure E_{cut} « Cutoff » qui permet de donner une approximation correcte des fonctions propres et le nombre de points (Nkpt) dans la première zone de Brillouin. L'intégration sur la zone de Brillouin a été remplacée par une sommation discrète sur un ensemble spécial de points- k en utilisant la méthode standard de Monkhorst et Pack[6].

III.2-L'étude de paramètres de convergence Ecut et Nkpt :

L'étude de convergence est une étape très importante dans les calculs ab-initio. Elle nous permet de gagner le temps de calcul.

En utilisant l'approximation GGA-PBE, nous avons choisi les critères de convergence suivants :

- Tolérance par rapport aux forces maximales : $1.0 \cdot 10^{-4}$ eV/Å.
- Tolérance par rapport à l'énergie : $1.0 \cdot 10^{-6}$ eV/atome.
- Tolérance par rapport au déplacement maximal : $1.0 \cdot 10^{-4}$ Å.
- Tolérance par rapport au stress maximal : $1.0 \cdot 10^{-4}$ GPa.

Les calculs auto-cohérents convergent lorsque la différence d'énergie entre les itérations successives est inférieure à 10^{-6} eV, c'est-à-dire que l'itération self consistante est arrêtée quand les six derniers chiffres de l'énergie totale sont stabilisés.

Le test de convergence des résultats se fait à travers l'énergie de coupure Ecut et par rapport à la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin (K-points). Deux étapes sont suivies :

- Nous avons calculé l'énergie totale en fonction d'Ecut à partir d'une valeur initiale de 300eV à 1200eV et avec un pas de 100 eV pour le KScS₂ et le RbScS₂, et nous avons tracé la courbe qui est représentée dans la figure(III.1).
- Après avoir connu la bonne valeur d'Ecut, nous l'avons fixé et nous avons fait varier les K-points en fonction de l'énergie totale. Les valeurs du nombre de points K (Nkpt) sont variées de (4×4×2) à (15×15×2) pour KScS₂ et le RbScS₂. En effet, la variation relative de l'énergie $\Delta E_{\text{tot}}/E_{\text{tot}}$ est de l'ordre de 10^{-8} . Nous traçons le graphe qui est illustré dans la figure (III.2).

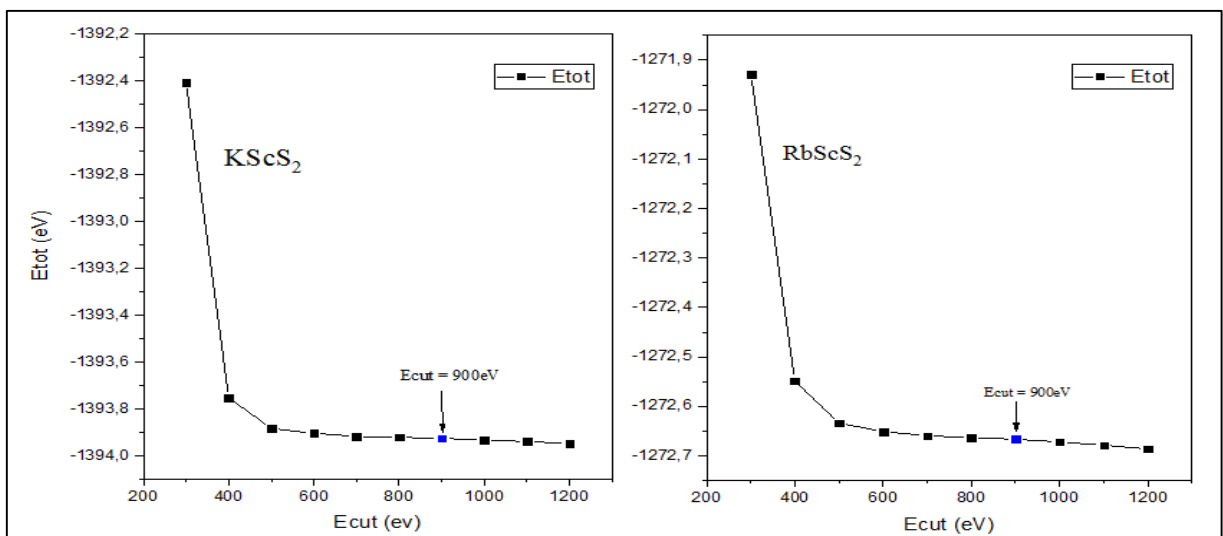


Figure (III. 1) : convergence de l'énergie totale en fonction d'Ecut pour les composés KScS₂ et RbScS₂.

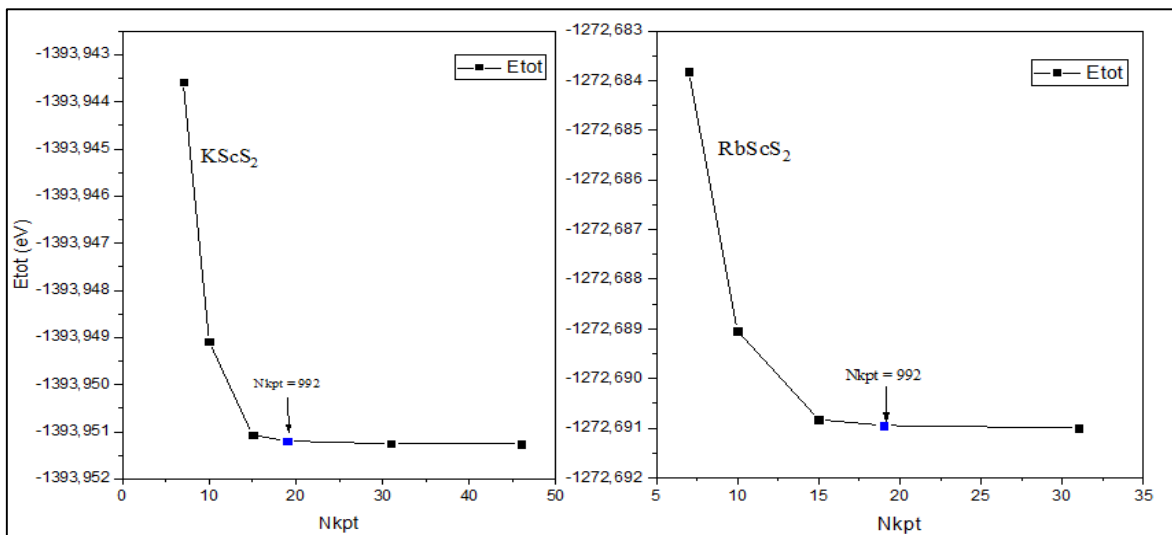


Figure (III. 2) : convergence de l'énergie totale en fonction de Nkpt pour les composés KScS₂ et RbScS₂.

Après avoir fait l'étude de convergence, nous avons conduit à choisir une énergie de coupure de 900eV, et la maille des point k spéciaux utilisée est (9x9x2) pour les deux composés.

III.3-Les propriétés physiques du composé AScS₂ (A : K, Rb) :

III.3.1-Les propriétés structurales :

L'étude des propriétés structurales (paramètres de maille, volume, positions atomiques, ...) est une première étape importante dans les calculs *ab-initio*. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques telles que les propriétés électroniques, élastiques et optiques.

III.3.1.1-La description des matériaux étudiés :

Les matériaux KScS₂ et RbScS₂ sont des iso structures. Ils ont une structure rhomboédrique (trigonale) de groupe d'espace R-3m (166) avec des paramètres de maille $a = b, c, \alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$. Dans ce type de structure, chaque atome A (A= K et Rb) et l'atome Sc est entouré de six atomes de soufres (A⁺S₆ et Sc⁺³S₆ octaèdre). La Maille élémentaire de la structure de composés AScS₂ (A : K et Rb) est représentée sur la figure (III.3). Elle a été réalisée par le programme VESTA (Visualization for Electronic and STructural Analysis)[7].

Dans cette structure, les atomes de potassium (K⁺) et de rubidium (Rb⁺) ont chacun la position de Wyckoff 3(a) (0, 0, 0) alors que l'atome de scandium (Sc³⁺) occupe la position 3(b) (1/3, 2/3, 1/6) et l'atome de soufre 6(c) (S⁻²) est positionné sur site (0, 0, z) et $z \approx 1/4$. Les paramètres d'entrée de ces composés sont illustrés dans le tableau (III.1).

