

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Amar Thelidji- Laghouat



FACULTE : DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT: D'ELECTRONIQUE

MEMOIRE DE MASTER

Réalisé par : BEN SAIDANE Mohamed

HAOUHAT Ali

DOMAINE : Science et technologie

FILIERE : ELECTRONIQUE

OPTION : Instrumentation

Thème

DFT investigation de nouvelles familles de
clathrates de silicium multifonctionnels :
Applications optoélectroniques et
thermoélectriques

Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
GUEFFAF Hamza	MCA	Encadrant
SEGHIER Tahar	Pr	Président
BIRANE Mouhoube	MCA	Examineur

Promotion : 2021/2022

Résumé :

Ce manuscrit présente une étude modélisatrice qui se concentre sur le développement de calculs ab-initio des propriétés électroniques, structurales, mécaniques et optiques des clathrates, qui sont des prometteurs dans une variété de domaines tels que la catalyse. Le calcul a été mené dans le cadre général de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), le formalisme du pseudo potentiel et des ondes planes (PW-PP). L'énergie d'échange et de corrélation est évaluée dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE). Nos résultats sont documentés et comparés avec les données théoriques et expérimentales et ils sont en très bon accord avec celle de l'expérimental.

Abstract

This manuscript presents a modeling study that focuses on the development of ab-initio calculations of the electronic, structural, mechanical and optical properties of clathrates, which are promising in a variety of fields such as catalysis. The calculation was conducted within the general framework of the functional theory of density (DFT), the formalism of pseudo potential and plane waves (PW-PP). The exchange and correlation energy is evaluated as part of the generalized gradient approximation (GGA-PBE). Our results are documented and compared with theoretical and experimental data and they are in very good agreement with that of the experimental.

ملخص:

تقدم هذه دراسة نموذج، تقوم على الحساب ab -initio للخصائص الإلكترونية الميكانيكية والضوئية للمواد ذات الاغلاق والتي تعد مرشح واعد في العديد من المجالات تم اجراء الحساب في الإطار العام لنظرية الكثافة الوظيفية (DFT) لأول مرة في هذه الأطروحة ، تم توثيق نتائجنا ومقارنتها بالبيانات النظرية والتجريبية ، وهي في توافق جيد جداً مع البيانات التجريبية.

Dédicaces

Avec mes sentiments les plus profonds je dédie ce travail

À mes très chers parents Djalloul et fatiha

Quoi que je dise, quoi que je fasse, quoi que j'écrive, je ne peux vous exprimer ma gratitude, mon amour et mon affection. Sans votre aide, je n'aurais pas atteint le niveau que j'ai atteint aujourd'hui. Ravi de vous voir heureux et fier aujourd'hui.

À mes sœurs Zahra et Fatima

Et

à mon cher frère Mohammad Al-Taher

Que dieu vous bénisse et vous accorde une vie pleine de santé, de succès et de bonheur. La vie ne peut pas nous séparer.

À tous les amis

Ben Saidane Mohamed

Dédicaces

Avec mes sentiments les plus profonds je dédie ce travail

À mes très chers parents Mohamed et Amina

Quoi que je dise, quoi que je fasse, quoi que j'écrive, je ne peux vous exprimer ma gratitude, mon amour et mon affection. Sans votre aide, je n'aurais pas atteint le niveau que j'ai atteint aujourd'hui. Ravi de vous voir heureux et fier aujourd'hui.

À Mon chère frère Taha Mokhtar

Et

Mes chères soeurs Bassma et Nadia

Et aussi pour quelqu'un proche de mon cœur Brahim.L

Que Dieu vous bénisse et vous accorde une vie pleine de santé, de succès et de bonheur. La vie ne peut pas nous séparer, si Dieu le veut

À tous les amis

Haouhat Ali

Remerciements

*Tout d'abord, je remercie **ALLAH** tout puissant de m'avoir donné la force et le courage pour réaliser ce travail.*

*Ainsi, Je tiens également à exprimer nos vifs remerciements les plus sincères à mon encadrant **Dr. Gueffaf Hamza**, Pour avoir d'abord proposé ce thème, pour son encouragement, son attention, sa patience et surtout ses orientation très avisées qui nous a aidé à poursuivre cette étude jusqu'à la dernière minute.*

Je suis vivement reconnaissante à l'ensemble des membres du jury, pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

*J'associe à ces remerciements l'ensemble de personnel de laboratoire de recherche d'études et développement des matériaux semiconducteur et diélectrique **LEDMaSD**, pour l'aide matériel et moyen qu'ils ont mis à notre disposition, pour mener à bien ce travail de recherche.*

Nous remercions chaleureusement notre famille plus particulièrement nos parents, mes soeurs et mes frères qui m'ont toujours aidé et encouragé.

Enfin nous remercions toutes personnes qui ont de près ou de loin contribué à ce résultat.

Nomenclature

Ψ : La fonction d'onde multiparticules.

E : représente l'énergie totale du système.

T_N : l'énergie cinétique nucléaire.

T_e : l'énergie cinétique électronique.

DFT : la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory).

R_i : rayon ionique.

\hat{H} : opérateur Hamiltonien.

U_{NN} : l'interaction coulombienne répulsive inter-noyaux.

U_{ee} : l'interaction Coulombienne répulsive inter-électrons.

U_{Ne} : l'énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux.

m : la masse d'un électron.

M : la masse du noyau.

Z : la charge du noyau.

LDA : l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation).

LSDA : Approximation de la densité de spin locale (Local Spin Density Approximation).

GGA : Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation).

VBM : le maximum de la bande de valence.

CBM : le minimum de la bande de conduction.

DOS : La densité d'état électronique (Density of states).

PDOS : La densité d'état électronique partielle (Partial density of states)

PW : Onde plane (Plane Wave).

PP : le formalisme du pseudo potentiel (Pseudo-potential).

E_c : l'énergie de coupure.

V_{XC} : Energie d'échange-corrélation (Exchange-Correlation energy).

E_g : l'énergie de gap.

E_F : le niveau de fermi.

TDOS : La densité d'état électronique total (total density of states).

C_{ij} : Le module d'élasticité.

ε₁ : La partie réelle de la Fonction diélectrique.

ε₂ : La partie imaginaire de la Fonction diélectrique.

I (ω) : coefficient d'absorption.

L (ω) : le spectre de perte d'énergie.

n (ω) : indice de réfraction.

R (ω) : la réflectivité.

G Module de cisaillement (Shear modulus).

E Module de Young (Young Modulus).

η Coefficient de Poisson (Poisson coefficient).

C_{ijkl} Tenseur des constantes élastiques.

S_{ijkl} Tenseur des constantes de déformabilités.

TABLE DES MATIERES

Introduction Générale	1
Chapitre I Généralité sur les clathrates	
I.1. Introduction.....	4
I.2. Propriétés électroniques du Silicium	4
I.3. Propriétés thermoélectriques des clathrates du silicium :	5
I.4. Les type de clathrate	6
I.4.1 Clathrate type I.....	6
I.4.2 Clathrate type II	7
I.4.3 Clathrate type III.....	8
I.4.4 Clathrate type IV	9
I.4.5 Clathrate type V.....	10
I.4.6 Clathrate type VI.....	11
I.4.7 Clathrate type VII.....	11
I.4.8 Clathrate type VIII.....	13
I.5 Conclusion	14
References	16
Chapitre II Le cadre théorique	
II.1 Introduction	17
II.2 Equation de Schrödinger.....	17
II.3 Approximation de Born-Oppenheimer.....	19
II.4 L'approximation de Hartree et Hartree-Fock.....	19
II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	21
a. Théorème de Hohenberg-Kohn	21
b. L'approche de Kohn-Sham	23
II.6 Implémentation de la DFT	24
II.6.1 Théorème de Bloch et bases d'ondes planes :.....	25
a. Théorème de Bloch	25
b. La méthode des pseudos potentiels	27
c. Méthode ondes planes : l'énergie de coupure	28
II.7 Propriétés des matériaux.....	29
II.7 .1 Propriétés élastique	29
a. Élasticité cristalline.....	30
II.7 .2 Propriétés optiques.....	32
a. La fonction diélectrique.....	32

TABLE DES MATIERES

b. L'indice de réfraction $n(\omega)$ le coefficient d'absorption ω :	33
II.8 Conclusion.....	35
References	36
Chapitre III Résultats et discussion	
III.1 Introduction	38
III.2 Détaille de calcul	38
III.2.1 étude de convergence	39
III.3 Propriétés structurales.....	39
III.4 Propriétés électroniques.....	40
III.4.1 Structure de bande électronique	40
III.4.2 Densité d'état électronique (DOS) :	42
III.5 Propriétés élastique.....	43
III.5.1 critères de stabilité mécanique des $\text{Sr}_8\text{Si}_{46}$	45
a. Critères de stabilité mécanique pour le $\text{Sr}_8\text{Si}_{46}$	45
III.6 Propriétés optiques	47
III.6.1 Fonction diélectrique	48
III.6.2 L'indice de réfraction $n(\omega)$ le coefficient d'absorption $I(\omega)$	50
III.7 Conclusion	51
References	52

Liste des figures

- Figure I. 1 :** Structures de bandes des allotropes du Si . 5
- Figure I. 2:** Une structure cristalline idéalisée de clathrate de type I. Les atomes métalliques M sont représentés en bleu tandis que les atomes du réseau Tt sont marqués en vert . 7
- Figure I. 3:** Structure cristalline du clathrate de type II . 8
- Figure I. 4 :** Le cadre en forme de cage du clathrate III . 9
- Figure I.5:** Projection vers le bas [001] d'un hypothétique hydrate hexagonal de type V. 11
- Figure I. 6:** Structures cristallines du clathrate de type VII BaNi₂P₄ (en haut) et ses l'analogue torsadé SrNi₂P₄ (en bas) dans une reptation polyédrique. Les liaisons P – P sont représentées par des lignes orange. 12
- Figure I. 7 :** Modèles XRD du Sr₈Al_xGa_{16-x} Si₃₀ échantillons frittés le clathrate de type VIII, le clathrate de type I, et Sr (Al, Ga)₄ pour comparaison . 13
- Figure II. 1 :** Représentation schématique du remplacement d'une fonction d'onde tous électrons [$\varphi(r)$] et du potentiel de cœur [$V(r)$] par une pseudo-fonction d'onde [$\varphi^{ps}(r)$] et un pseudo-potentiel [$V_p(r)$], respectivement. 27
- Figure III .1 :** Structure de bande du Sr₈Si₄₆. 41

Figure III. 2 .Densité d'état électronique total et partiel du $\text{Sr}_8\text{Si}_{46}$. 43

Figure III. 3. Les parties réelles $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la
Fonction diélectrique de $\text{Sr}_8\text{Si}_{46}$. 49

Figure III. 4. Les propriétés optiques calculé : coefficient
d'absorption $I(\omega)$, le spectre de perte d'énergie $L(\omega)$, et la réflectivité
 $R(\omega)$ du $\text{Sr}_8\text{Si}_{46}$. 50

Liste des tableaux

Tableau I. 1 : Positions de l'oxygène et des molécules invitées pour Hydrate de type II .	10
Tableau III. 1 : Electrons de valences des atomes Sr , Si .	39
Tableau III. 2. Les paramètres de maille de $\text{Sr}_8\text{Si}_{46}$.	39
Tableau III. 3. Les positions atomiques de $\text{Sr}_8\text{Si}_{46}$.	40
Tableau III. 4. Les propriétés élastique de $\text{Sr}_8\text{Si}_{46}$ en GPa.	44
Tableau III. 5. Les constantes élastiques en fonction de la symétrie de cristal.	45
Tableau III. 6. Module de compressibilité, module de cisaillement, module de Young et coefficient de poisson de $\text{Sr}_8\text{Si}_{46}$.	47
Tableau III .7. La grille du point k pour le calcul des paramètres optiques de $\text{Sr}_8 \text{Si}_{46}$.	48



Introduction Générale

Introduction Générale

Il est possible de synthétiser des matériaux naturels de haute qualité dont les structures atomiques et chimiques peuvent être contrôlées avec précision. Certains de ces matériaux n'existent pas dans la nature et doivent être synthétisés en laboratoire en structurant la matière à l'échelle du nanomètre.

En savoir plus sur les origines microscopiques des propriétés physiques des matériaux et interpréter les expériences auxquelles ils sont soumis, des calculs numériques et des simulations sont nécessaires, parce qu'elles décrivent les interactions d'un grand nombre d'électrons et de noyaux [1]. Les équations qui décrivent le comportement physique de ces matériaux ne peuvent être résolues que par des calculateurs et, dans certains cas, des super calculateurs. Dans un processus informatique, la structure cristalline peut être modifiée, pour changer l'emplacement d'un atome ou le supprimer, pour modifier la pression appliquée, afin de produire des déformations aléatoires [2, 3]

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en physique de la matière est aujourd'hui largement utilisée dans les calculs ab-initio [4, 5]. Il regorge d'informations sur les origines microscopiques des propriétés des matériaux. DFT, en fait, fournit une alternative mécanique quantique à la méthode Hartree-Fock. L'intérêt principal de ce formalisme est qu'il permet la simulation de systèmes relativement grands [6]. Par rapport à la méthode Hartree-Fock, qui, en particulier dans le cas des oxydes de métaux de transition, utilise une grande tension numérique pour tenir compte des corrélations électroniques, cette méthode a une excellente précision. La DFT est sensible aux liens électroniques directs, ceci est très nécessaire pour le traitement des oxydes mené dans cette étude. Il a contribué à résoudre des problèmes et cette théorie a été appliquée à l'étude des matériaux de type clathrates. L'absence de critères de recherche pour cette méthode permet également d'étudier les propriétés des matériaux avec une grande précision dans toutes les conditions.

Il y a de nombreuses années, les matériaux clathrates de silicium suscitent l'intérêt de la communauté scientifique. En effet, du fait de la grande variété de structures chimiques qu'elles présentent, les structures de la famille des clathrates de silicium présentent une large gamme de propriétés physiques et chimiques. Selon la nature des cations présents au sein de la structure, ils s'écartent de la symétrie cubique idéale en déformant le réseau.

En raison de la demande croissante pour ces composés, de leur utilisation intensive dans la technologie actuelle et des applications potentielles dans les futurs dispositifs de haute technologie, l'étude des propriétés structurelles, électroniques et optiques des clathrates de silicium est largement utilisée.

L'objectif de ce modeste travail est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structural, électroniques, optiques et élastiques d'une investigation des nouvelles familles de clathrates de silicium multifonctionnel.