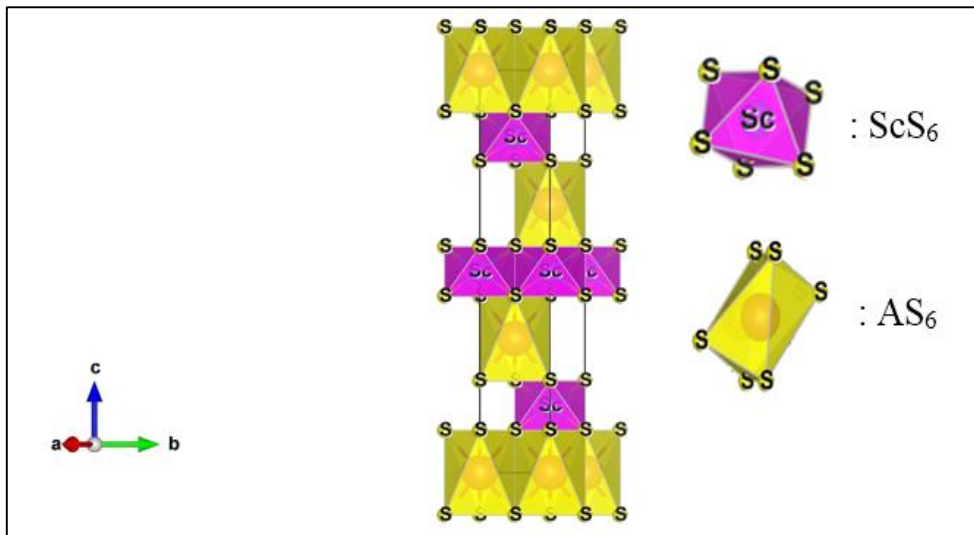


Figure (III. 3) : Maille élémentaire de la structure de composés AScS₂ (A : K et Rb).

Tableau III. 1: Les paramètres d'entrée de KScS₂ et RbScS₂.

Matériau	$a = b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å})^3$	Atome	X	y	z
KScS₂	3.81060	21.71900	273.122318	K	0	0	0
				Sc	0.33333	0.66667	0.16667
				S	0	0	0.23113
RbScS₂	3.82990	22.65600	287.798645	Rb	0	0	0
				Sc	0.33333	0.66667	0.16667
				S	0	0	0.22811

III.3.1.2-L'optimisation structurale :

L'étude des propriétés physiques d'un matériau passe nécessairement par une optimisation de sa structure cristalline. Cette étape intervient directement après avoir étudié la convergence d'Ecut et Nkpt. Nous procédons à l'optimisation de la structure par la relaxation des atomes (c'est à dire minimiser les composantes des forces exercées sur chaque atome). Nous avons varié les paramètres de maille et les positions des atomes de la structure étudiée en fonction de l'énergie totale du système jusqu'à ce que l'énergie totale de système soit réduite au minimum. Les paramètres structuraux de l'état fondamental de KScS₂ et RbScS₂ sont optimisés à pression nulle et 0 K. L'optimisation de la géométrie de ces matériaux est obtenue dans le cadre du code CASTEP qui utilise l'algorithme de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno « BFGS » [8] et les approximations LDA et GGA-PBE. Les résultats de calcul sont rapportés dans le tableau (III.2) avec des valeurs expérimentales obtenues.

Tableau III. 2 : Paramètres de maille pour les deux composés KScS₂ et RbScS₂.

Matériau		LDA	GGA-PBE	EXP
KScS₂	$a(\text{Å})$	3.786	3.852	3.8106[9]
	$c(\text{Å})$	21.250	21.854	21.719[9]
	c/a	5.613	5.673	5.6996[9]
RbScS₂	$a(\text{Å})$	3.802	3.876	3.8299[9]
	$c(\text{Å})$	22.117	22.682	22.656[9]
	c/a	5.817	5.852	5.9156[9]

Nos valeurs de paramètres du réseau pour KScS₂ et RbScS₂ sont en bon accord avec les valeurs expérimentales [9]. Les écarts des valeurs obtenues pour le paramètre du réseau $a = b$ (c) par rapport aux résultats expérimentaux sont de l'ordre de 0.66% (0.62%) pour KScS₂ et de l'ordre de 0.73%(0.12%) pour RbScS₂ obtenus par la fonctionnelle GGA-PBE et de l'ordre de 1.08%(2.16%) et de 1.2%(2.38%) obtenus par la méthode LDA pour KScS₂ et RbScS₂ respectivement. On remarque que la GGA-PBE surestime les paramètres structuraux par contre la LDA les sous-estime.

III.3.2-Les propriétés électroniques :

Les calculs ont été réalisés le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (voir figure III.4) dans le but de déterminer les valeurs des gaps énergétiques de ces matériaux, en utilisant les trois approximations LDA, GGA(PBE), et B3LYP.

III.3.2.1-La structure de bandes :

La théorie de bandes d'énergies ou les structures de bandes donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde K et elles sont représentées dans l'espace réciproque. Nous avons calculé les structures de bandes électroniques de KScS₂ et RbScS₂ le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, en utilisant le fonctionnel B3LYP. La figure (III.4) présente la zone de Brillouin de la structure des composés AScS₂ (A= K, Rb). Les vecteurs $\mathbf{g1}$, $\mathbf{g2}$ et $\mathbf{g3}$ sont des vecteurs du réseau réciproque.

Le code de calcul CASTEP nous permet d'obtenir les points de haute symétrie (Γ (0, 0, 0), F (1/2, 1/2, 0) et Z (1/2, 1/2, 1/2)) pour nos systèmes cristallins.

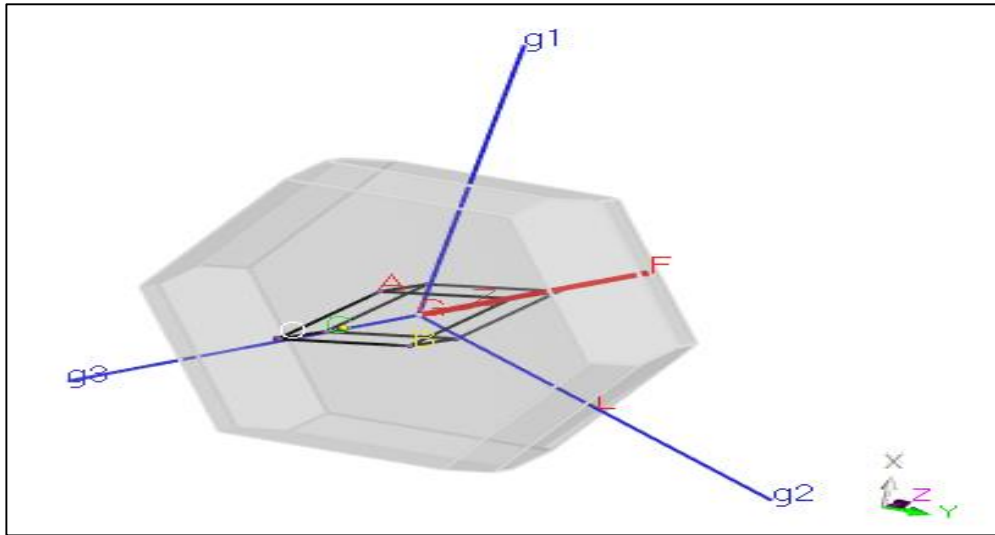


Figure (III. 4) : la zone de Brillouin de la structure des composés AScS₂ (A= K, Rb).

Les figures (III.5) et (III.6) représentent la structure de bande électronique des matériaux étudiés à $P = 0$ GPa et à $T = 0$ K avec les paramètres de maille obtenus par l'optimisation géométrique. Cette structure de bande est obtenue en utilisant l'approximation B3LYP. Le niveau de Fermi E_F est considéré comme une énergie nulle et situé au maximum de la bande de valence. D'après ces figures, pour les deux composés KScS₂ et RbScS₂, le maximum de la bande de valence est situé au point Γ et le minimum de la bande de conduction est situé au point F. Ce qui nous permet de classer ces composés comme des semi-conducteurs à bande interdite indirecte.

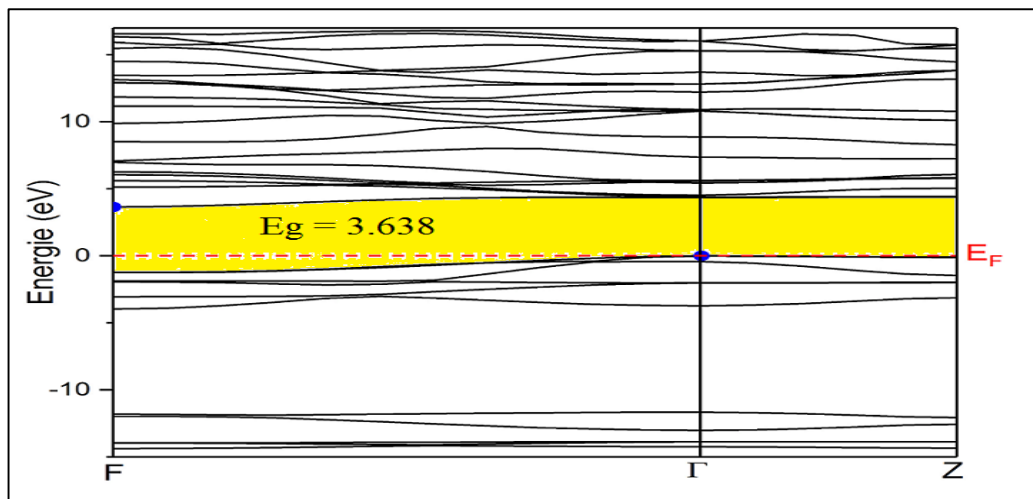


Figure (III. 5) : Structure de bande électronique de KScS₂

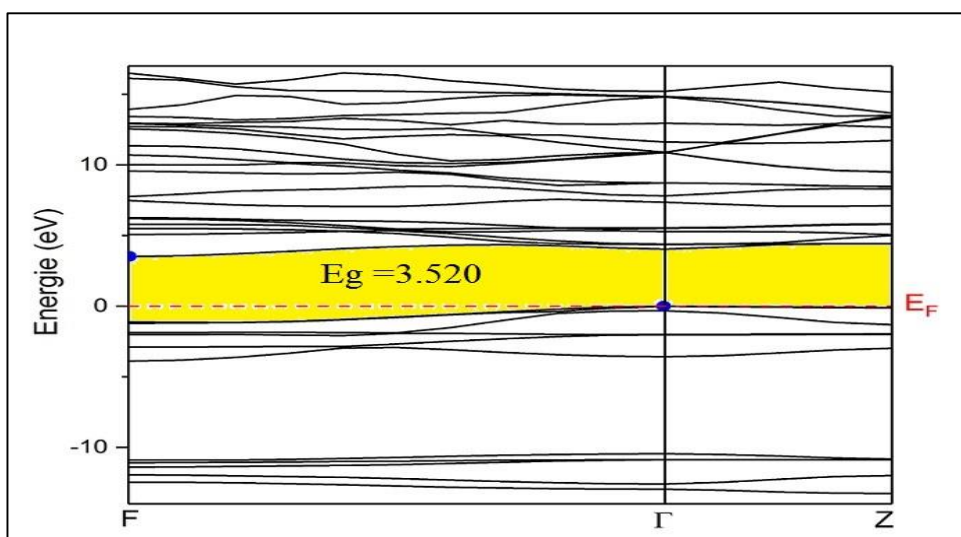


Figure (III. 6) : Structure de bande électronique de RbScS₂

Les valeurs de la bande interdite (Gap) obtenue des composés considérés en utilisant les trois fonctionnelles LDA, GGA-PBE et B3LYP sont présentées dans le tableau (III.3). Aucune donnée expérimentale pour la structure de bande électronique de ces composés disponible dans la littérature pour comparer avec nos résultats actuels. Ces résultats ne sont pas en accord avec les calculs théoriques, les écarts des valeurs obtenues pour le gap d'énergie indirect par rapport aux résultats théoriques [10] pour KScS₂ (RbScS₂) sont de l'ordre de 40.83%(43.33), 20.41%(23.13%) et de 25.88%(22.22%) par les approximations LDA, GGA-PBE et B3LYP respectivement.

Tableau III. 3: les valeurs de bandes interdites pour LDA, GGA-PBE et B3LYP de KScS₂ et RbScS₂.

Matériaux	LDA	GGA-PBE	B3LYP	Théorique
KScS ₂	1.710	2.30	3.638	2.89[10]
RbScS ₂	1.632	2.214	3.520	2.88[10]

Remarque : il y a un article montre que les valeurs de gap obtenues des matériaux KYS₂ et KLaS₂ par le fonctionnel B3LYP sont en bonnes accord avec les résultats expérimentaux avec les écarts des erreurs de 4.01% et 0.1% respectivement [11]. Et notre matériaux sont des iso structures de les composés KYS₂ et KLaS₂. Donc on peut choisir le fonctionnel B3LYP pour continuer l'étude des propriétés électroniques et les propriétés optiques.

III.3.2.2 Les densités d'états électroniques totale (TDOS) et partielle (PDOS) :

La densité d'états total (TDOS) et partielle (PDOS) des composés KScS₂ et RbScS₂ sont montrées dans les figures (III.7) et (III.8), en utilisant la fonctionnelle B3LYP. L'intervalle d'énergie est entre -15 eV et 17 eV.

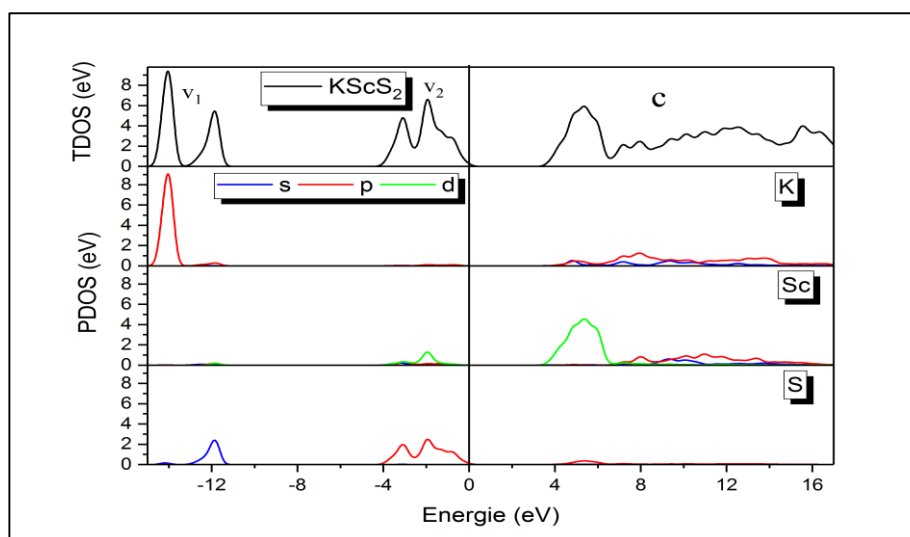


Figure (III. 7) : Densité d'états totale et partielle de KScS_2 obtenue par l'approximation B3LYP

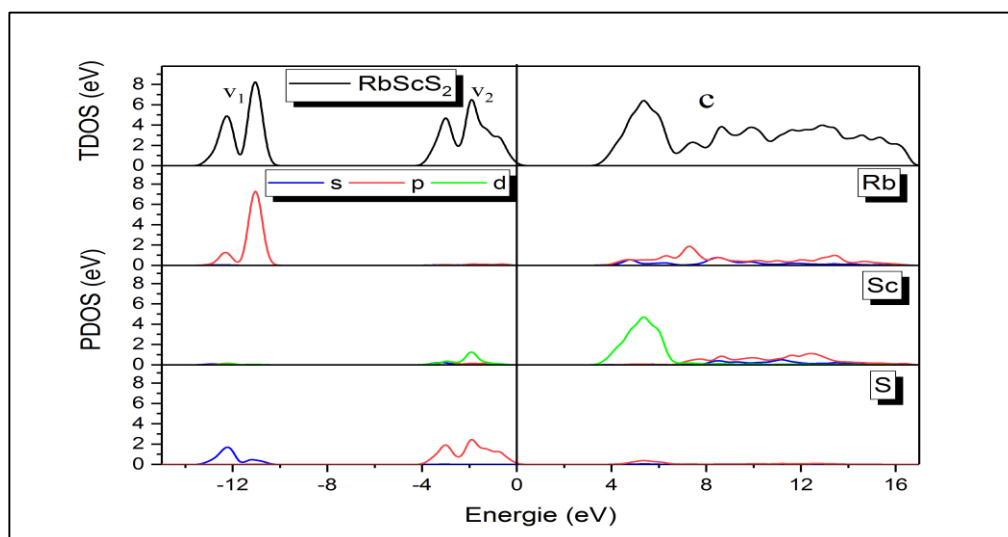


Figure (III. 8) : Densité d'états totale et partielle de RbScS_2 obtenue par l'approximation B3LYP.