Ce mémoire est structuré de trois chapitres :

- Le premier chapitre consacré à une recherche bibliographique répertoriant de généralité sur les clathrates de silicium.
- Le deuxième chapitre fait l'objet de présent un cadre théorique sur la fonctionnelle de la densité DFT.
- Dans le troisième chapitre, nous montrons nos résultats sur l'étude des différentes propriétés du matériaux étudiier.
- Et enfin on conclura avec une conclusion et des perspectives

References:

- [1] C. Perca, "Structure cristalline et magnétique de perovskites $\text{RBaMn}_2\text{O}_{6-d}$ (où $d= 0$ et 0.5)," Université Paris Sud-Paris XI, 2005.
- [2] A. K. A. B. S. Verma, "Correlation between ionic charge and the lattice constant of cubic perovskite solids," *physica status solidi (b)*, vol. 245, no. 8, pp. 1520-1526, 2008.
- [3] B. C. Youcef, Structures Magnétiques des Pérovskites de type ABC3 Etude du premier principe, Université de Mostaganem, 2018.
- [4] M. E. G. A. M. Lines, Principles and applications of ferroelectrics and related materials, Oxford university press, 2001.
- [5] R. M. Martin, Electronic structure: basic theory and practical methods, Cambridge university press, 2020.
- [6] R. M. G. E. K. Dreizler, Density functional theory: an approach to the quantum many-body problem, Springer Science & Business Media, 2009.



Chapitre I
Généralité sur les clathrates

I.1. Introduction

Les clathrates (du grec klathron qui signifie fermeture, dérivé de « kleio », « je confine, j'enferme ») sont des matériaux dont la structure cristallographique peut être considérée comme un ensemble de cages nanostructurées [1, 2] liées par des liaisons covalentes assez rigides (dans le cas du silicium Si) ou par des liaisons hydrogènes (dans le cas de l'eau), enfermant à l'intérieur de ces cages des atomes ou molécules. Cette architecture spécifique et les interactions engendrées entre les cages hôtes et leurs atomes invités confèrent des propriétés particulières à ces matériaux [3, 4].

Les propriétés de clathrates de silicium durs, stables et éventuellement supraconducteur constituent de riches et vastes domaines de recherches théoriques et appliquées, et expliquent le véritable engouement généré récemment autour de la synthèse de ces matériaux.

Les clathrates de silicium sont des composés à cages d'atomes de silicium capables d'encapsuler des atomes invités [5]. Conséquence de cette complexité : les propriétés de transport électronique sont facilement ajustables en agissant sur les substitutions d'atomes des cages et/ou des atomes dans les cages.

I.2. Propriétés électroniques du Silicium

Le silicium conventionnel a une structure de type diamant (comme le germanium et la forme diamant du carbone) , i.e. qu'il cristallise dans le système cubique à faces centrées, chaque atome établissant des liaisons covalentes avec quatre de ses proches voisins (coordinance tétraédrique) [6].

Plusieurs raisons expliquent le grand intérêt pour le silicium, ce dernier est le deuxième élément le plus abondant, après l'oxygène, dans la croûte terrestre. Aujourd'hui le silicium est essentiel pour l'électronique et permet de couvrir les nombreux domaines des applications électroniques de pointe [7, 8]. En outre, le silicium n'est plus polluant une fois sa mise en fonction réalisée et, par conséquent, serait un produit idéal pour remplacer les matériaux utilisés en photovoltaïque qui sont habituellement à base d'arsenic et de métaux lourds. Il ne les a pas remplacés jusqu'à présent parce que le silicium est un semi-conducteur à gap indirect [9].

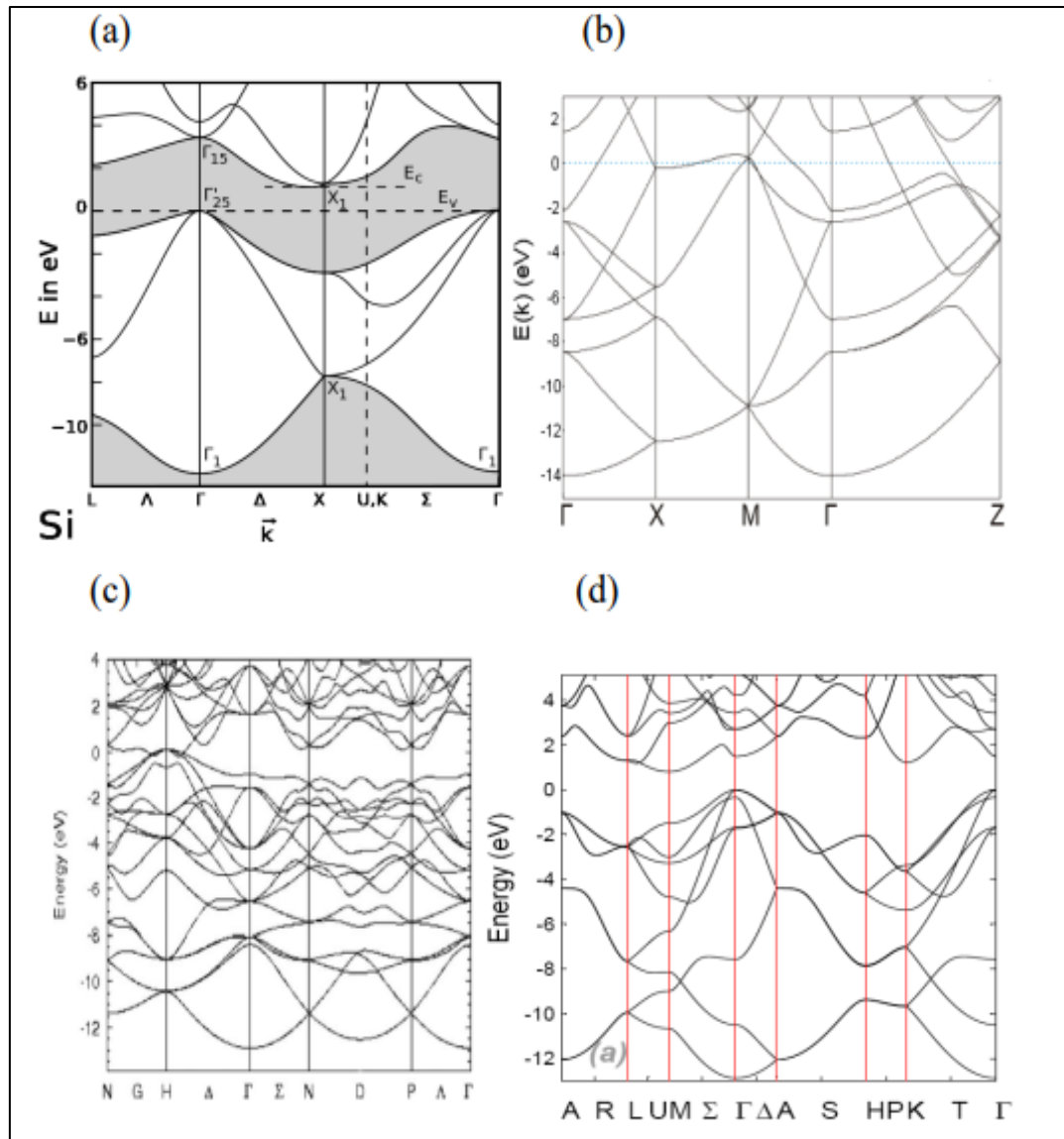


Figure I. 1 : Structures de bandes des allotropes du Si

I.3. Propriétés thermoélectriques des clathrates du silicium :

Les clathrates du silicium sont également connus pour leurs propriétés thermoélectriques qui consistent dans le couplage des phénomènes électriques et thermiques, permettant la conversion directe entre ces deux types d'énergie [10, 11]. Cette conversion se produit à travers deux phénomènes réversibles primaires : l'effet Seebeck et l'effet Peltier.

L'effet Seebeck décrit le potentiel électrique manifeste à travers l'interface de deux conducteurs dissemblables dans un gradient thermique établi. La valeur de ce rapport donne le coefficient de Seebeck, et l'effet Peltier consiste en la libération ou l'absorption de la chaleur au niveau de la jonction de deux conducteurs suite au passage du courant électrique.

Les propriétés de clathrates du groupe 14 sont utilisées pour ces applications étant donné leur couplage unique d'une basse conductivité thermique et d'une haute conductivité électrique. En outre, les clathrates sont non-polluants, il peut déterminer l'avantage d'un matériau pour des applications thermoélectriques par les deux facteurs caractérisant l'efficacité et la puissance [12], le coefficient de seebeck et leur comportement en fonction de la température.

I.4. Les types de clathrates

I.4.1 Clathrate type I

Parmi la famille des composés à large cage, Il fait partie d'un sous-ensemble de structures à large spectre et de grande taille et a propriétés physiques importantes [13, 14], telles que la portabilité élevée et la supraconductivité et avec comme verre et la conductivité thermique [15] convient très bien aux applications thermoélectriques [16].

Les clathrates de type I, à base de Si et Ge, ont été très étudié a été, par exemple, $M_{8-x}Tt_{46}$ ($M = Na, K, Rb, Cs, Ba$; $Tt = Si, Ge$) accorde beaucoup d'attention à baryum bi phasique $Ba_{8-x}Si_{46}$ [17, 18] ,et triphasé dérivés $Ba_8Z_xSi_{46x}$ ($Z = Al, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rh, Pd, Ag, Cd, Pt, Au$) [19, 20]. En revanche, peu de composés ternaires de strontium ont été rapportés, et le di-strontium de silicium correspondant est resté expérimentalement inaccessible jusqu'à présent [21].

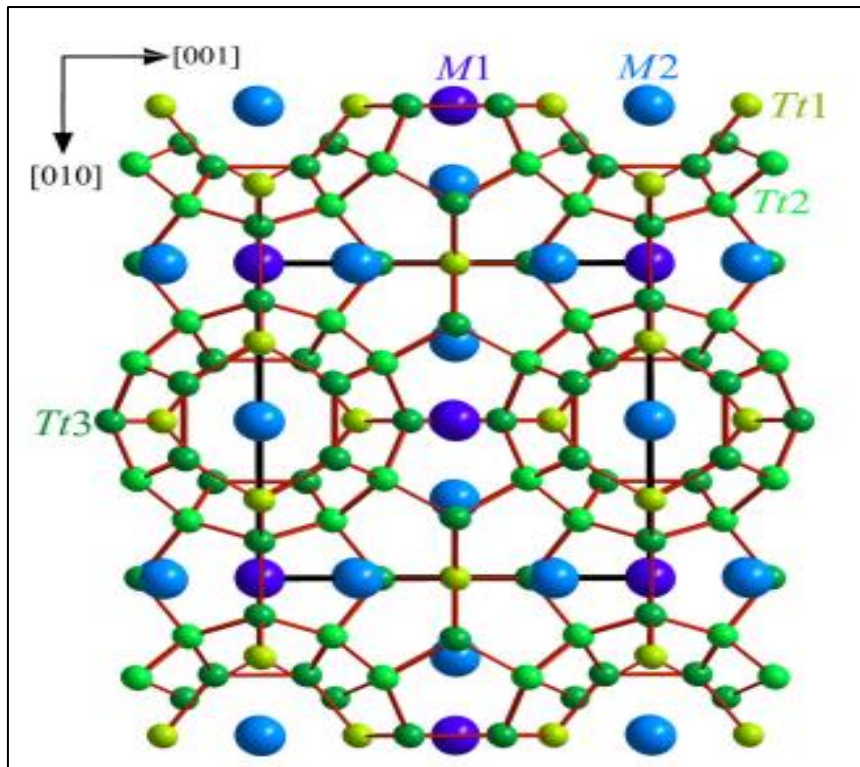


Figure I. 2: Une structure cristalline idéalisée de clathrate de type I. Les atomes métalliques *M* sont représentés en bleu tandis que les atomes du réseau *Tt* sont marqués en vert

L'instabilité du $\text{Sr}_8\text{Si}_{46}$ dans le champ de pression est passée de 0,1 MPa (périmètre) jusqu'à 15 GPa [22, 23], on obtient ce clathrate par des températures et des pressions élevées à 5 GPa et à Températures entre 1273K et 1373 K.

I.4.2 Clathrate type II

La structure cristalline du clathrate de silicium de type II est cubique centrée avec le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ et peut être représentée par la formule générale $\text{X}_8\text{Y}_{16}\text{Si}_{136}$ X et Y sont les atomes enveloppés dans deux volumes différents, huit hexacaïdcaèdres (Si_{28}) et 16 dodécaèdres (Si_{20}), respectivement. Il existe trois sites cristallographiques différents qui composent la trame de silicium, les sites 8a, 32e et 96g. Le cadre peut être considéré comme construit en connectant des polyèdres Si_{20} et Si_{28} avec des surfaces divisées.

La structure du clathrate de type II est formée en préparant d'abord du siliciure de sodium (NaSi) par réaction directe d'éléments de haute pureté dans un boîtier en acier sous atmosphère d'azote à 650°C pendant 24 heures. Ainsi, lors de la décharge de sodium de NaSi dans des ampoules de quartz.

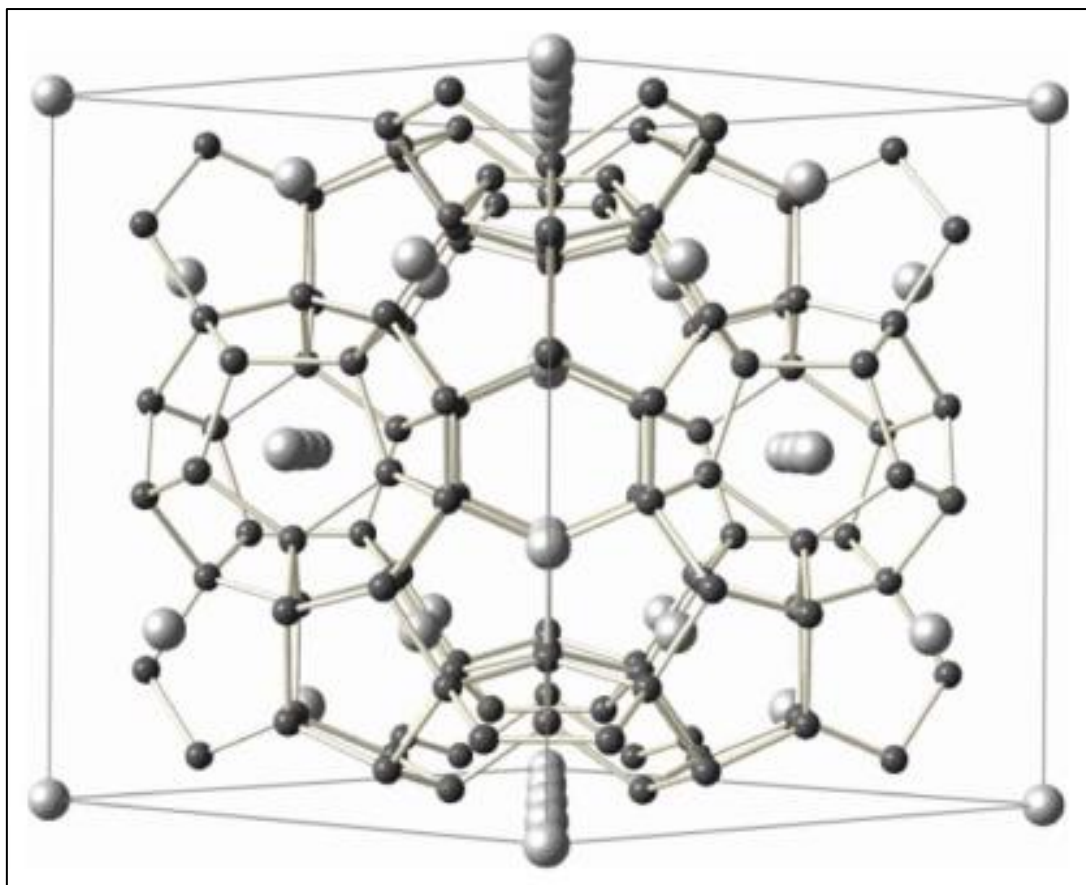


Figure I. 3: Structure cristalline du clathrate de type II

I.4.3 Clathrate type III

Les composés clathrate III sont très cassants, d'aspect gris foncé à noir, non magnétiques et stables à l'air et à l'humidité.

La structure des nouvelles phases de clathrate a été déterminée à partir de trois monocristaux sélectionnés parmi des réactions chargées de compositions différentes. La raison est de déterminer la formule exacte du clathrate, la structure du clathrate III est un cadre tridimensionnel en forme de cage de quatre atomes d'étain lié .

Il y a trois cages différentes dans cet ensemble : 20 atomes et 12 pentagones, 24 atomes, 12 pentagones et 2 hexagones, et 26 atomes et 12 pentagones et 3 hexagones. toutes condensées par partage de visage. Une charpente d'étain idéale, c'est-à-dire sans lacunes, se compose de 172 atomes par cellule répartis sur 17 sites cristallins et a des densités plus faibles que les clathrates I et II. La formule idéale pour le composé serait donc $A_{30}Sn_{172}$. Cependant, il existe quelques défauts dans la charpente, principalement des paires d'atomes d'étain manquantes, ce qui semble être une condition nécessaire à la formation de cette structure de clathrate. De plus,

ces défauts conduisent à une configuration correspondant à un composé ferromagnétique équilibré électroniquement la phase Zintl.

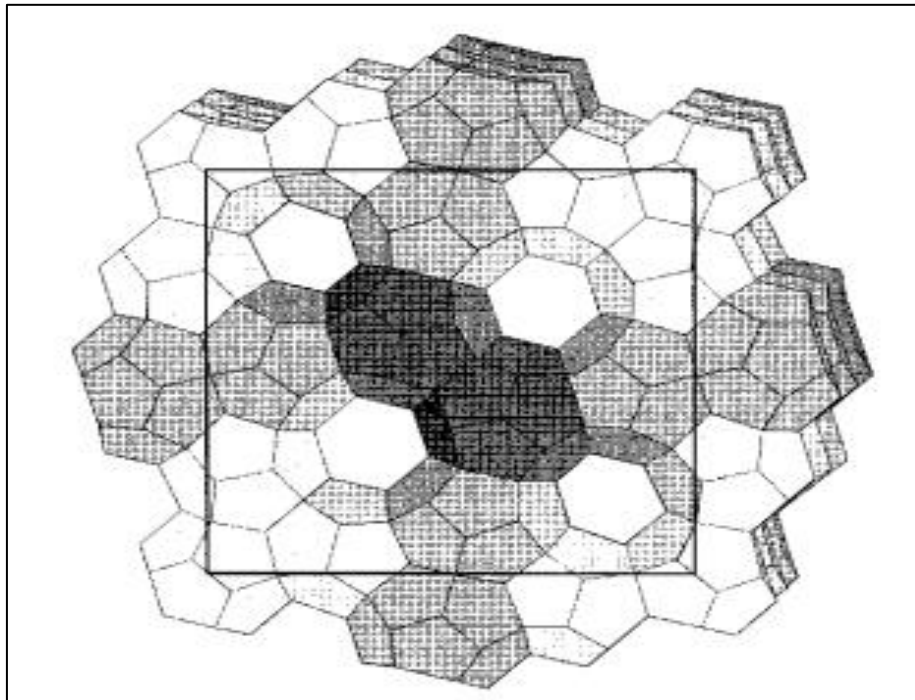


Figure I. 4 : Le cadre en forme de cage du clathrate III

I.4.4 Clathrate type IV

Les clathrates de type IV ont suscité beaucoup d'intérêt en tant que cristaux d'électrons de verre. Où les atomes des éléments du quatrième groupe (Si, Ge, Sn) sont étroitement liés par des liaisons covalentes et un réseau électronique est formé.

On s'attend à ce que le réseau fournisse une mobilité élevée pour des porteurs tels que des cristaux à structure de diamant. En plus de la propriété électronique, la structure en cage du clathrate provoque une conduction thermique semblable au verre, c'est-à-dire un atome fermé.

Les clathrates inorganiques constitués d'éléments du groupe IV ont de grandes structures cristallines en cage. Les clathrates de type IV sont une classe unique de composés de type invité cadre qui sont considérés comme des candidats potentiels pour une large gamme d'applications (des supraconducteurs aux semi-conducteurs). À ce jour, la plupart des recherches sur les clathrates de type IV se sont fortement concentrées sur les applications thermoélectriques. Récemment, ces matériaux ont attiré l'attention en raison de leurs larges bandes interdites directes pour une utilisation possible dans des applications photovoltaïques.

De plus, il a été démontré que l'alliage de la charpente entraîne des bandes interdites accordables.

I.4.5 Clathrate type V

La structure de l'hydrate de clathrate de type V, proposée par Jeffrey 1984, est un dérivé de la structure de type II .

Comme groupe d'espace pour la structure de type V et donne une cellule unitaire théorique et des positions de Wyckoff pour les atomes d'oxygène. À partir de ce groupe d'espace et des données structurales de la structure cubique de type II (tableau 1), nous avons dérivé un ensemble de coordonnées atomiques pour les oxygènes et les molécules invitées pour la structure hexagonale hypothétique.

Tableau I 1 : Positions de l'oxygène et des molécules invitées pour Hydrate de type II

Atome	Wyckoff position	point sys-	metry	multi-	x	y	z
Groupe spatial Fdlin, choix d'origine 2							
Cadre oxygène							
O1	(a)	43m		8	1/8	1/8	1/8
O2	(e)	3m		32	0.21658	0.21658	0.21658
O3	(g)	m		96	0.18215	0.18215	0.36943
Molécules invitées							
Centres dodécaédriques							
Y	(c)	3m		16	0	0	0
Centres d'hexakaidécaèdre							
X	(b)	43m		8	3/8	3/8	3/8

La structure hexagonale du type V est distincte des autres structures d'hydrates hexagonales rapportées dans la littérature qu'il ne contient que les cages habituelles, et est simplement un parent de la structure des hydrates de type II. N'ayant que cages suggèrent que

le type V peut se former du même groupe de molécules qui cristallisent avec la structure de type II.

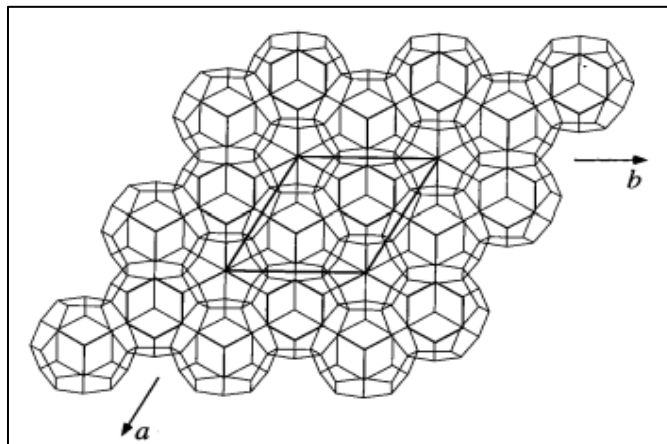


Figure I.5: Projection vers le bas [001] d'un hypothétique hydrate hexagonal de type V.

I.4.6 Clathrate type VI

Le type VI ne contient plus de pentagone dodécaèdres et est construit à partir d'unités structurales plus complexes. Selon les classifications des hydrates de gaz, la charpente de type sodalite correspond au clathrate VII. Aucun clathrate à base de tétrél connu ne cristallise dans le type clathrate VII. De plus, une analyse théorique détaillée de la stabilité des clathrates de tétrél avec des structures basiques de clathrate hydraté prédit la stabilité la plus faible pour les clathrates de type VI et VII, qui sont les seuls types de clathrate formés par des polyèdres à faces carrées. Des atomes situés aux coins des faces carrées présentent les écarts les plus élevés par rapport à la coordination tétraédrique idéale avec des angles éloignés de $109,5^\circ$.

Parmi les métaux de transition plus lourds des groupes 10 et 11, seul le Pd forme une structure de clathrate VII iso structurale à BaNi_2P_4 . Mais nous avons récemment signalé un composé BaAu_2P_4 . Semblable à SrNi_2P_4 et BaCu_2P_4 , BaAu_2P_4 contient une quantité infinie chaînes. Cependant, Au préfère être coordonné linéairement par seulement deux atomes de phosphore, entraînant la formation d'une structure cristalline en couches différente de celle de type clathrate structures.

I.4.7 Clathrate type VII

Il a été montré que les clathrates inorganiques de type VII peuvent exister sous deux formes structurales. L'une de ces formes est le soi-disant clathrate-VII approprié illustré par BaNi_2P_4 , alors que SrNi_2P_4 et BaCu_2P_4 représentent une distorsion particulière du clathrate de

type VII structure en cristal. Dans les deux structures cristallines, un seul type de polyèdres à 24 sommets est construit par du phosphore et du cuivre ou atomes de nickel. Dans BaNi_2P_4 , ce polyèdre à 24 sommets est tronqué cuboctaèdres, alors que dans le formite tordu déformé au polyèdre dit de kelvin. Les polyèdres se rejoignent dans des structures cristallines tridimensionnelles remplissant l'espace de telle manière que une connectivité différente de l'atome de phosphore se réalise dans chaque cas. Dans l'ancienne structure cristalline, ils s'assemblent en carrés P_4 , alors que dans SrNi_2P_4 et BaCu_2P_4 ils forment des chaînes le long l'axe a de la cellule unitaire orthorhombique. L'analyse de la structure électronique des deux variantes du clathrate-VII révèle des pseudo-lacunes dans leurs spectres d'énergie ; cependant, le niveau de fermi ne pas tomber dans ces pseudo gaps assurant les propriétés métalliques de ces composés, qui ont été confirmés par des mesures de transport.

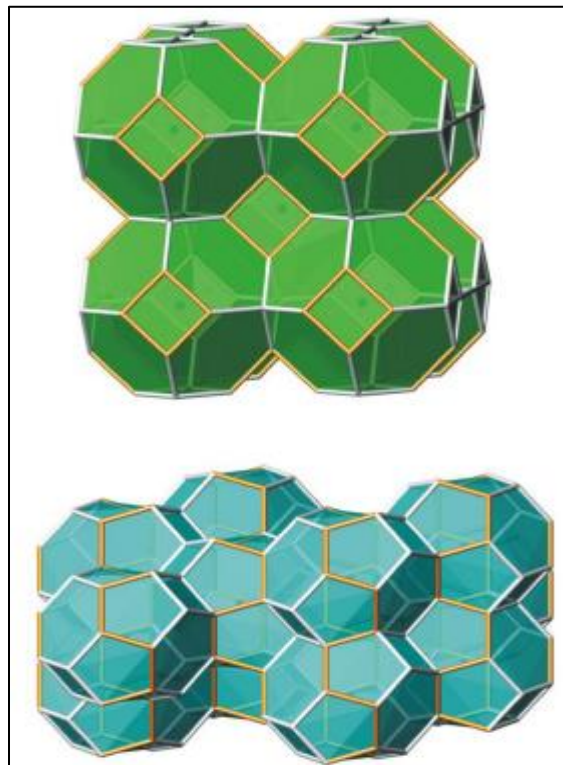


Figure I. 6: Structures cristallines du clathrate de type VII BaNi_2P_4 (en haut) et ses l'analogue torsadé SrNi_2P_4 (en bas) dans une reptation polyédrique. Les liaisons $\text{P} - \text{P}$ sont représentées par des lignes orange.

I.4.8 Clathrate type VIII

Les échantillons présentaient presque la structure de clathrate de type VIII. Et la formule générale X_8Si_{46} ($X = Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba$) un clathrate de silicium avec la structure de type VIII n'avait pas été synthétisé auparavant. Cependant, ces échantillons de type VIII contenaient une certaine quantité de phases d'impuretés de clathrate de type I, $SrAl_2Si_2$, $Sr(Al, Ga)_4$ et Si. Les pourcentages en poids de les phases d'impuretés dans certains échantillons ont été déterminées par à l'aide du programme d'analyse rietveld RIETAN-FP. Pour $14 \leq x \leq 16$, les échantillons ont montré des mélanges de la structure de clathrate de type I et de $SrAl_2Si_2$.

En revanche, les clathrates $Eu_8Ga_{16}Ge_{30}$ et $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ présentaient la transformation entre les structures de type I et de type VIII, qui dépendaient de la température de recuit. Une telle transformation pour nos clathrates $Sr_8(Al, Ga)_{16}Si_{30}$ dépendait de la composition de l'échantillon. Cette transformation pourrait s'expliquer par les énergies de formation des deux types de clathrates. Une transformation similaire par modification de composition se produit peut-être dans les clathrates de germanium et d'étain.

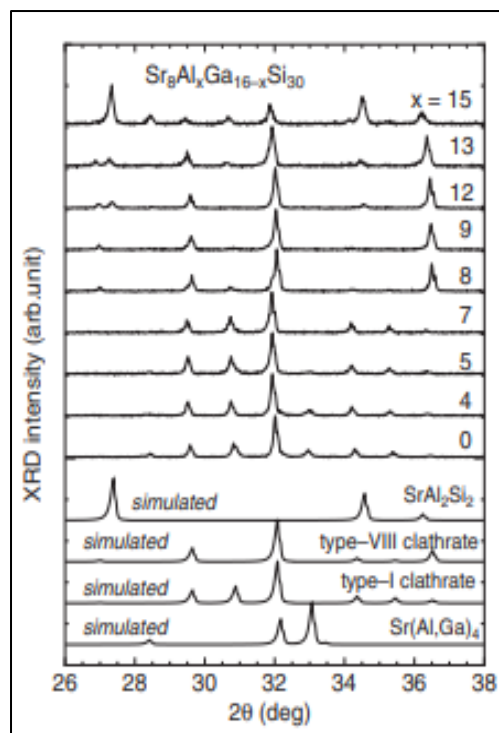


Figure I. 7 : Modèles XRD du $Sr_8Al_xGa_{16-x}Si_{30}$ échantillons frittés le clathrate de type VIII, le clathrate de type I, et $Sr(Al, Ga)_4$ pour comparaison

I.5 Conclusion

Nous avons constaté au cours de ce chapitre que les matériaux à structure clathrate qui appartenant à la famille des oxydes constituent une très vaste classe des matériaux, ces derniers qui adoptent des propriétés physiques très intéressantes. Les clathrates sont utilisées dans des différents domaines et pour des différentes applications. Vu que, ces matériaux possèdent un très grand intérêt dû à leurs propriétés physiques, mécaniques et optiques très intéressantes, on va étudier deux types de la famille des clathrates par le premier principe basé sur la résolution d'équation de Schrödinger on vise le domaine d'application de ces derniers.