A partir de ces figures, nous déduisons que la densité d'états totale et partielle ont la même pour les deux composés étudiés. La bande de valence des composés étudiés est constituée de deux régions V_1 , V_2 . La bande de valence intérieure notée V_1 est située entre -14 et -10 eV. Elle est dominée principalement par une contribution de l'orbitale p de l'atome K(Rb) pour le KScS_2 (RbScS_2) avec une faible participation de l'orbitale s de S. Le dédoublement du pic Rb p est du probablement à des interactions Rb-Rb entre atomes de rubidium proche voisins.

La bande de valence externe notée V_2 est localisée entre -4 et 0 eV et elle est formée d'orbitale p de l'atome S avec une faible contribution de l'orbitale d de l'atome Sc pour les deux composés étudiés. L'hybridation $p-d$ montre que le type de liaison est covalent entre Sc et S. L'absence d'états du potassium et de rubidium indique que les liaisons K-S et Rb-S sont des liaisons ioniques pour les composés KScS_2 et RbScS_2 respectivement.

La bande de Conduction (région C) est dominée essentiellement par les états d de Sc avec une faible contribution des orbitales s et p des atomes A (A= K et Rb) et Sc pour le KScS₂ et RbScS₂.

Le haut de la bande de valence est dominé par l'orbitale p de l'atome S pour les deux matériaux étudiés, et le bas de la bande de conduction des composés KScS₂ et RbScS₂ est dominés par les états d - Sc.

III.3.3-Les propriétés optiques :

Dans cette section, nous avons étudié et déterminé les propriétés optiques des composés AScS₂ (A= K, Rb) à pression nulle, en utilisant l'approximation B3LYP. Pour évaluer ces propriétés optiques, on a utilisé un nombre élevés de points k.

III.3.3.1-La fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$:

La fonction diélectrique décrit la réponse du matériau suite à l'application d'un champ électrique tel qu'une onde lumineuse oscillante[12]. La partie réelle représente la polarisation d'un matériau lorsqu'un champ électrique est appliqué en raison de la création de dipôles électriques dans le matériau, et la partie imaginaire de la fonction diélectrique représente l'absorption dans un matériau[12].

Les figures (III.9) et (III.10) montrent la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon incident des matériaux KScS₂ et RbScS₂ dans un intervalle d'énergie de 0 à 25 eV. A partir les figures (III.9) et (III.10), les spectres optiques des rayonnements incidents avec $E // [100]$ et $E // [010]$ se coïncident, ce qui indique que les propriétés optiques sont isotropes le long des axes x et y pour les matériaux étudiés. Les spectres optiques pour les rayonnements incidents avec $E // [001]$ sont nettement différentes de celles polarisée dans le plan ab, indiquant la présence d'une importante anisotropie dans KScS₂ et RbScS₂.

La constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ pour les deux cas $E // [100]$ et $E // [001]$ est notée $\epsilon_{1x}(0)$ selon l'axe x et $\epsilon_{1z}(0)$ selon l'axe z. $\epsilon_{1x}(0)$ pour KScS₂ (RbScS₂) est égale à 2.62 (2.58) et $\epsilon_{1z}(0)$ égale à 2.15 (2.18).

Les pics du graphe $\epsilon_2(\omega)$ correspondent aux maximums d'absorption résultant des transitions électroniques entre la bande de valence vers la bande de conduction. On remarque que l'existence d'un pic primaire maximum qui reflète l'absorption maximal de ces matériaux dans la région des basses énergies. Cette région pour $\epsilon_{2x}(\omega)$ est 3.57 à 11.62 eV et de 3.76 à 11.49 eV pour KScS₂ et RbScS₂ respectivement. Et pour $\epsilon_{2z}(\omega)$ est égale à 3.48 à 11.85 eV et de 3.76 à 11.57 eV pour les deux composés KScS₂ et RbScS₂ respectivement.

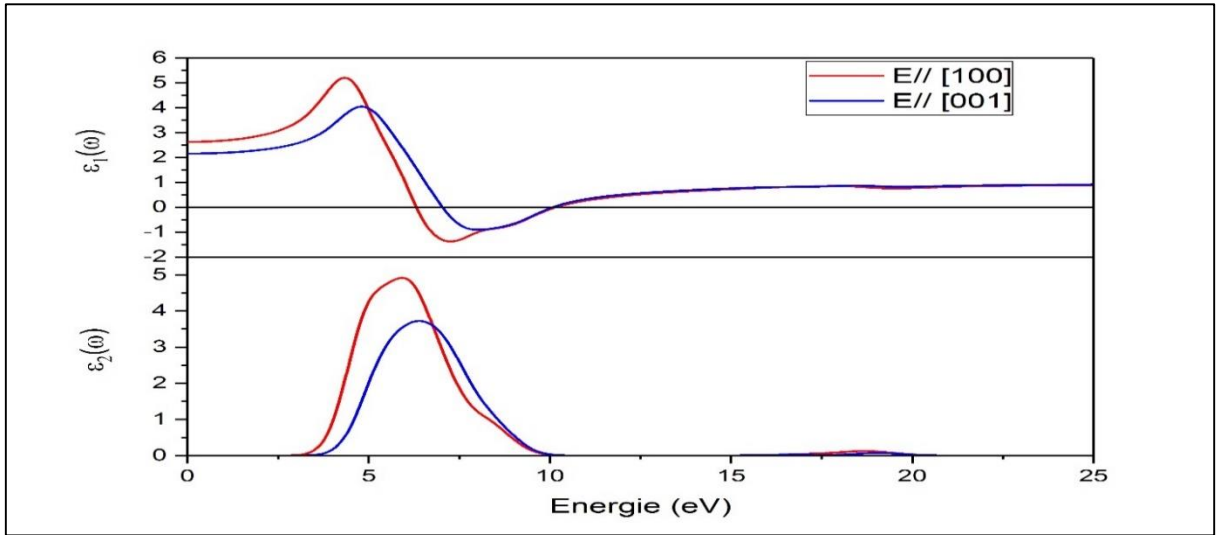


Figure (III. 9) : Les parties réelles ϵ_1 et imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique de KScS_2 selon l'axe x et z avec l'approximation B3LYP.

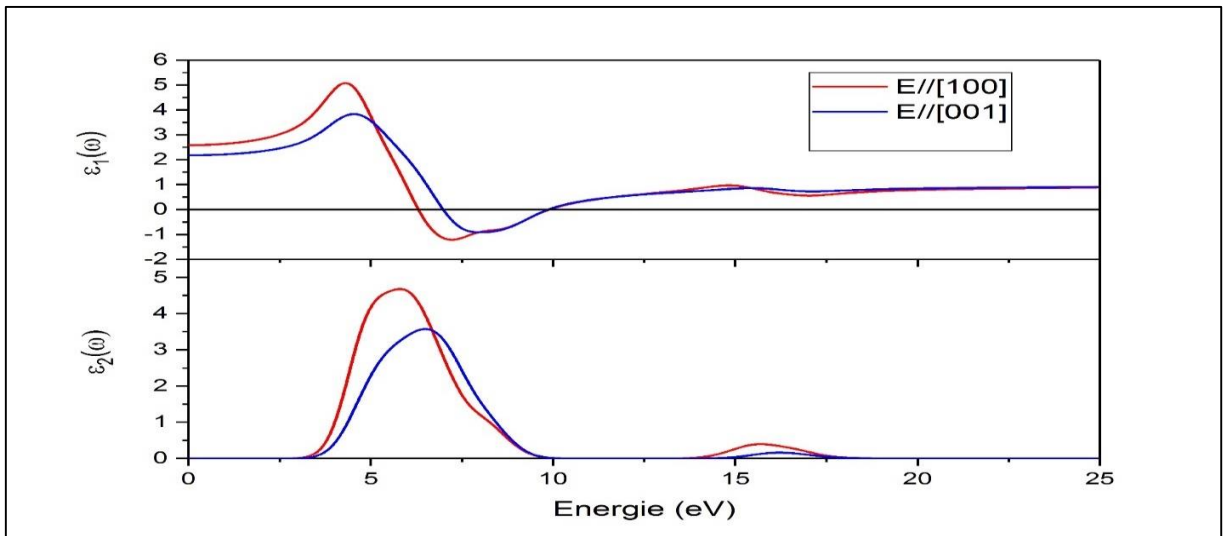


Figure (III. 10) : Les parties réelles ϵ_1 et imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique de RbScS_2 selon l'axe x et z avec l'approximation B3LYP.