References

- [1] R. Nesper, "Structure and chemical bonding in Zintl-phases containing lithium," *Progress in solid state chemistry*, vol. 20, no. 1, pp. 1-45, 1990.
- [2] J. T. C. J. D. Zhao, "Square pyramidal clusters in La_3In_5 and Y_3In_5 . La_3In_5 as a metallic Zintl phase," *Inorganic Chemistry*, vol. 34, no. 1, pp. 378-383, 1995.
- [3] J. C. W. P. Y. B. M. S. U. G. Y. Hübner, "Unconventional Metal–Framework Interaction in MgSi_5 ," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 58, 2019.
- [4] H. H. H. o. Y. S. I. M. Kawaji, "Superconductivity in the silicon clathrate compound $(\text{Na}, \text{Ba})_x \text{Si}_y$," *Physical review letters*, vol. 74, no. 8, p. 1427, 1995.
- [5] J. N. G. F. V. M. T. S. G. Cohn, "Glasslike heat conduction in high-mobility crystalline semiconductors," *Physical Review Letters*, no. 4, p. 779, 1999.
- [6] O. Demichel, Propriétés électroniques de nanofils de silicium obtenus par croissance catalysée, Grenoble, 2010.
- [7] E. Sarrazin, Etude du transport électronique dans un nanofil de silicium, Paris 11, 2009.
- [8] Z. Jouini, Synthèse des clathrates dans le système silicium-sodium sous haute pression et haute température, Sorbonne Université; Université de Carthage (Tunisie), 2018.
- [9] J. B. Vaney, Contribution à l'étude des propriétés thermoélectriques de vitrocéramiques et verres de chalcogénures semi-conducteurs, Université de Lorraine, 2014.
- [10] G. Savelli, Etude et développement de composants thermoélectriques à base de couches minces, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2007.
- [11] G. C. J. S. G. S. S. Nolas, "Semiconducting Ge clathrates: Promising candidates for thermoelectric applications," *Applied Physics Letters*, vol. 73, no. 2, pp. 178-180, 1998.
- [12] G. S. S. G. A. S. S. B. Nolas, "Semiconductor clathrates: A phonon glass electron crystal material with potential for thermoelectric applications," in *Semiconductors and semimetals*, vol. 69, Elsevier, 2001.
- [13] N. a. H. E. a. H. P. Werthamer, "Temperature and purity dependence of the superconducting critical field, $H_c 2$. III. Electron spin and spin-orbit effects," *Physical Review*, vol. 147, no. 1, p. 295, 1966.
- [14] W. McMillan, "Transition temperature of strong-coupled superconductors," *Physical Review*, vol. 147, no. 2, p. 331, 1968.



Chapitre II
Le cadre théorique

II.1 Introduction

Les calculs ab initio sont basés sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces lois permettent de déterminer les grandeurs chimiques et physiques d'un système à partir de sa structure électronique.

L'équation de Schrödinger a des solutions multi-particules ainsi que des solutions très complexes, et il est facile de résoudre numériquement dans le système d'équations à une particule, précisément grâce à certaines des approximations présentes. Dans ce chapitre, ces principales méthodes de résolution de ces équations seront présentées en détail.

II.2 Equation de Schrödinger

La première règle de la mécanique quantique stipule que toutes les propriétés et tous les états pouvant être étudiés pour un système quantique une molécule, un atome, un groupe de molécules [1], une macromolécule ou un solide est précisément défini en principe par la nature de sa fonction d'onde Ψ qui Obtenu possible en étudiant la solution de l'équation de Schrödinger généralisée [2, 3]

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = -i \frac{d\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)}{dt} \quad \text{II.1}$$

\hat{H} : opérateur Hamiltonien total du système à plusieurs corps

$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)$: La fonction d'onde multi particules.

L'équation (II.1) peut être séparée en deux équations, l'une pour l'utilisation de l'espace et l'autre pour le temps

$$\Psi(\{\mathbf{R}_i\}, \{\mathbf{r}_i\}, t) = \Psi(\{\mathbf{R}_i\}, \{\mathbf{r}_i\}) \Theta(t) \quad \text{II.2}$$

$\{\mathbf{R}_i\}$: variables décrivant la position des noyaux

$\{\mathbf{r}_i\}$: variables décrivant la position des électrons

Si le système est indépendant du temps et irratiionnel, alors l'équation de Schrödinger peut Vous écrivez comme suit :

$$\hat{H} \Psi(\{\mathbf{R}_i\}, \{\mathbf{r}_i\}) = E \Psi(\{\mathbf{R}_i\}, \{\mathbf{r}_i\}) \quad \text{II.3}$$

E : représente l'énergie totale du système.

L'opérateur Hamiltonien non relativiste, \hat{H} , associe à un système à plusieurs corps constitue de A noyaux de masse M_I et de charge Z_I décrits par les vecteurs de positions \mathbf{R}_I et

de N électrons d'une masse m décrits par les vecteurs de positions \mathbf{r}_i , s'écrit en unité atomique comme suit:

$$\hat{H} = T_N(\mathbf{R}) + T_e(\mathbf{r}) + U_{ee}(\mathbf{r}) + U_{Ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + U_{NN}(\mathbf{R}) \quad \text{II.4}$$

U_{NN} : l'interaction coulombienne répulsive inter-noyaux.

U_{ee} : l'interaction Coulombienne répulsive inter-électrons.

U_{Ne} : l'énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux.

T_N : l'énergie cinétique nucléaire

T_e : l'énergie cinétique électronique.

Ces opérateurs peuvent s'écrire (en unités électrostatiques telles que $4\pi\epsilon_0 = 1$) :

$$T_e(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 \text{ et } T_N(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar}{2M} \sum_i^A \nabla_i^2 \quad \text{II.5}$$

$$U_{ee}(\mathbf{r}) = \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \text{ et } U_{NN}(\mathbf{R}) = \sum_{I < J}^A \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad \text{II.6}$$

$$U_{Ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\sum_{i,j} \frac{z_i e^2}{|\mathbf{r}_i - R_j|} \quad \text{II.7}$$

Où

$\hbar = h/2\pi$.

h : la constante de Plank.

m : la masse d'un électron.

M : la masse du noyau.

Z : la charge du noyau.

Afin d'obtenir les états propres et les valeurs propres de l'énergie, à partir desquelles toutes les informations que nous voulons dans notre système, nous devons résoudre l'équation de Schrödinger (II.3) à l'aide de l'hamiltonien (II.4). De plus, l'hamiltonien est très complexe Ceci rend la solution analytique de (II.3) possible seulement dans des cas plus simples comme celui de l'atome d'hydrogène.

En fait, de nombreux avantages et inconvénients contribuent à cette difficulté, cependant, le plus important est qu'il s'agit d'un système multi particules et du corps qu'il contient, et pour rendre l'équation de Schrödinger inséparable, nous devons étudier la nature des deux- interaction coulombienne corporelle.

Pour cette raison, la plupart des lois et méthodes de la physique quantique ont commencé à se rapprocher de la précision analytique et à simplifier l'équation de Schrödinger non relativiste et indépendante du temps.

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Born et Oppenheimer sont les premiers qui ont fait une approximation pour la résolution de l'équation (II.3) [4]. Cette approximation a pour but la simplification de l'équation de Schrödinger et consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux atomiques s'appuyant sur la différence importante entre la masse de l'électron et celle du noyau (pour le noyau du tungstène, le rapport de masse dépasse $3 \cdot 10^5$) [5]. De ce fait la relaxation électronique est instantanée par rapport au mouvement des noyaux (les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons, ils se déplacent plus lentement). De ce fait, pour une bonne approximation, on peut considérer que les électrons dans les solides se déplacent dans le champ de noyaux fixes.

Donc Born et Oppenheimer ont considéré que les noyaux sont fixes, ce qui nous donne que l'énergie cinétique des noyaux peut être négligé alors le terme T_N dans l'équation (II.4) s'annule, et celui décrivant l'interaction coulombienne répulsive inter-noyaux devient une constante évaluée simplement pour une géométrie donnée ($U_{NN} = \text{Cste}$) et donc n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système, mais pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques. En outre, le terme décrivant l'énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux peut être assimilé à un potentiel externe indépendant des positions nucléaires ($U_{Ne} = U_{\text{ext}}$). L'Hamiltonien résultant de cette approximation n'est constitué alors que par des contributions de type électroniques ; mono électronique pour T_e et U_{Ne} , et bioélectronique pour U_{ee} , et par conséquent il se nomme l'Hamiltonien électronique. Ce Hamiltonien décrit les mouvements des N électrons dans le champ électrostatique de A noyaux fixes (A charges positives fixes).

Pour la solution de l'équation de Schrödinger avec ce Hamiltonien On s'intéresse à la fonction d'onde électronique $\Psi_e(\{\mathbf{R}_i\}, \{\mathbf{r}_i\})$

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad \text{II.8}$$

Sachant que \hat{H}_e est l'hamiltonien électronique

$$\hat{H}_e = T + U_{ee} + U_{Ne} \quad \text{II.9}$$

II.4 L'approximation de Hartree et Hartree-Fock

Cette méthode est une méthode plus élaborée qui prend en compte des considérations physiques similaires à l'approximation du champ central.

Le point de départ de cette méthode est de considérer en effet que chaque électron est soumis à un potentiel qui prend en compte l'attraction du noyau écranté par la répulsion due aux autres électrons. Par conséquent, chaque électron du système poly électronique sera décrit. Cette méthode, proposée par Hartree, consiste en une méthode d'itération originale fondée sur l'auto-cohérence (self-consistency) du champ électronique.

$$\Psi_e(\{\mathbf{R}_i\}, \{\mathbf{r}_i\}) = \Psi_1(\vec{r}_1) \cdot \Psi_2(\vec{r}_2) \cdot \Psi_3(\vec{r}_3) \cdot \dots \cdot \Psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}). \quad \text{II.10}$$

Ce qui nous donne la résolution des équations du système comme suit :

$$H_H \Psi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad \text{II.11}$$

Cependant, la méthode de Hartree ne satisfaisait pas au principe d'exclusion de Pauli, c'est à dire que la fonction d'onde totale des électrons devait être antisymétrique.

L'amélioration de cette méthode a en fait été apportée par Slater et Fock en 1930 et c'est cette généralisation que nous allons présenter. Par sa propre fonction d'onde et sera donc dans un état énergétique donné [6].

$$\Psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{n}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_2(r_2) & \Psi_3(r_1) & \cdot & \Psi_n(r_1) \\ \Psi_1(r_2) & \Psi_2(r_2) & \Psi_3(r_2) & \cdot & \Psi_n(r_3) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \Psi_1(r_n) & \Psi_2'(r_n) & \Psi_3(r_n) & \cdot & \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad \text{II.12}$$

où Ψ_i est une orbite de spin, produit d'une orbite spatiale et de sa fonction de spin associée en identifiant chaque électron du noyau hamiltonien $\hat{H}(i)$ par :

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}(i) = \sum_i \left[-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_i \frac{Z_i}{R_i - r} \right] \quad \text{II.13}$$

Après avoir appliqué l'hamiltonien à la fonction d'onde d'énergie Hartree-Fock être:

$$E_{HF} = \langle \Psi_{SD} | \hat{H} | \Psi_{SD} \rangle = \sum_{i=1}^{Ne} \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_i \rangle +$$

$$\sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j>i}^{Ne} \left[\iint |\Psi_i(r_i)|^2 \cdot \frac{1}{|r_i - r_j|} \cdot |\Psi_j(r_j)|^2 \cdot dr_i \cdot dr_j - \iint \Psi_i(r_i) \cdot \Psi_j^*(r_j) \cdot \frac{1}{r_i - r_j} \cdot \Psi_j(r_i) \cdot \Psi_i^*(r_j) \cdot dr_i \cdot dr_j \right]$$

C'est l'expression de l'énergie cinétique plus l'énergie d'attraction entre noyaux et électrons.

La méthode de Hartree-Fock permet d'obtenir l'expression des valeurs d'énergie atomique, du moins pour l'état fondamental. La différence entre l'énergie exacte et l'énergie de Hartree-Fock est appelée énergie de corrélation.

II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système cristallin nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique, c'est pourquoi, au cours de ces trente dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT de l'anglais *Density Functionnal Theory* a été considérablement développée pour l'étude des systèmes solide et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes Post HF.

Initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, plusieurs raisons ont contribué à sa popularité quant aux applications physique :

- Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de corrélation électronique.
- La méthode peut-être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou Métallique.
- Les ressources informatiques requises sont moins importantes que pour les calculs de type Post HF, rendant ainsi accessibles les études des systèmes cristallin de plus grandes tailles.

a. Théorème de Hohenberg-Kohn

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'hamiltonien H_e (équation II.9), l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle $E[\Psi]$. Pour un système à N électrons, le potentiel externe $v_{ext}(\mathbf{r})$ fixe complètement l'hamiltonien H_e . Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons. Le premier théorème de Hohenberg et Kohn [7] consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique.

Le potentiel $v_{ext}(\mathbf{r})$ est, en effet, déterminé, à une constante près, par la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ [8]. Puisque ρ fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système [9].

Ainsi pour un système défini par un nombre d'électrons (N), des positions (R_α) et des charges nucléaires (Z_α), par ajout de la densité électronique (ρ), nous pouvons construire l'hamiltonien correspondant et de ce fait accéder à la fonction d'onde (Ψ_{fond}) et à l'énergie (E_{fond}) fondamentales propres de ce système :

$$\rho \Rightarrow \{N, Z_a, R_a\} \Rightarrow H \Rightarrow \Psi_{\text{fond}} \Rightarrow E_{\text{fond}}$$

II.14

Ainsi, l'énergie totale est fonction de la densité $\rho(\mathbf{r})$, $E = E[\Psi]$

Donc :

$$\begin{cases} E[\rho(\vec{r})] = [F_{HK}\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})dr \\ E[\rho(\vec{r})] = [T_e\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] + V_{e-noy}[\rho(\vec{r})] \\ F_{HK}[\rho(\vec{r})] = [T_e\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \end{cases} \quad \text{II.15}$$

F_{HK} : les termes non issus du système sont regroupés dans une fonction appelée hohenberg et kohn.

$T_e[\rho]$: L'énergie cinétique électronique

$V_{e-e}[\rho]$: L'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons

On s'est rendu compte précédemment que la densité d'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir des propriétés d'intérêt pour un système électronique

Kohn et hohenberg répondent à cette question dans une seconde théorie Nous pouvons dire comme suit : Énergie $E[\rho_{\text{test}}]$, cela a à voir avec quelle densité Test, avec conditions aux limites nécessaires $\rho_{\text{test}}(\mathbf{r}) \geq 0$ et $\int \rho_{\text{test}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$ et associés A une tension externe attendue, supérieure ou égale à l'énergie par rapport à la densité électronique $E|\rho_{\text{fond}}|$.

On conclut que :

- Toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe v_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental.
- L'énergie du système $E(\rho)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental.
- L'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental et, pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

b. L'approche de Kohn-Sham

Sham et Kohn est une véritable évolution dans remplacez le système interactif réel existant par un système fictif qui ne peut pas interagir [10]. Cette méthode une vraie et bonne correspondance entre la densité électronique, l'énergie fondamentale d'un C'est un système de fermions mutuellement incompatibles placés dans un potentiel opérationnel réel avec beaucoup d'électrons interagissant les uns avec les autres exposés à un potentiel réel. Par conséquent, l'énergie réelle du système et la densité électronique sont conservées dans ce système irréel.

Pour un système impropre, les théories de Kohn et Hohenberg sont également compatibles. La densité fonctionnelle $E[\rho]$ du système réactif peut être exprimée comme suit :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + U_H[\rho] + U_{exc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad \text{II.16}$$

$T_0[\rho]$: Énergie cinétique du gaz d'électrons n'ayant pas réagi.

$U_H[\rho]$: Le terme de Hartree.

$U_{exc}[\rho]$: Add-on décrivant l'interaction électronique.

$V_{ext}[\rho]$: L'interaction des noyaux avec coulomb pour les électrons et l'interaction des noyaux entre eux.

Le terme énergie cinétique et le terme Hartree jouent un rôle important dans l'étude des états des électrons libres. Ces concepts sont les plus importants dans traiter et résoudre le problème de l'interaction des électrons.

La différence entre l'énergie des électrons n'ayant pas réagi et l'énergie cinétique réelle, ainsi que calculer l'échange de la corrélation de $U_{ext}[\rho]$ et de l'énergie et résoudre l'équation de Schrödinger Dans le contexte de Sham et Kohn est la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi(\vec{r}) \quad i = 1 \dots N \quad \text{II.17}$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}_i)}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} d\vec{r} + V_{xc} \quad \text{II.18}$$

La possibilité d'interchangeabilité et de corrélation est donnée par la fonction dérivée :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad \text{II.19}$$

L'équation mathématique (II.17) correspond aux équations de sham et kohn et doit être résolue par auto cohérence, pour résoudre l'équation (II.17) il faut d'abord obtenir la probabilité et une nouvelle densité électronique potentiels. Nous répétons les tentatives dans ce processus jusqu'à ce que nous obtenions des résultats similaires. Pour que la nouvelle densité électronique soit très proche ou égale à la densité électronique précédente.

Il reste encore beaucoup de travail après les travaux de kohn et sham pour trouver une forme approximative d'échange et une éventuelle connexion. Nous citerons les deux plus couramment utilisés. kohn et sham ont considéré que la densité se forme lentement dans l'espace, elle est donc considérée comme perceptible La possibilité de corrélation et d'échange et l'utilisation de l'énergie de corrélation et d'échange (Équation II.19).

Ce dernier est approximé en exprimant le champ moyen :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int V_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})\delta r \quad \text{II.20}$$

C'est ce qu'on appelle l'approximation de la densité locale (LDA) [11]. LDA a été donnée dans de nombreux domaines de la physique, à la fois dans le cas de la chimie quantique et à l'état solide. Cela n'exclut pas certains des échecs apparus précédemment avec cette approximation [12, 13]. Pour remédier aux erreurs LDA, il y a eu d'autres approximations, la GEA (Gradient Expansion Approximation) [14, 15] et la LSDA (Local Spin Density Approximation) [16, 17], Puis la GGA (Generalized Gradient Approximation) [18, 19], En reliant les termes et en introduisant l'énergie d'échange on tient compte de l'hétérogénéité densité électronique Selon le gradient de densité. La corrélation et l'énergie d'échange dans le cadre GGA a la forme générale :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int V_{xc}(\vec{r})[\rho(\vec{r}); \nabla\rho(\vec{r})] \cdot \rho(\vec{r}) dr \quad \text{II.21}$$

II.6 Implémentation de la DFT

A travers le théorème de Born Oppenheimer, nous devons simultanément donner une forme hétérogène à la fonction d'intercorrélation afin d'utiliser le théorème DFT en pratique [20]. L'approximation du terme de corrélation croisée et l'approximation de Born-Oppenheimer sont de nature fondamentale, ainsi que pour résoudre les équations de kohn et sham dans la pratique. Pour voir les résultats [21], le traitement numérique fournit en outre des estimations très approximatives, ce qui est avec un utilisateur avec le symbole arithmétique ab-initio.

Au cours de cette étape, nous étudierons des options avec la mise en œuvre de la DFT principale et fournirons des approximations numériques de l'étude et donc prélèverons un échantillon du réseau de points K , de l'énergie de coupure ou de la zone de brillouin, à partir de laquelle nous connaissons la taille du niveau de base d'onde utilisé dans la série de bloch.

II.6.1 Théorème de Bloch et bases d'ondes planes :

a. Théorème de Bloch

L'étude des réseaux cristallins est basée sur l'hypothèse que les atomes établissent leurs positions d'équilibre et se répètent périodiquement sous la forme d'une structure dans différentes directions dans les trois espaces de manière infinie. En terme d'étude mathématique, si on fait sur $V(\vec{r})$ pour travailler dans ce système, la tension externe sur les électrons, la définition du réseau. On dit qu'il est cristallin :

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}) \quad \text{II.22}$$

ou alors :

\vec{R} : est un vecteur détermine la fréquence du réseau dans les trois directions de l'espace.

Cependant, toutes les quantités physiques et les sommes électroniques hamiltoniennes qui décrivent avec précision et efficacité l'état du système périodique sont distinguées pour le réseau par opposition à ce que les opérateurs naviguent

Ils ont des points explicatifs par points de grille et le facteur hamiltonien. Par conséquent, toute fonction peut être écrite et étudiée comme un produit de la fonction $U_G(\vec{r})$ qui a une fréquence spécifique dans le réseau et par Onde plane $e^{iG \cdot \vec{r}}$ et avec G tout vecteur dans l'espace mutuel

$$\Phi(\vec{r}) = U_G(\vec{r}) e^{iG \cdot \vec{r}} \quad \text{II.23}$$

L'hamiltonien pour l'étude de ce système est caractérisé par un nombre grand et infiniment grand de vecteurs propres selon l'existence d'un grand et grand nombre de vecteurs dans l'espace mutuel, si l'état d'invariance est étudié par symétrie transitive

Le côté positif de la loi de bloch, qui dépend du fait que toute fonction d'onde à un électron d'un réseau cristallin $\Phi_{\vec{k}}$ elle peut être qualifiée d'onde plane ($e^{iG \cdot \vec{r}}$) et possède les mêmes propriétés qu'une fréquence de probabilité périodique $U_{\vec{k}}(\vec{r})$.

$$\Phi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) \quad \text{II.24}$$

Ou :

$$u_{\vec{k}}^n(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) \quad \text{II.25}$$

Ou :

$K \rightarrow$: Le vecteur d'onde représente la région de brillouin du réseau commutatif du cristal.

n : correspond à l'indice de bande.

Ainsi, pour nous permettre de décomposer la fonction périodique $U_{\vec{k}}^n(\vec{r})$, il est possible de développer toute fonction continue et assignable selon la loi d'onde plane, ainsi que selon la règle d'onde plane orthogonale et complète. Les ondes sont plates au réseau réciproque :

$$u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad \text{II.26}$$

Où :

$G \rightarrow$: Représente le vecteur du réseau réciproque.

Ω : Représente le volume de la cellule de simulation

Afin d'obtenir de bons résultats dans une interpolation optimale, grâce à la science, de nouvelles méthodes ont été développées qui permettent de réaliser un échantillonnage et une étude séparés pour l'espace de k points. Or, il peut suffire de sélectionner ces points dans la partie irréductible de la région de Brillouin, en utilisant les méthodes des propriétés de symétrie cristalline, ce qui facilite le problème.

L'étude utilisée maintenant est celle de monkhorst et pack [22]. Son objectif principal est de sélectionner la grille avec une grande précision sur k points à tous les angles de la direction de l'espace inversé dans le complément $k \times k \times k$.

b. La méthode des pseudos potentiels

L'étude de l'onde plate doit avoir une partie haute résolution de l'espace. Ainsi, les électrons de cœur et de valence sont étudiés au même niveau et avec la même précision. Compte tenu de la variation rapide de la densité électronique près des noyaux, l'étude et la loi nécessitent un certain nombre de vecteurs K pour résoudre les équations de kohn-sham.

Les électrons de valence ont des propriétés chimiques étroites. Il n'est donc pas difficile de se débarrasser des électrons du noyau qui ont une grande densité d'électrons, sont rapides et se trouvent à proximité des noyaux.

C'est ce que fait le pseudo-potential en reproduisant et en faisant les interactions entre les électrons du noyau et les électrons du noyau. Selon l'adoucissement des potentiels que l'on ressent près ou à côté des noyaux et à partir de là, ce qui fait que le pseudo-potential veut obtenir des régions qui sont à côté des noyaux ioniques qui sont dans les pseudo-fonctions d'onde qui sont exemptes de nœuds.

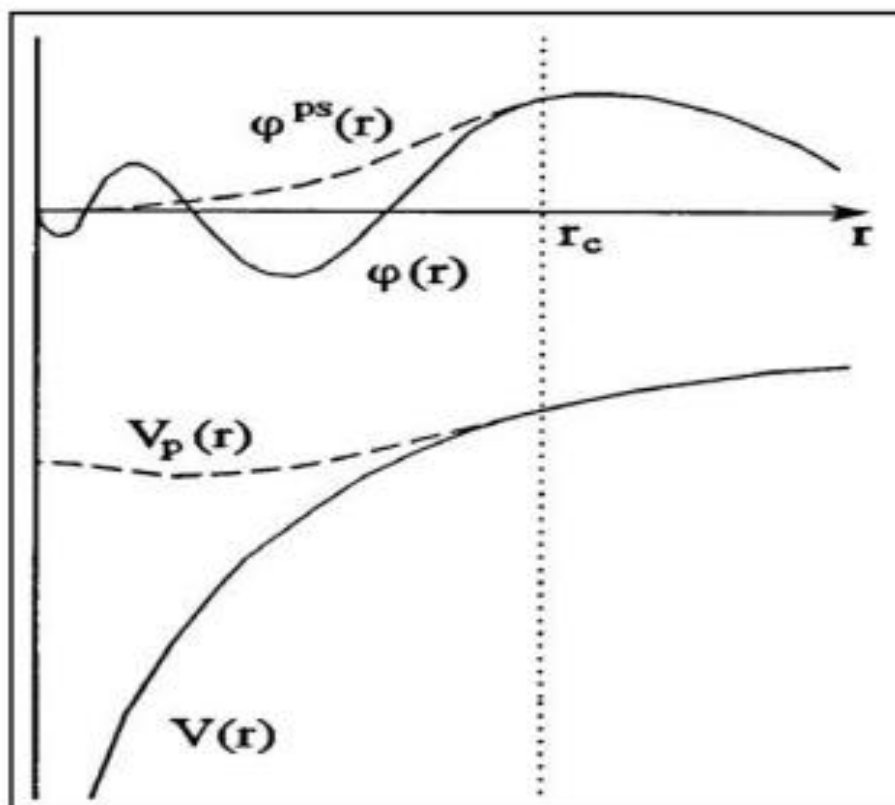


Figure II. 1: Représentation schématique du remplacement d'une fonction d'onde tous électrons $[\varphi(r)]$ et du potentiel de cœur $[V(r)]$ par une pseudo-fonction d'onde $[\varphi^{ps}(r)]$ et un pseudo-potential $[V_p(r)]$, respectivement.

Le potentiel parasite dans la base est réalisé en ordonnant que la distance soit moindre, et une charge équivalente entre la fonction d'onde "tout électron" et la pseudo-fonction d'onde. Cette fonctionnalité permet des potentiels transférables pseudo-fiables, mais difficiles à obtenir dans les métaux de transition, par exemple : malgré leur facilitation existante, la teneur en potentiel est très proche des noyaux "solides" et ils constituent un grand nombre [23].

Études avec utilisation de pseudo-possibilités qui n'ont pas de base définie cela conduit à un potentiel de soulagement accru lors de la coupe; Ici, les développements peuvent être largement séparés en ondes planes [24], conduisant à une atténuation coût raisonnablement numérique. D.Vanderbilt ont été développés sont des capacités super douces, "Ultra-Soft" ou USPP.

c. Méthode ondes planes : l'énergie de coupure

La règle étudiée est orthogonale à l'onde plane et complète ; en particulier, la fonction périodique $U_{\mathbf{K}}^n(\mathbf{r}^{\rightarrow})$ est c'est un invité continu qui énonce l'expansion suivante en série de Fourier :

$$u_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r}^{\rightarrow}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}}^{n\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\mathbf{r}^{\rightarrow}} \text{ avec } n = 1, \dots, N_e \quad \text{II.27}$$

Ou :

G^{\rightarrow} : Représente le vecteur du réseau réciproque

K^{\rightarrow} : Le vecteur d'onde de l'espace réciproque appartenant à la première région de brillouin.

Du côté scolastique théorique, il doit y avoir une onde plane infinie. , en pratique limitée dans la règle utilisée. On obtient le nombre d'onde plane (N_{pw}) selon le principe nombre de vecteurs G^{\rightarrow} et K^{\rightarrow} elle est définie en pratique, à partir de l'énergie de séparation l'énergie de coupure, E_{cut} , qui opère et est un critère d'arrêt pour obtenir un rapport faible erreur de niveau d'énergie cinétique.

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{K} + \vec{G}|^2 < E_{cur} \quad \text{II.28}$$

pour le nombre d'ondes planes

$$N_{pw} \approx N_K \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad \text{II.29}$$

N_k représente le nombre de vecteurs $K \rightarrow$ opérant dans la région de Brillouin, la taille de la cellule simulée et échantillonnée. L'augmentation de E_{cut} travaille à augmenter et à étendre la règle (augmentation et intensification du nombre d'ondes planes) et de là l'obtention de calculs de haute précision, et il y a une augmentation du temps de calcul et cette étape a des inconvénients.