III.3.3.2-L'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$:

Les figures (III.11) et (III.12) représentent les variations de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ de nos composés. Le premier pic de chacun des matériaux est situé dans la région d'énergie incidente 0 - 10 eV suivant les deux axes x et z, et est lié à la transition des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. À $n(\omega = 0)$ est appelée indice de réfraction statique. Les matériaux KScS_2 et RbScS_2 ont presque les mêmes valeurs de $n(\omega = 0)$ $n_x(0)$ ($n_z(0)$) est égale à 1,62 (1,47) pour le KScS_2 , et de 1,61 (1,48) pour le RbScS_2 . On peut observer que pour les deux composés le coefficient d'extinction $k(\omega)$ a la même tendance de variation avec la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Cependant, la valeur maximale du $k(\omega)$ d'environ 1.56 eV suivant [100] et 1.31 eV selon l'axe z pour le KScS_2 et pour le RbScS_2 est égale à 1.48 eV selon [100] et 1.30 eV selon l'axe z.

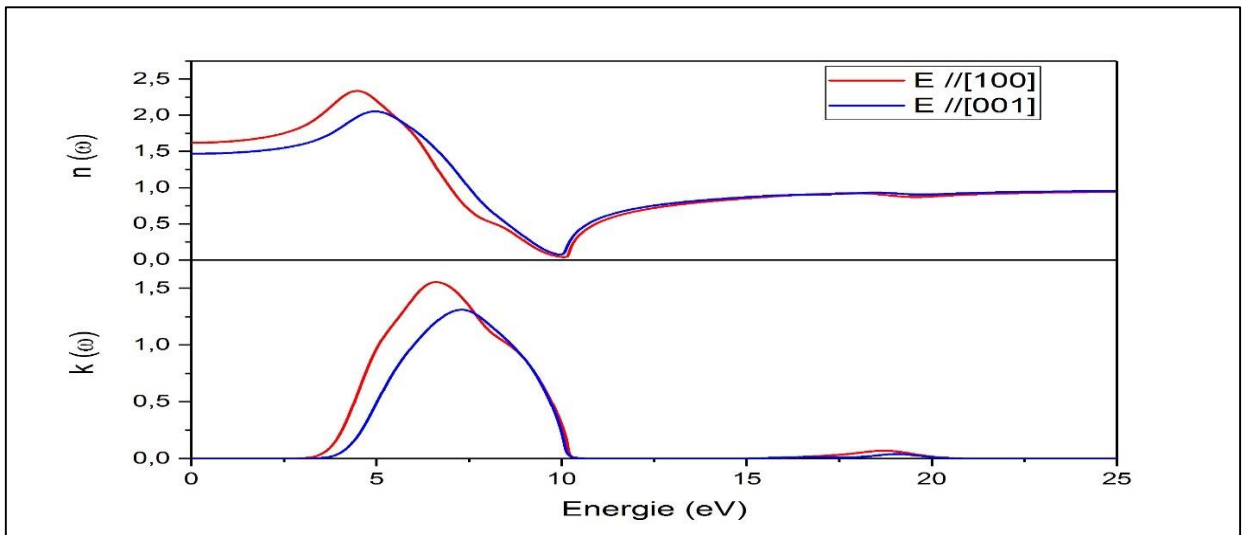


Figure (III. 11) : Variation de l'indice de réfraction et de coefficient d'extinction pour KScS_2 par B3LYP.

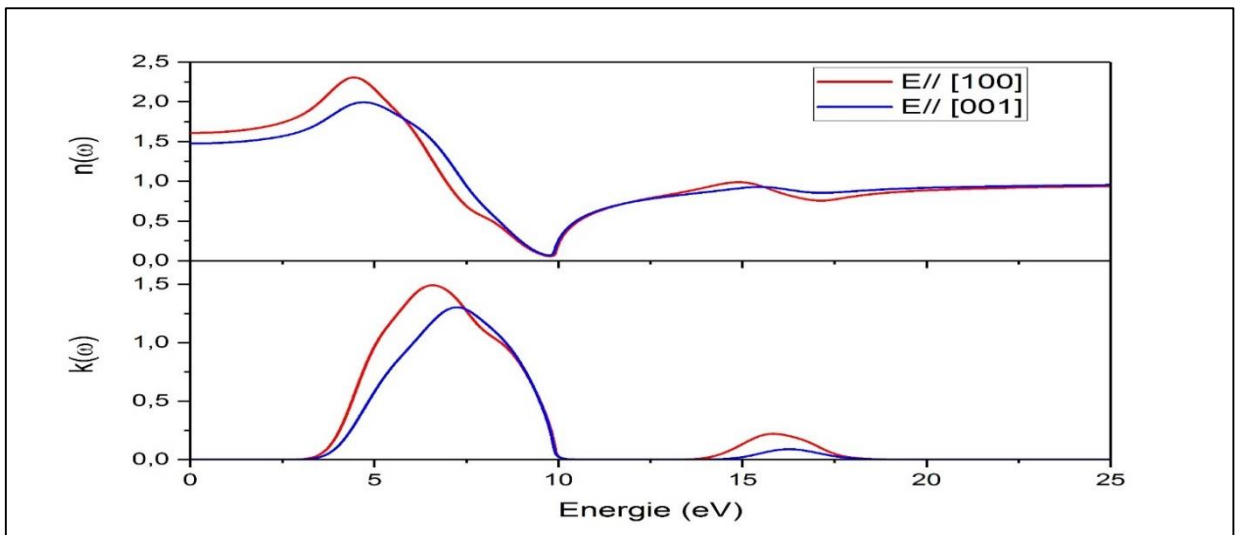


Figure (III. 12) : Variation de l'indice de réfraction et de coefficient d'extinction pour RbScS_2 par B3LYP

III.3.3.3-Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$:

Les spectres d'absorption pour les matériaux KScS_2 et RbScS_2 sont représentés dans les figures (III.13) et (III.14) respectivement. Pour le KScS_2 , le bord d'absorption est approximativement de 3.57 eV jusqu'à atteindre une valeur maximale égale à $1.7 \cdot 10^5 \text{cm}^{-1}$ ($1.56 \cdot 10^5 \text{cm}^{-1}$), ce qui correspond à une énergie de 6.99eV (7.86 eV) suivant la direction [100] ([001]). Pour le RbScS_2 , le bord d'absorption est approximativement de 3.76 eV jusqu'à atteindre une valeur maximale égale à $1.63 \cdot 10^5 \text{cm}^{-1}$ ($1.55 \cdot 10^5 \text{cm}^{-1}$), ce qui correspond à une énergie de 6.95eV (7.55eV) suivant la direction [100] ([001]). On remarque que ces composés sont caractérisés par un grand coefficient d'absorption dans le domaine d'ultra-violet.

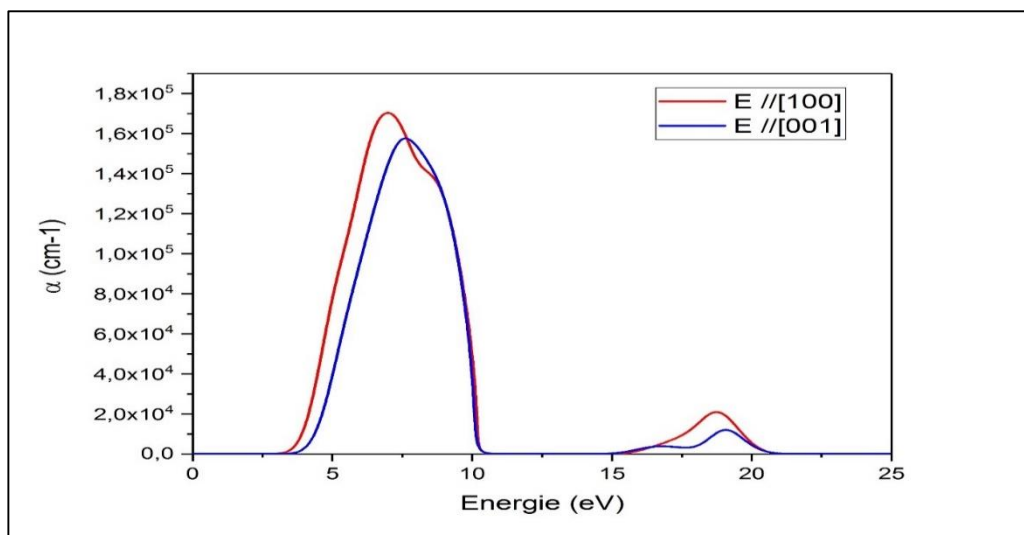


Figure (III. 13) : Le spectre d'absorption de KScS₂ par B3LYP.