L'énergie minimale fonctionne principalement avec le traitement correct et précis du potentiel négatif et pseudo étudié et qui existe dans la réalité, il faut donc mener des études avec convergence avant de voir les résultats.

II.7 Propriétés des matériaux

II.7 .1 Propriétés élastique

C'est dans le cas d'une pression sur un corps solide affecté ou exposé à des forces extérieures, ou dans le cas d'un corps dont les parties exercent sa force sur des parties adjacentes. Dans le cas où ces forces sont proportionnelles et égales à la surface de la partie donnée, chaque force est alors séparée séparément. La contrainte ou difficulté dans un matériau cristallin est une grandeur mesurée qui dépend de la direction et dont l'état est étudié à l'aide d'un tenseur de contrainte C_{ij} .

En l'absence des forces du corps et de toutes les parties constitutives du corps en équilibre (si les forces du corps apparaissent, la distribution et la propagation des charges électrostatiques dans une région avec un champ électrique sont utilisées, mais les états d'intérêt sont absent), alors l'équation devient dans le dictionnaire Einstein suivant du pluriel aucun espace ne doit être laissé Dans lequel.

$$\frac{\partial C_{ij}}{\partial x_j} = 0 \quad \text{II.30}$$

Les axes cartésiens définissent les symboles (x_i) ainsi que les déformations des solides qui sont causées par la contrainte causée par un tenseur des contraintes. Dans le cas où (u_i) est celui qui change de lieu Point (x_j) dans un solide déformé, alors le lieu de déformation est connu

$$C_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad \text{II.31}$$

Les déformations de traction ont un nom unifié qui est les composantes pays (C_{11} , C_{22} et C_{33}), ainsi que les autres composantes ont un nom qui est les déformations de cisaillement. La

déformation et le tenseur de contrainte sont les mêmes, c'est-à-dire qu'ils ont les mêmes propriétés (il n'y a pas de paires de corps).

L'expression théorie linéaire de l'élasticité étudie et sépare un phénomène mathématique, à savoir que les déformations et allongements relatifs ont une relation directe avec les pressions et les problèmes appliqués, dès que les contraintes sont supprimées ou effacées ou non supprimées, c'est-à-dire que les pressions sont en une petite proportion et avec une petite capacité appropriée. Le corps élastique linéaire idéal revient à l'état non contraint. Le modèle théorique, qui est le retour et le retour du corps élastique linéaire idéal à la non-contrainte, ne fait pas référence à l'utilisation d'un modèle pour le matériau principal et la réalité, et la nature atomique n'entre pas du tout dans les concepts.

La limite d'élasticité est appelée l'espace des contraintes qui est supposé. Il est bien au-delà de la limite d'élasticité. L'effet non linéaire détruit les propriétés proportionnelles (linéaires) entre la déformation et la contrainte. Pour les contraintes de taille importante et complexe, le gaspillage de plastique rend le stress forcé.

a. Élasticité cristalline

La relation linéaire la plus générale relative à la contrainte est donnée par la loi bien connue de Hooke

$$\delta_{ij} = C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad \text{II.32}$$

Dans lequel :

δ_{ij} : désigne le tenseur de contrainte

ε_{kl} : Le tenseur de déformation et les éléments du tenseur de quatrième ordre

C_{ijkl} : Sont les constantes dites élastiques

En utilisant l'intégration de la loi de Hooke qui stipule que la force par unité de surface, la densité d'énergie élastique U sera obtenue, qui est l'énergie totale pour chaque volume différent

$$U = \frac{E}{V} = \frac{1}{2} C_{ijkl} \delta_{ij} \varepsilon_{kl} \quad \text{II.33}$$

Par contre, il faut regarder les arguments imposés par le réseau cristallin de symétrie supplémentaire, et au final le nombre de constantes élastiques diminue de temps en temps.

Dans le cas général les éléments de C_{ijkl} se sont réduits à 21 éléments indépendants, et 6 pour un système qui est un quadrangle .

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} \\ \varepsilon_{12} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}$$

Le côté positif des constants élastiques est leur capacité à se déformer à basse pression et nous donne d'excellentes informations et résultats sur la stabilité structurelle et le caractère de liaison.

Selon l'étude que nous avons étudiée, les constants élastiques qui ont été étudiées, il est possible de connaître le module de cisaillement (G) et le module de compression (B) et selon la théorie de l'étude du graphe de Voigt-Reuss-Hill (VRH) , les formules pour un cristal tétraédrique, sont les suivantes :

$$B_v = \frac{1}{9} [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] \quad \text{II.34}$$

$$B_R = \frac{C^2}{M} \quad \text{II.35}$$

$$G_V = \frac{1}{20} [M + 3(C_{11} - C_{12}) + 12C_{44} + 6C_{66}] \quad \text{II.36}$$

$$G_R = 15 \left(\frac{18B_V}{C^2} + \frac{6}{C_{11}-C_{12}} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3(C_{11}-C_{12})^2 + 12C_{16}^2}{(C_{11}-C_{12})d^2} \right)^{-1} \quad \text{II.37}$$

Ou :

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}$$

$$C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2$$

$$d^2 = (C_{11} - C_{12})C_{16} - 2C_{16}^2$$

Et

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2}, \frac{G_V + G_R}{2}$$

En utilisant les modules de cisaillement et de compression calculés, nous pouvons évaluer les résultats du module de young est la moyenne et le coefficient de poisson, qui sont donnés par les formules suivantes :

$$E = 9BG/(3B + G) \tag{II.38}$$

$$\nu = (3B - 2G)/(2(3B + G)) \tag{II.39}$$

Le pourcentage d'anisotropie en compressibilité A_B et l'indice général d'anisotropie A^U sont ceux qui font varier les propriétés et les propriétés mécaniques des trois matériaux, ainsi que Le cisaillement A_G a été défini par chung et buessem comme :

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \tag{II.40}$$

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \tag{II.41}$$

$$A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \tag{II.42}$$

II.7 .2 Propriétés optiques

La transmission, l'absorption, la réflexion, l'émission ou la diffusion est l'une des façons dont la lumière interagit avec la matière. Ces propriétés et résultats dépendent des changements d'énergie énergétique. Pour comprendre les propriétés électroniques des matériaux, il faut d'abord étudier les propriétés et tout ce qui touche à l'optique des matériaux solides, qui est un outil puissant. Par conséquent, pour calculer et connaître les valeurs complètes des propriétés optiques, il est nécessaire de prendre en compte l'énergie et la fréquence, ainsi que de connaître la valeur propre de l'énergie et la valeur propre de l'énergie.

a. La fonction diélectrique

Grâce à l'étude, il nous a donné les transitions entre la fonction diélectrique homogène et non magnétique BV et les bandes pour les électrons sont presque vides entre BC , $P \rightarrow$ être lié au champ électrique $E \rightarrow$ par l'équation $P \rightarrow = \epsilon_0 X E \rightarrow$, et X susceptibilité Électricité sur polarisation par un champ électrique et ϵ_0 est la permittivité du vide.

L'induction électrique dans le solide D^{\rightarrow} :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0(1 + \chi) \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \quad \text{II.43}$$

Ou :

$$\varepsilon_r = 1 + \chi$$

En étudiant les transitions électroniques entre les bandes de valence et les bandes de conduction, les notions d'isolement sont déterminées. Ses résultats sont connus par les éléments de la matrice. Il y a une part dans le fantasme et l'autre dans la vérité, qui se fait par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$$

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ est donnée

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum \int \frac{2dk}{(2\pi)^3} |\langle \varphi_{ck} | e \cdot p | \varphi_{vk} \rangle|^2 \delta(E_c(\omega) - E_v(\omega) - \hbar\omega) \quad \text{II.44}$$

Avec :

φ_{vk} : est l'état initial rempli d'énergie E_v .

φ_{ck} : est l'état final vide d'énergie E_c .

La fonction δ est basée sur l'hypothèse de la transition entre les états initial et final et la différence d'énergie est égale à l'énergie du photon la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ dépend de la transition électronique de la constante diélectrique dans l'origine de l'absorption. Grâce à la structure des bandes d'énergie, le chercheur peut dériver entre les bandes à partir de transitions directes.

A partir de la fonction isolante de $\varepsilon_2(\omega)$, les résultats de la partie réelle peuvent être calculés à l'aide de la relation de kramers-kronig :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{II.45}$$

b. L'indice de réfraction $n(\omega)$ le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$:

La partie imaginaire (absorption de l'onde dans le milieu dans un milieu absorbant) s'explique par l'indice de réfraction qui a un nombre complexe, difficile et imaginaire, et la réfraction du milieu $\Delta n = n(x) - n(z)$ et a deux indices différents, changeant avec des valeurs différentes.

A travers l'étude, on peut dire que l'indice de réfraction est apparu par un phénomène microscopique de polarisation des atomes et connaissant leurs propriétés à travers l'onde électromagnétique incidente.

Le processus de conversion entre l'énergie électromagnétique incidente et une forme d'énergie se produit par absorption dans l'optique que nous avons vue.

Prenons l'énergie d'un photon due au phénomène d'absorption, par exemple, celle d'un atome dont la valence des électrons repose sur deux phases d'énergie électronique. Arrive alors automatiquement la destruction des photons, après quoi l'énergie électromagnétique est convertie en énergie électronique.

II.8 Conclusion

Nous avons développé dans ce chapitre les notions de base de la DFT. Nous avons décrit comment il est possible de déterminer l'énergie de l'état fondamental d'un solide en lui substituant un système fictif de particules indépendantes donnant lieu à la même densité que le système électronique réel. Nous avons mis en évidence un type de simplifications requises pour pouvoir appliquer cette théorie :

- Les simplifications de nature fondamentale, à savoir l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation du terme d'échange-corrélation.
- Les simplifications d'ordre numérique que se doit de maîtriser l'utilisateur d'un code de calcul ab-initio. Ainsi donc la DFT, qui permet d'étudier les différentes propriétés d'un matériau.

References

- [1] E. Schrödinger, "Quantisation as a problem of eigenvalues," *Ann. Phys*, pp. 489--527, 1926.
- [2] E. Schrödinger, "An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules," *Physical review*, p. 1049, 1926.
- [3] E. Schrödinger, "SCHRÖDINGER 1926E," *Annalen der Physik*, p. 109, 1926.
- [4] M. a. O. R. Born, "Zur quantentheorie der molekeln," *Annalen der physik*, pp. 457--484, 1927.
- [5] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1928, pp. 89--110.
- [6] V. Fock, "Selfconsistent field "mit Austausch Natrium," *Zeitschrift Physik*, pp. 795--805, 1930.
- [7] P. a. K. W. Hohenberg, "Density functional theory (DFT)," *Phys. Rev*, p. B864, 1964.
- [8] M. Levy, "Proc. Natl," *Acad. Sci. USA.*, p. 6062, 1979.
- [9] M. Levy, "Electron densities in search of Hamiltonians," *Physical Review A*, p. 1200, 1982.
- [10] W. a. S. L. J. Kohn, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review*, p. A1133, 1965.
- [11] D. M. a. A. B. J. Ceperley, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Physical review letters*, p. 566, 1980.
- [12] P. A. M. a. T. P. L. a. T. P. L. a. H. O. Taylor, *A quantum approach to condensed matter physics*, Cambridge university press, 2002.
- [13] P. Fulde, *Electron correlations in molecules and solids*, Springer Science & Business Media, 1995.
- [14] U. a. H. L. Von Barth, "A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, p. 1629, 1972.
- [15] A. a. C. J. Rajagopal, "Inhomogeneous electron gas," *Physical Review B*, p. 1912, 1973.
- [16] F. a. V. D. J. P. a. O. I. B. Herman, "Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems," *Physical Review Letters*, p. 807, 1969.

- [17] P. S. a. v. B. U. Svendsen, "Gradient expansion of the exchange energy from second-order density response theory," *Physical Review B*, p. 17402, 1996.
- [18] D. C. a. M. M. Langreth, "Easily implementable nonlocal exchange-correlation energy functional," *Physical Review Letters*, p. 446, 1981.
- [19] J. P. Perdew, "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas," *Physical Review B*, p. 8822, 1986.
- [20] A. a. Z. ., S. Vlek Jr, "Modeling of charge-transfer transitions and excited states in d6 transition metal complexes by DFT techniques," *Coordination Chemistry Reviews*, pp. 258--287, 2007.
- [21] I. a. M. D. a. G. Z. Obot, "Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors.," *Corrosion Science*, pp. 1--30, 2015.
- [22] H. J. a. P. J. D. Monkhorst, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical review B*, p. 5188, 1976.
- [23] D. a. S. M. a. C. C. Hamann, "Norm-conserving pseudopotentials," *Physical Review Letters*, p. 1494, 1979.
- [24] D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism," *Physical review B*, p. 7892, 1990.



Chapitre III
Résultats et discussion

III.1 Introduction

Ce chapitre est consacré aux résultats et discussions de nos calculs qui consistent à étudier les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des composés $\text{Sr}_8\text{Si}_{46}$ par le code de calcul CASTEP qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

III.2 Détail de calcul

Les différentes propriétés structural, élastique et optique de $\text{Sr}_8\text{Si}_{46}$. Son calculés avec le code CASTEP [1] basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), le formalisme du pseudo potentiel et des ondes planes (PW-PP). L'énergie d'échange et de corrélation est évaluée dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) [2].

Nous avons procédé à l'optimisation des structures $\text{Sr}_8\text{Si}_{46}$ pour calculer les propriétés physiques par le calcul ab-initio. Pour avoir une structure bien optimisée on doit aborder le calcul par une étude de convergence de l'énergie totale de la maille en fonction de :

- L'énergie cinétique de coupure afin de limiter le nombre des ondes planes dans la base ou la fonction d'onde est définit.
- L'échantillonnage des points K de la première zone de Brillouin dans le réseau réciproque. Ensuite on passe à l'optimisation de la structure qui consiste à minimiser à la fois l'énergie totale de la maille et les forces exercées sur les atomes en fonction des positions atomiques x, y et z et en fonction des paramètres de maille a, b, c.

III.2.1 étude de convergence

Le tableau III.1 exhibe les électrons de valences pris en considération durant les calculs par le code CASTEP.

Tableau III 2 :Electrons de valences des atomes Sr , Si .

Matériaux	Atomes	Position Atomique
Sr ₈ Si ₄₆	Sr	4s ² 4p ⁶ 5s ²
	Si	3s ² 3p ²

Pour gagner du temps et comme notre station est puissante, nous avons pris l'énergie de coupure la plus élevée atteinte par les chercheurs, qui est de (650 à 800 eV), pour compléter l'étude de nos propriétés physique.