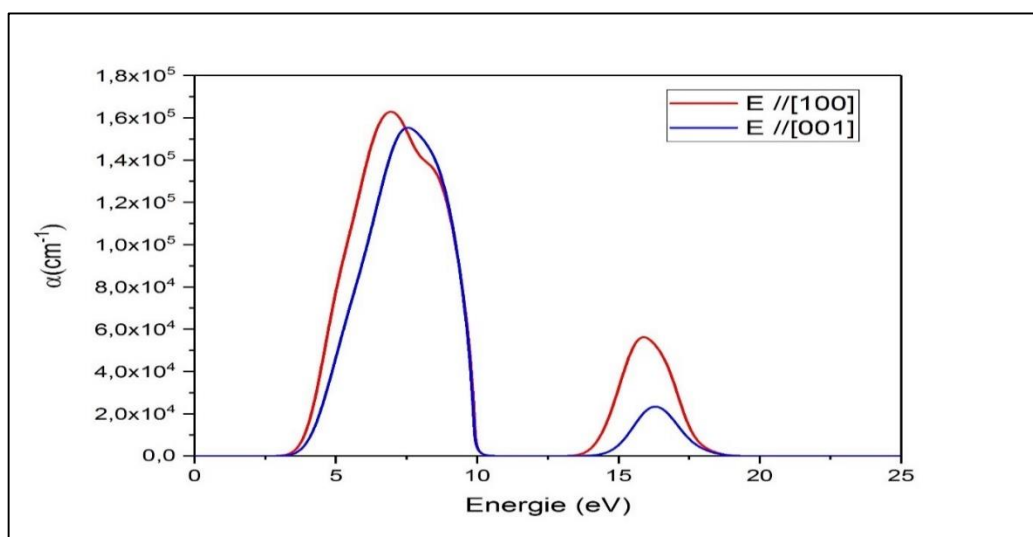


Figure (III. 14) : Le spectre d'absorption de RbScS₂ par B3LYP.

III.3.3.4- La réflectivité $R(\omega)$:

Les spectres de la réflectivité de nos composés KScS₂ et RbScS₂ sont représentés dans les figures (III.15) et (III.16). La réflectivité de ces composés KScS₂ (RbScS₂) a une valeur maximale d'environ 87% (81%) pour une énergie 10.05eV (9.79eV) suivant la direction [100], et de 76% (77%) pour une énergie 9.95eV (9.72eV) suivant la direction [0 01] dans le domaine Ultra-violet. On peut observer que les spectres de la réflectivité et l'absorption des matériaux étudiés sont très faibles dans la gamme d'énergie de 0 à 3.53 eV. En séquence, ces matériaux sont transparents dans les régions infrarouge et visible.

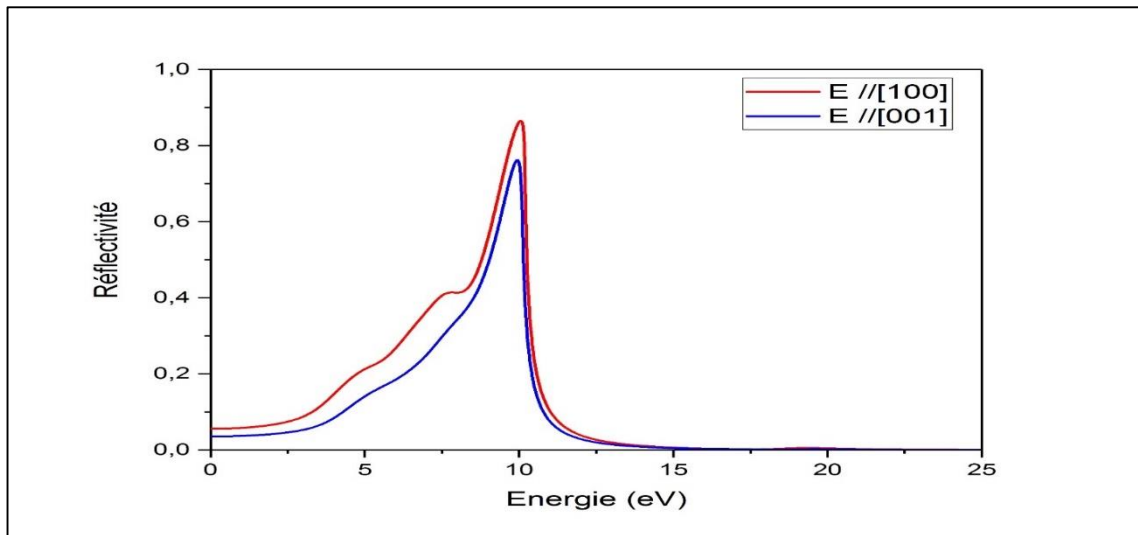


Figure (III. 15) : Spectre de la réflexion $R(\omega)$ de KScS_2 par l'approximation B3LYP

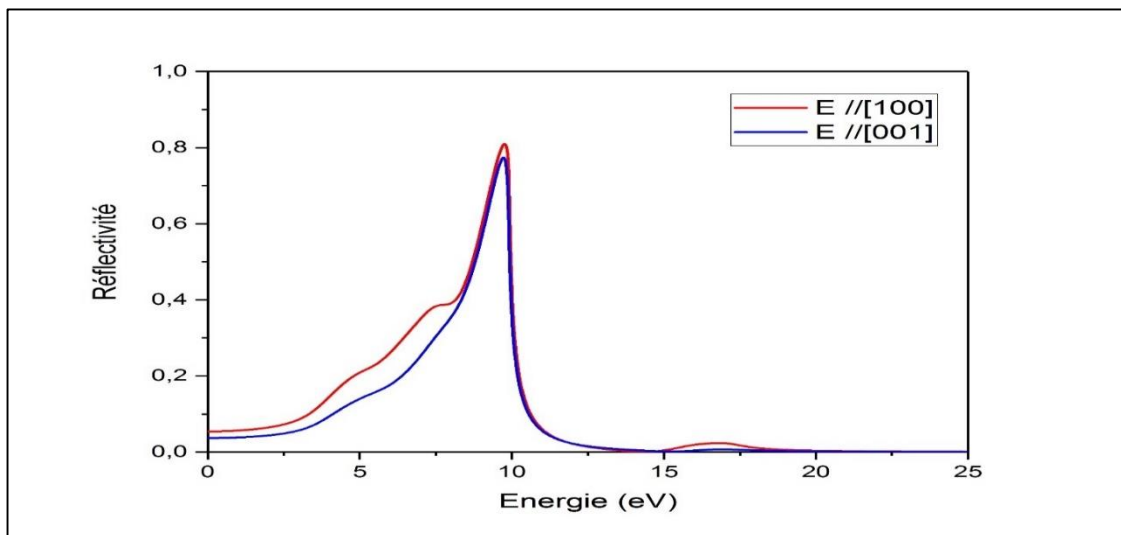


Figure (III. 16) : Spectre de la réflexion $R(\omega)$ de RbScS_2 par l'approximation B3LYP

III.3.4-Les propriétés élastiques :

III.3.4.1- Les constantes élastiques C_{ij} et les conditions de stabilité mécanique :

Les constantes élastiques C_{ij} sont déterminées en appliquant l'approche contrainte-déformation [13] basée sur la loi de Hook, avec les critères de convergences suivants : 10^{-6} eV/atome pour la précision d'énergie totale, 0.0002 eV/Å pour la force ionique de Hellman-Feynman et 10^{-4} Å pour le déplacement ionique maximal.. Les constantes élastiques évaluées C_{ij} pour les structures cristallines optimisées des matériaux KScS_2 et RbScS_2 calculées à 0 GPa, utilisant les fonctionnelles GGA-PBE et LDA sont représentées dans tableau (III.4). Il n'y a pas de données expérimentales ou théoriques dans la littérature pour faire une comparaison avec nos résultats obtenus.