III.3 Propriétés structurales

L'étude structurale est une étape importante dans un calcul ab initio. Par la suite, la connaissance des paramètres de maille et les positions atomiques optimales, nous offert à accéder aux autres propriétés électroniques, optique et élastiques. Nos calculs sont effectués à l'aide du code CASTEP on utilisant la méthode GGA (PBE), et pour obtenir une structure stable pour notre composé, il est nécessaire de faire une relaxation de la structure afin de minimiser les forces d'Hellmann-Feynman qui s'exercent sur les atomes, et par conséquent on aura les positions atomiques optimales. On va rapporter le tableau III.2, qui contient aussi les valeurs expérimentales et celles obtenues par d'autres calculs pour la comparaison. On a parfois besoin de faire plusieurs cycles d'optimisation pour arriver à la structure optimale .

Tableau III 3.Les paramètres de maille de Sr₈Si₄₆

Paramètres	Sr ₈ Si ₄₆	
	Nos calculs	Exp [3]
a (Å)	10.2804	10.2675
V (Å ³)	1086.50077	1082.41583

Tableau III 4. Les positions atomiques de Sr_8Si_{46} .

Matériaux	Atomes	X		Y		Z	
		Nos calculs	Exp [3] [5]	Nos calculs	Exp [3] [5]	Nos calculs	Exp [3] [5]
Sr_8Si_{46}	Sr	0.19025	0.19016	0.19025	0.19016	0.19025	0.19016
	Si	0.250	0.250	0.5000	0.5000	0.0000	0.0000

Comme le montre le tableau III.2. Nos valeurs de paramètres de maille obtenues sont en parfait accord avec les valeurs expérimentales.

III.4 Propriétés électroniques

L'objet principal de cette étude est de connaître la nature des liaisons entre atomes, la structure des bandes d'énergie et la densité d'états électroniques totale et partielles. Dans ce qui suit. Nous présentons les résultats de calcul des propriétés électroniques qui comprennent la structure des bandes d'énergie et la densité d'état électronique DOS et PDOS pour la structure de Sr_8Si_{46} .

III.4.1 Structure de bande électronique

Les structures de bandes dans Sr_8Si_{46} sont présentées de -15 et +2 eV, ainsi que les directions dans lesquelles la haute symétrie de la première région de Brillouin est corrélée, sont corrélées avec les paramètres de réseau reconnus par la méthode GGA est représentée sur la figure III 1.

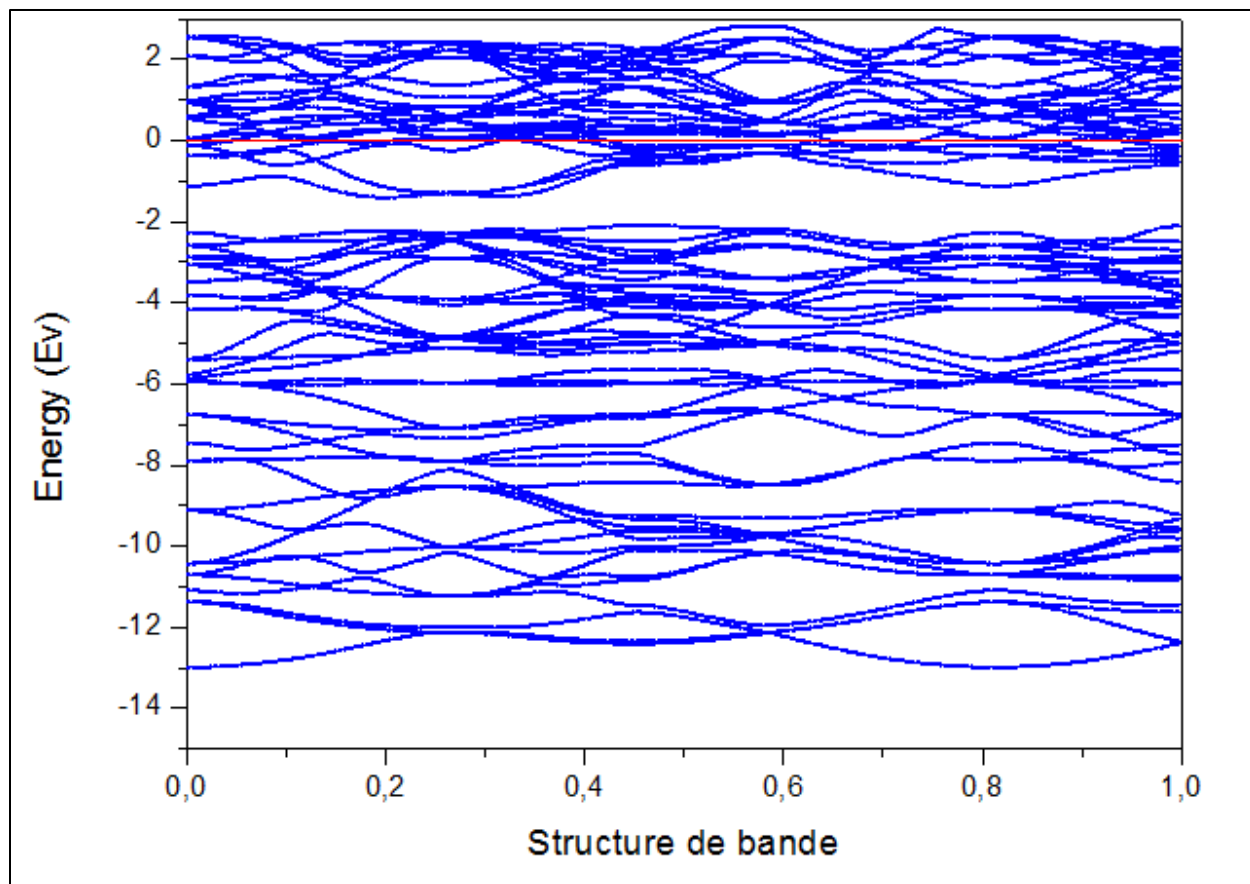


Figure III .1 : Structure de bande du Sr₈Si₄₆.

Pour Sr₈Si₄₆, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction est situé au point G avec une énergie de 0.68 eV, ce qu'il montre qu'il appartient au semiconducteur à gap directe, est que nos résultat est en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux obtenus par d'autres auteurs 0.72 eV.

Une autre observation peut être faite; le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction pour notre matériau n'est pas très dispersif [3, 4]. Dans la direction G pour Sr₈Si₄₆ les bandes d'énergie sont plates. C'est une caractéristique typique des cristaux uniaxiaux, où l'anisotropie du cristal affecte la structure de bande électronique.

III.4.2 Densité d'état électronique (DOS) :

Afin de déterminer l'origine des trois parties entièrement séparées qui caractérisent la structure de bandes électroniques de notre matériau dans la fenêtre considérée pour l'énergie, nous avons calculé la densité d'état électronique totale (TDOS : total density of state) ainsi que la densité d'état partiel (PDOS : partial density of state).

En analysant la densité d'états afin d'avoir la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments. Le code de calcul CASTEP nous a permis d'obtenir des courbes de DOS total et partiel [5, 6]. On peut remarquer que les états de valences sont divisés en deux éléments

La figure III 2. Montre la densité électronique d'état total (TDOS : densité d'état total) et la densité d'état partiel (PDOS : densité d'état partiel) de $\text{Sr}_8\text{Si}_{46}$, pour une compréhension plus approfondie de la structure électronique, nous avons analysé la densité des états électroniques de notre matériau.

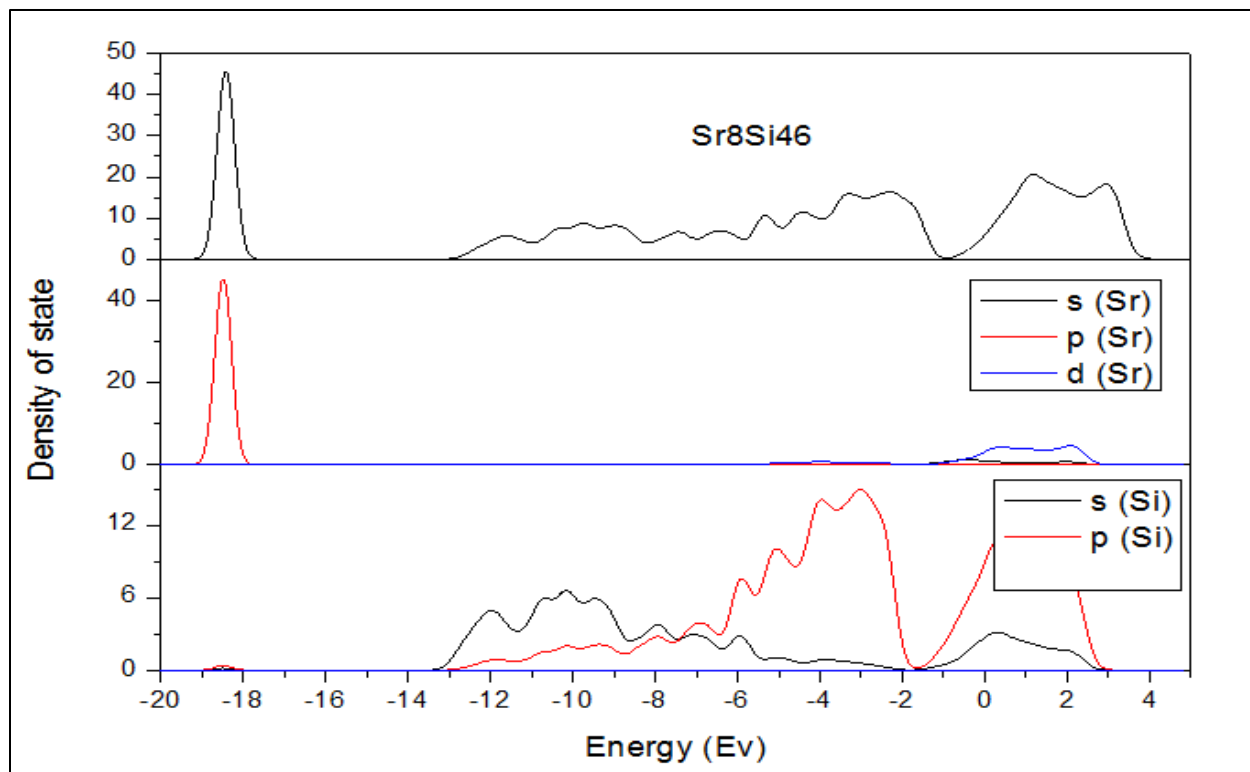


Figure III. 2 .Densité d'état électronique total et partiel du Sr_8Si_{46} .

D'après le figure III.2 on remarque que :

- ❖ La partie interne qui situé à partir de [-18 et -19 eV], l'énergie intermédiaire dans cette gamme est dominé par l'orbital p des atomes Sr. Pour la partie qui situé [-14 et -7 eV] on a trouvé qu'était accaparé par l'orbital (3s de Si).
- ❖ La partie externe des bandes de valences se situe dans les domaines [-7 et 0 eV] est monopolisé par l'orbital (3p de Si), Pour la partie externe autour de [0 et 4 eV] on note que l'orbite dominant est (p de Si) ainsi qu'une contribution de l'orbitale p et d des atomes de Sr.

III.5 Propriétés élastique

Nous avons calculé les propriétés d'élasticité selon le modèle décrit dans le deuxième chapitre. Les constantes élastiques C_{ij} déterminent la réponse d'un matériau aux forces extérieures (contraintes), elles jouent un rôle important dans la résistance mécanique du matériau. Elle permet également de connaître la nature des liaisons entre niveaux atomiques voisins, car elle peut être une source d'information sur l'anisotropie du matériau et enfin sur la stabilité mécanique de la structure.

Le matériau Sr_8Si_46 qui cristallise dans le système cubique, possède trois constants élastiques indépendants à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} [7, 8].

Tableau III 5. Les propriétés élastique de Sr_8Si_46 en GPa.

Les paramètres	Nos calculs	Théorique [3]
C_{11}	106.14414	98.07
C_{12}	58.32600	62.2
C_{44}	26.46457	13.46

Tableau III 6. Les constantes élastiques en fonction de la symétrie de cristal.

Système cristallin	Groupe ponctuel de symétrie	Nombre des constantes indépendantes	Les constantes élastiques
Cubique	23, m-3, 432, 43m, m3m	03	C_{11}, C_{12}, C_{44}
Hexagonal	6, -6, 6/m, 622, 6mm, -62m, 6/mmm	05	$C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{12}, C_{13}$
Trigonal	32, 3m, -3m	06	$C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{12}, C_{13}, C_{14}$
(rhomboédrique)	3, -3	07	$C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{15}$
Tétragonal	422, 4mm, -42m, 4/mmm	06	$C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{66}, C_{12}, C_{13}$
(quadratique)	4, -4, 4/m	07	$C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{66}, C_{12}, C_{13}, C_{16}$
Orthorhombique	222, mm2, mmm	09	$C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}, C_{12}, C_{13}, C_{23}$
Monoclinique	2, m, 2/m	13	$C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}, C_{12}, C_{13}, C_{15}, C_{23}, C_{25}, C_{35}, C_{46}$
Triclinique	1, -1	21	$C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}, C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{15}, C_{16}, C_{23}, C_{24}, C_{25}, C_{26}, C_{34}, C_{35}, C_{36}, C_{45}, C_{46}, C_{56}$

III.5.1 critères de stabilité mécanique des Sr_8Si_46

La condition de stabilité mécanique est déterminée par la condition de stabilité de born pour une structure cubique comme suit:

$$C_{11} > 0 \text{ et } C_{44} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0$$

a. Critères de stabilité mécanique pour le $Sr_8 Si_{46}$

$$C_{11} (106.14414) > 0, C_{44} (26.46457) > 0, C_{11} (106.14414) - C_{12} (58.32600) > 0,$$

$$C_{11} (106.14414) + 2C_{12} (58.32600) > 0.$$

- Selon les critères de Born, et après que toutes les conditions de stabilité mécanique sont remplies, nous concluons que notre matériau est mécaniquement stable.
- Comme la valeur de C_{11} est élevée, cela indique que le matériau a une bonne résistance à la compression sous l'influence d'une contrainte uniaxiale selon les trois directions x, y et z.
- Une valeur faible de C_{44} indique que ce matériau est moins résistant au cisaillement dans les plans (100), (010) et (001) que la céramique ordinaire.

Module de compressibilité :

$$\mathbf{B} = \frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{12}) \quad \text{III.1}$$

Module de cisaillement :

$$\mathbf{G} = \frac{(c_{11} - c_{12} + 3c_{44})}{5} \quad \text{III.2}$$

$$\mathbf{G}' = \frac{(c_{11} - c_{12})}{2} \quad \text{III.3}$$

Le module de young :

$$\mathbf{E} = \frac{9BG}{3B + G'} \quad \text{III.4}$$

Le rapport de poisson :

$$\nu = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{B} \right) \quad \text{III.5}$$

Tableau III. 7. Module de compressibilité, module de cisaillement, module de Young et coefficient de poisson de $\text{Sr}_8\text{Si}_{46}$.