Tous les C_{ij} sont positives et satisfont simultanément aux critères de stabilité mécanique d'un cristal rhomboédrique[14] :

$$C_{11} > |C_{12}| ; C_{44} > 0; C_{13}^2 < \frac{1}{2}C_{33}(C_{11} + C_{12}); C_{14}^2 < \frac{1}{2}C_{44}(C_{11} - C_{12}) = C_{44} + C_{66}$$

Donc, les matériaux étudiés sont tous mécaniquement stables.

A partir de tableau (III.4), on remarque que les constantes élastiques de KScS_2 sont légèrement plus grandes que celles du composé RbScS_2 par la méthode GGA-PBE. Les matériaux KScS_2 et RbScS_2 sont caractérisés par une grande valeur de C_{11} et C_{33} , respectivement. Ces dernières C_{11} et C_{33} reflètent la résistance des cristaux à la compression linéaire selon les directions [100] et [001] respectivement, où la plus grande valeur indique la résistance élevée à la contrainte uniaxiale. Pour le KScS_2 , la valeur de C_{11} est supérieure à C_{33} indiquant que la résistance à la compression le long de la direction [100] est plus grande que celle le long du [001]. Mais pour le composé RbScS_2 , la direction [001] est plus compressible que celle [100] ($C_{33} > C_{11}$). Les constantes élastiques C_{44} et C_{66} mesurent la résistance aux distorsions de cisaillement le long du plan (100) et selon la direction [110]. Comme C_{66} supérieur à C_{44} , les matériaux KScS_2 et RbScS_2 sont plus résistants à la distorsion sur le plan (100) et la direction [110]. La valeur C_{44} est inférieure à C_{11} d'environ 30% à 40% pour les deux composés, indiquant la résistance à la déformation le long du plan (100) est faible par rapport leur résistance à la déformation par compression unidirectionnelle. Les valeurs des constants élastiques obtenues en utilisant LDA sont relativement supérieures à celles obtenues par les calculs GGA(PBE) pour les deux matériaux. Ceci s'explique que les valeurs des paramètres du réseau calculé par GGA sont relativement supérieures à celles calculées par LDA, les constants élastiques étant inversement proportionnelles aux paramètres de maille.

Tableau III. 4: Les valeurs des C_{ij} en (GPa) du KScS_2 et RbScS_2 avec les approximations LDA et GGA-PBE

		C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{66}
KScS₂	GGA-PBE	96.55635	88.23595	29.44825	27.02635	25.864	9.84905	34.765
	LDA	106.28705	97.90825	37.36505	30.51125	32.78525	14.0069	37.88790
RbScS₂	GGA-PBE	89.35595	91.11915	28.5735	25.3283	24.89185	9.58875	32.01383
	LDA	98.56255	107.7675	38.55345	29.14165	33.8913	14.1719	34.71045

III.3.4.2-Les modules d'élasticité macroscopiques et l'anisotropie élastique :

Les modules élastiques polycristallins des matériaux considérés comme le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module de Young E , le coefficient de Poisson ν et le facteur d'anisotropie A^U ont été calculés à partir des constantes élastiques monocristallines C_{ij} en utilisant l'approximation Hill [15] (voir chapitre I). Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (III.5).

Tableau III. 5 : Modules d'élasticités calculés par GGA-PBE et LDA en (GPa) pour $KScS_2$ et $RbScS_2$

		B_{Hill}	G_{Hill}	E_{Hill}	ν_{Hill}	B/G	A^U
KScS₂	GGA-PBE	48.71111	30.89839	76.51653	0.23820	1.576	0.45550
	LDA	55.82899	34.72494	86.28535	0.24241	1.608	0.64182
RbScS₂	GGA-PBE	46.67179	29.47744	73.05256	0.23913	1.583	0.47479
	LDA	55.31149	33.9537	84.55861	0.24520	1.630	0.7217

Le tableau (III.5) montre que :

- Les modules élastiques isotropes B_H , G_H , et E croissent quand on passe de GGA-PBE vers LDA.
- La valeur de module de compression B_H pour le composé $KScS_2$ est supérieure à celle du composé $RbScS_2$. Donc, le composé $KScS_2$ est moins compressible que le composé $RbScS_2$.
- Le module de cisaillement G_H représente la résistance à la déformation plastique qui est liée à la flexibilité des liaisons est diminué en fonction de l'ionocité.
- La résistance en cisaillement représenté par G_H décroît toujours dans le sens de l'augmentation du volume du système étudié. Ce comportement est vérifié dans le cas des deux composés étudiés.
- Le module de compressibilité B_H et le module de cisaillement G_H de $KScS_2$ sont légèrement plus grands que ceux du composé $RbScS_2$, indiquant que $KScS_2$ a plus de résistance au changement de volume sous pression appliquée, et pour une déformation réversible sous contrainte de cisaillement. Nos résultats indiquent que le composé $KScS_2$ est plus résistant à une contrainte de compression hydrostatique qu'au cisaillement ($B_H > G_H$).
- Le module de Young E exprime la rigidité d'un matériau. Nos calculs indiquent que le composé $KScS_2$ est plus rigide que le composé $RbScS_2$.

- Le coefficient de Poisson ν , mesure la stabilité du cristal contre le cisaillement, prend formellement des valeurs entre -1 et 0.5, qui correspondent, respectivement, à la limite inférieure où le matériau ne change pas sa forme et à la limite supérieure quand le volume ne change pas. Pour des systèmes avec une interaction inter atomique, la valeur de ν est habituellement près de 0.25[16].
- Pour les matériaux covalents ν est petit ($\nu = 0.1$), tandis que pour les matériaux métalliques $\nu = 0.33$ [17]. Les valeurs de ν calculés pour les deux approximations autour de 0.24. Ceci montre que les deux composés sont des matériaux ionique.
- Le coefficient de Poisson est supérieur à 0.25 pour les matériaux ductiles et il est inférieur à 0.25 pour les matériaux fragiles. Le coefficient de Poisson ν calculé est d'environ de 0.24 pour nos matériaux. Donc, nous pouvons classer ces matériaux comme fragiles.
- Le module de Young E montre que KScS_2 et RbScS_2 ne sont pas des matériaux ductiles.
- Le rapport de Pugh [18] est utilisé pour prédire le comportement fragile ($B/G < 1.75$) ou ductile ($B/G > 1.75$) d'un matériau cristallin. La valeur B/G est inférieure à 1.75 pour les deux matériaux étudiés avec les deux approximations. Ce qui confirme que ces composés sont des matériaux fragiles.
- L'anisotropie élastique est l'une des propriétés les plus importantes des matériaux qui reflète le caractère de liaison interatomique dans les différentes directions cristallographiques[11].

L'étude de l'anisotropie élastique permet d'explorer les microfissures et d'évaluer la durabilité mécanique du matériau ainsi que d'aider à améliorer les propriétés mécaniques des solides [19, 20]. L'indice d'anisotropie universelle A^U est égale à 0 pour un cristal complètement isotrope, tandis qu'une valeur non nulle indique un certain degré d'anisotropie. Les valeurs de l'indice d'anisotropie universelle A^U obtenus à 0 GPa pour KScS_2 et RbScS_2 sont données dans le Tableau (III.5). Nos résultats montrent que nos matériaux ont un degré d'anisotropie élastique.

III.3.4.5- La température de Debye θ_D :

La température de Debye θ_D est l'un des paramètres les plus importants des propriétés thermodynamique, qui donne des informations importantes correspondant à la force de liaison chimique à la conductivité thermique et à la dureté des matériaux[11]. Elle peut être calculée à partir des constantes élastiques (voir chapitre I). Les résultats de la température de Debye sont calculés par deux approximations (LDA et GGA-PBE) et sont dans le tableau (III.6).

Tableau III. 6: Température de Debye θ_D calculée par GGA-PBE et LDA.

Matériaux		θ_D (K)
KScS₂	GGA-PBE	392.56631
	LDA	410.56876
RbScS₂	GGA-PBE	337.44695
	LDA	356.88749

D'après le tableau (III.6), on observe que les valeurs de la température de Debye obtenues par LDA sont plus grandes que les valeurs obtenues par GGA-PBE. Et les résultats de la température de Debye de composé KScS₂ sont plus grands que le composés RbScS₂, ils indiquent que :

- La conductivité thermique du matériau KScS₂ est meilleure que le RbScS₂.
- Les liaisons chimiques du composé KScS₂ sont plus fortes que le composé RbScS₂.
- Le matériau KScS₂ est plus dur que le matériau RbScS₂.
- La température de fusion du matériau RbScS₂ est basse.

Références bibliographiques III :

1. Havlák.L, Jarý, V, Nikl, M, Boháček, P, Bárta, J.. Acta Mater. 59,(2011) 6219–6227.
2. Jarý.V, Havlák.L, Bárta.J, Mihóková.E, Buryi.M, Nikl.M. J. Lumin., 170, (2016) 718–735.
3. V, J., Havlák.L, Bárta.J, Mihóková.E, Průša.P, Nikl.M. J. Lumin,147, (2014) 196–201.
4. Perdew.J.P, Burke.K, Ernzerhof.M, Phys. Rev. Lett. 77 (18), (1996) 3865.
5. Jones, R.O., O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. 61 (1989) 689.
6. Monkhorst.H.J, Pack.J.D, Phys.Rev. B 13 (12) (1976) 5188.
7. VESTA-EXAMPLES.ZIP.
8. Fischer.T.H, Almlof.J, J. Phys. Chem. 96 (24), (1992) 9768–9774.
9. Havlak.L, Fabry.J, Henriquesa.M and Dusek.M, Acta Cryst. C71, (2015) 623–630.
10. Shi.J, Tiago F. T. Cerqueira, Cui.W, Nogueira.F, Botti.S and Marques.L, Scientific Reports, 7, (2017) 43179.
11. Allal.A, Halit.M, Saib.S, Azzouz.L, Maabed.S, Bouchenafa.M , Ahuja.R, Materials Science in Semiconductor Processing 113 (2020) 105048.
12. Rahman, M.A., Int. J. Mod. Phys.B30 (2016) 1650199.
13. V.Milman, M.Warren; J.Phys.Condens. Matter 13(2) (2001) 241.
14. F.Mouhat, F.X. Coudret, Phys. Rev. B 90 (22) (2014) 224104.
15. Hill.R, Proceedings of the Physical Society. Section A. 65,(1952) 349-354.
16. Mattesini.M, Phy. Rev.B79 (2009) 125122.
17. J.Haines, et al, Annu. Rev. Mater. Res. 31 (2001)1.
18. Sanchez-Portal.D, Artacho.E and Soler.J.L, Solid State Comm. 95, (1995) 685.
19. V.Tvergaard, J.W.Hutchinson, J. Am. Ceram. Soc. 71(3) (1988) 157-166.
20. P. Lloveras, et al, Phys. Rev. Lett. 100(16) (2008) 165707.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques des composés de sulfures de terres rares ternaires KScS_2 et RbScS_2 qui sont de structure rhomboédrique. Cette étude théorique a été effectuée à travers de calcul ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant la méthode des ondes planes pour résoudre les équations de Kohn-Sham d'une manière Self-consistent, et le pseudo potentiel à norme conservé, implémentés dans le code CASTEP. Les trois approximations utilisées sont : GGA-PBE, LDA et le fonctionnel hybride B3LYP, pour le potentiel d'échange et de corrélation.

Après avoir fait le test de convergence des composés AScS_2 ($A=\text{K}$ et Rb) par l'utilisation de l'approximation GGA-PBE, nous sommes passés à la détermination des propriétés physiques de ces composés. Les principales conclusions de notre travail sont présentées comme suit :

- Pour les propriétés structurales en utilisant les deux approximations LDA et GGA-PBE, les paramètres de maille (a et c) sont en excellent accord avec les résultats expérimentaux disponibles.
- Pour les propriétés électroniques, nous avons utilisé le fonctionnel hybride B3LYP pour calculer la structure des bandes d'énergie électronique et les densités d'états électroniques totale et partielle. La structure de bandes a montré que les deux composés étudiés sont des semi-conducteurs à gap indirecte ($F-\Gamma$). La dispersion de la structure des bandes électroniques est identique pour les deux composés. Les valeurs de gap obtenues par les approximations LDA, GGA-PBE et B3LYP ne sont pas accord avec les résultats théoriques et aucune donnée expérimentale disponible dans la littérature pour comparer avec nos résultats actuels
- Nous avons ensuite calculés leurs propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption et la réflectivité dans les deux directions $[100]$ et $[001]$ dans une large gamme spectrale entre 0 à 25 eV, en utilisant l'approximation B3LYP. Nos résultats montrent que les composés AScS_2 ($A= \text{K}$ et Rb) sont caractérisés par un grand coefficient d'absorption dans le domaine d'ultra-violet.
- Les propriétés élastiques pour les deux composés KScS_2 et RbScS_2 sont étudiés en utilisant des deux approximations LDA et GGA-PBE. Les constantes élastiques confirment que ces composés sont stables selon les critères de Born. Les valeurs des modules de compression B et de cisaillement G indiquent que le RbScS_2 est plus compressible par rapport le KScS_2 . Les calculs de coefficient de Poisson, le module de Young E et le rapport de Pugh (B/G)

montrent que les deux composés sont des matériaux fragiles. L'indice d'anisotropie calculé indique que les deux matériaux étudiés ont un degré d'anisotropie élastique.

L'étude sur deux composés est considérée comme une étude récente en raison de l'absence de certaines données expérimentales et théoriques surtout sur les propriétés optiques et élastiques. Donc, nos résultats peuvent être considérés comme un guide pour les prochaines études.

المخلص

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخواص البنيوية، الالكترونية، الضوئية والمرونية للمركبين KScS_2 و RbScS_2 . تم حساب هذه الخواص في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) إضافة الي اشباه الكمونات (PP) والأمواج المستوية (PW) المدرجين في برنامج CASTEP، باستعمال تقريب الكثافة المحلية (LDA)، تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE) و B3LYP. النتائج المتحصل عليها في الخصائص البنيوية على توافق كبير مع النتائج التجريبية المتاحة. تظهر النتائج أن كلا المركبين أشباه موصلات ذات فجوات طاقة غير مباشرة. تكشف قيم ثوابت المرونة المحسوبة أن كلا المركبين مستقرين ميكانيكيا ويمكن تصنيفهما كمواد هشة.

كلمات مفتاحية: نظرية دالية الكثافة، أشباه الكمونات، KScS_2 , RbScS_2 ، الخواص البنيوية، الالكترونية، الضوئية، المرونية.

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier théoriquement des propriétés physiques des sulfures ternaires KScS_2 et RbScS_2 telles que les propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques. Le calcul de ces propriétés a été effectué dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), en plus des pseudo-potentiels (PP) et les ondes planes (PW) implémentés dans le code CASTEP. En utilisant l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) et B3LYP. Les résultats obtenus pour les propriétés structurales sont en grand accord avec les résultats expérimentaux disponibles. Cette étude montre, aussi, que ces composés sont des semi-conducteurs à gap indirect et qu'ils sont des composés réactifs dans le domaine d'ultra-violet. Les valeurs des constantes élastiques révèlent que les deux composés sont stables mécaniquement et peut être classés comme des matériaux fragiles.

Mots clés : DFT, pseudo-potentiels, KScS_2 , RbScS_2 , les propriétés structurales, électroniques, optiques, élastiques.

Abstract :

The aim of this work is to theoretically study the physical properties of the ternary sulfides KScS_2 and RbScS_2 , namely: structural, electronic, optical and elastic properties. These properties were calculated in the framework of density functional theory (DFT) in addition to the pseudopotential (PP) and plane waves (PW) implemented in CASTEP program, using local density approximation (LDA), generalized gradient approximation (GGA-PBE) and B3LYP. the results obtained on structural properties are in great agreement with the available experimental results. This study shows that these two compounds are semiconductors with indirect band gap. It also showed that these compounds are photoactive in the field of ultraviolet rays. The values of elastic constants reveal that both compounds are mechanically stable and can be classified as brittle materials.

Key words : DFT, pseudopotential, KScS_2 , RbScS_2 , structural, electronic, optical, elastic properties.