Matériaux	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	E	ν	B/G
$\text{Sr}_8\text{Si}_{46}$	74.26	74.26	74.26	25.44	25.38	25.41	68.42	0.34	2.92

On remarque d'après le Tableau :

- ❖ Le rapport entre le module de compressibilité et le module de cisaillement B/G est représenté comme un indicateur de ductilité et de fragilité du matériau .
Si $B/G > 1,75$, le matériau sera un matériau ductile. Par contre, si $B/G < 1,75$, notre matériau est cassant, d'après les résultats, on a trouvé **2.92** pour $\text{Sr}_8\text{Si}_{46}$. donc, notre matériau est un matériau ductile.
- ❖ Le comportement élastique d'un matériau est le plus souvent caractérisé par le module d'élasticité appelé aussi module de young. Il est défini comme rapport de la contrainte linéaire et de la déformation linéaire, qui indique la rigidité des matériaux
- ❖ Le coefficient de poisson est proposé comme indicateur de la directivité des liaisons covalentes. Pour les matériaux covalent sa valeur ça sera faible ($\nu = 0.1$), tandis que pour les matériaux ionique sa valeur est égal à ($\nu = 0.25$) . Alors nos résultats montre que, la valeur de ν est à environ 0.34 . Pour $\text{Sr}_8\text{Si}_{46}$. Donc la liaison interatomique est dominante par la contribution ionique.

III.6 Propriétés optiques

Pour connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière en physique du solide telles que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission, nous calculons les propriétés optiques de $\text{Sr}_8\text{Si}_{46}$ et ciblons la fonction diélectrique, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption.

L'étude des propriétés optiques des matériaux solides s'est avérée être un outil puissant dans notre compréhension des applications des matériaux.

III.6.1 Fonction diélectrique

La structure de la fonction diélectrique se rapporte aux transitions associées aux structures de bandes électroniques représentées sur le Fig III 1.

Il est représenté sur les Figures III.3. On connaît les caractéristiques de la transition électronique de la bande de valence vers une bande différente qui est la bande de conduction de la partie imaginaire présente dans la fonction diélectrique, c'est-à-dire le changement de la position de l'électron dans la bande de valence vers la bande de conduction, montrant nous une réponse optique avec la valeur exacte de $E = E_V - E_C$, représentant le pic Le premier est le seuil d'absorption de la fonction diélectrique.

Tableau III .8. La grille du point k pour le calcul des paramètres optiques de Sr_8Si_{16} .

(Ecut)	Nombre de point k (k point)	Energie de coupure
Sr_8Si_{16}	21 x21x21 (286pts)	550 eV

Nous avons constaté que la fonction diélectrique de Sr_8Si_{16} est la même le long des trois axes x, y et z [9], il suffit donc de tracer les fonctions diélectriques et les indices de réfraction le long de x et y uniquement.

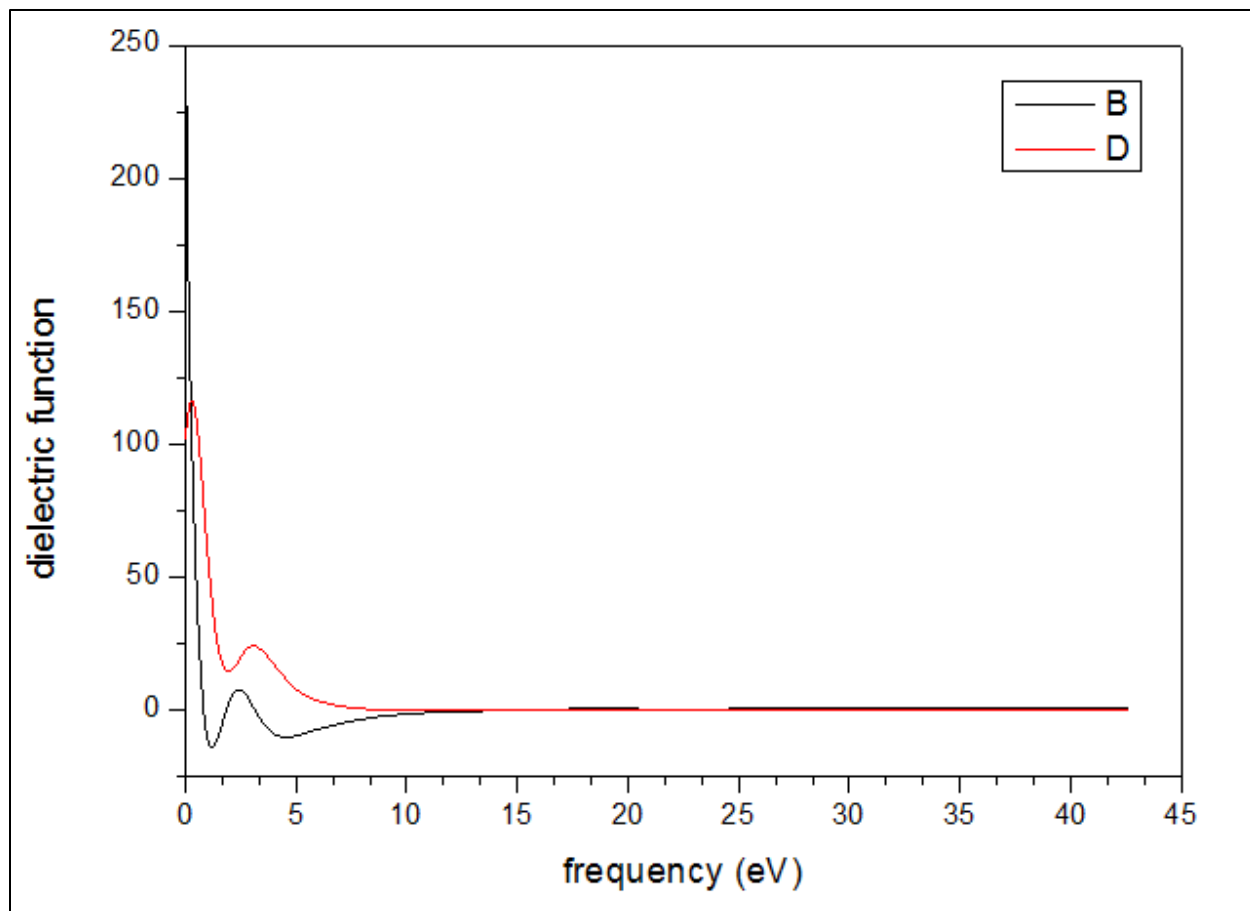


Figure III.3. Les parties réelles $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la Fonction diélectrique de $\text{Sr}_8\text{Si}_{46}$

D'après cette Figure III 3, on peut analyser la fonction diélectrique :

Dans la partie imaginaire ε_2 dans la direction a, il y a deux pics essentiels pour le $\text{Sr}_8\text{Si}_{46}$, Le premier pic situé à A à 0.8 eV et le deuxième pic situé à B à 3.30 eV correspondent principalement à la transition de p de Si avec une faible contribution de p et d des atomes de Sr.

Selon l'analyse des résultats de la fonction diélectrique, nous pouvons calculer le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction et tous les paramètres optiques de nos matériaux, avec ces paramètres, plusieurs applications peuvent être ciblées en fonction de la plage de transparence de chaque matériau individuel.

III.6.2 L'indice de réfraction $n(\omega)$ le coefficient d'absorption $I(\omega)$

La figure III 4. Montre le coefficient d'absorption $I(\omega)$, le spectre de perte d'énergie $L(\omega)$, et la réflectivité $R(\omega)$ pour Sr_8Si_{46} :

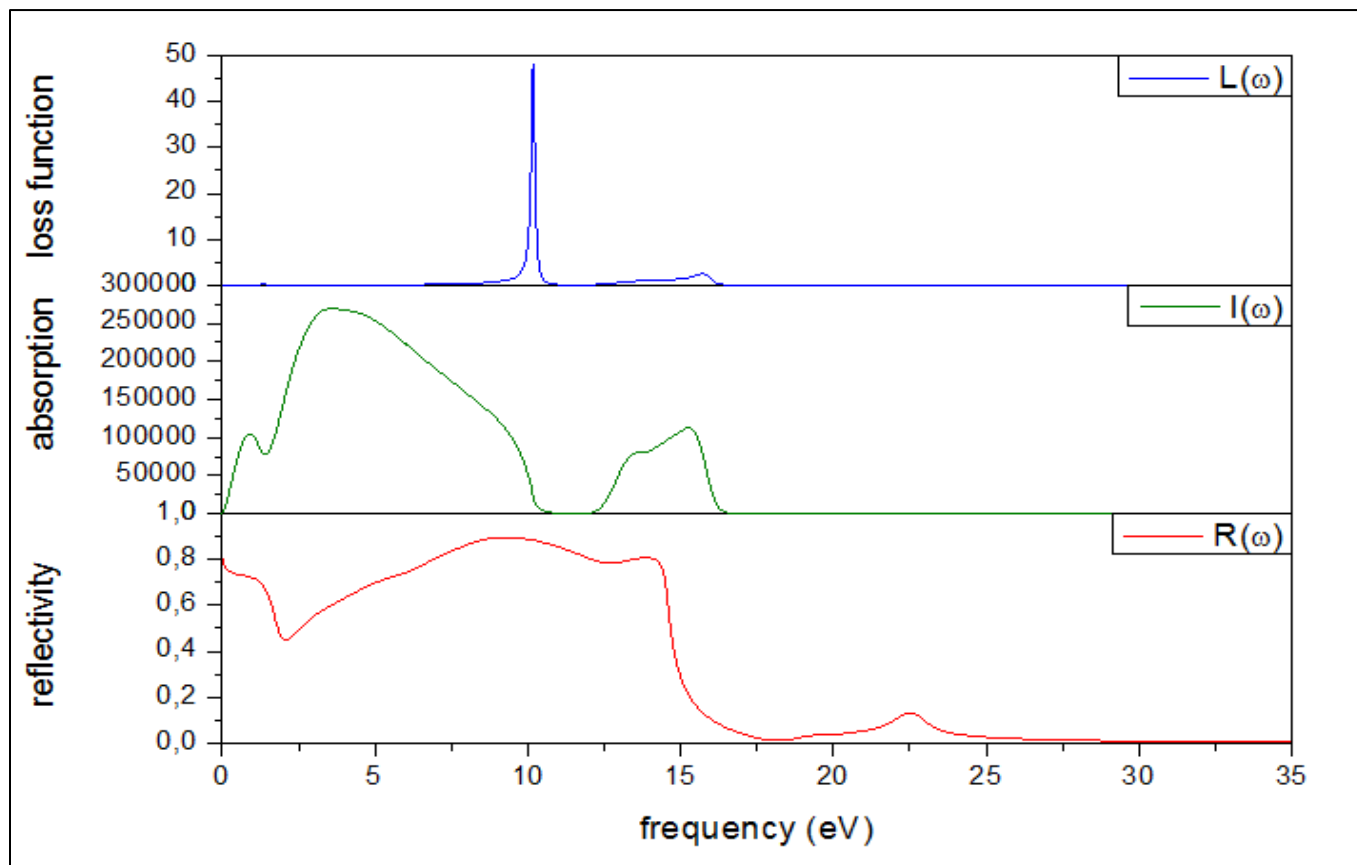


Figure III. 4 : Les propriétés optiques calculé : coefficient d'absorption $I(\omega)$, le spectre de perte d'énergie $L(\omega)$, et la réflectivité $R(\omega)$ du $Sr_8 Si_{46}$.

Les courbes des coefficients d'absorption montrent qu'il y a deux régions d'absorption pour Sr_8Si_{46} .

Pour Sr_8Si_{46} , la première région est comprise entre 0 eV et 15,7 eV, ce qui correspond à une transition nominale de 50 μm à 100 nm, ce qui signifie que $Sr_8 Si_{46}$ absorbe à partir de 0,5 eV de la moitié de la région proche infrarouge même à 15,7 eV intense Ultra-violet. Absorbe dans la plupart des zones de rayons UV. La deuxième région d'absorption se situe entre 17 eV et 25 eV (79 nm-16 nm) dans les régions UV intenses.

III.7 Conclusion

Par un calcul ab-initio qu'est basé sur la DFT et la méthode du pseudo-potentiel à ondes planes on a déterminées les propriétés structurales, électriques, élastiques et optiques de notre matériau étudié $\text{Sr}_8\text{Si}_{46}$.

- ❖ Pour les paramètres de maille en utilisant la méthode de GGA-PBE et on a trouvé que nos calculs sont en parfait accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.
- ❖ Les calculs qui sont effectués sur la structure électronique à travers les structures de bandes électroniques et les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) ont présenté le matériau comme des semi-conducteur à large gap directe et indirecte pour $\text{Sr}_8\text{Si}_{46}$.
- ❖ Le calcul des constantes et les modules qui décrivent le comportement élastique du matériau a montré qu'il a une stabilité mécanique.
- ❖ Par rapport à l'étude des propriétés optiques ont été calculées et commentées pour une large gamme de fréquence spectrales et même nous a donné une idée sur le domaine d'utilisation dans les applications optiques.

References

- [1] S. J. a. S. M. D. a. P. C. J. a. H. P. J. a. P. M. I. a. R. K. a. P. M. C. Clark, "First principles methods using CASTEP," *Zeitschrift kristallographie-crystalline materials*, pp. 567-570, 2005.
- [2] J. W. a. K. A. D. a. N. J. a. P. J. P. a. S. J. Furness, "Accurate and numerically efficient r2SCAN meta-generalized gradient approximation," *The journal of physical chemistry letters*, pp. 8208-8215, 2020.
- [3] C. a. P. M. Cros, "Sur les phases de type clathrate du silicium et des ments apparents (C, Ge, Sn): Une approche historique," *Comptes Rendus Chimie*, pp. 1014-1056, 2009.
- [4] S. Hbert, "La recherche de nouveaux matriaux thermoelectriques," *Reflets de la physique*, pp. 18-22, 2014.
- [5] J. B. Labegorre, Synthse et caractrisation de matriaux oxydes et oxylfures pour applications thermoelectriques., Normandie Universit, 2018.
- [6] Z. CHEGLOUFA, Caractrisation des proprits lectriques et optiques des compos Cd_{1-x}Zn_xS: Application aux cellules solaires CIGS., Univ M'sila, 2020.
- [7] M. a. o. BENKABOU, Etude des proprits structurales, lectroniques, lastiques et magntiques des alliages Heusler CoRhMnZ (Z= Al, Ga, Ge et Si), 2015.
- [8] M. a. P. G. Delannoy-Coutris, "Etude thorique du comportement avec la temprature des modules lastiques des solides symtrie cubique," *Journal de Physique*, pp. 1287-1296, 1983.
- [9] H. BELABBAS, Investigation thorique des proprits lastiques des semiconducteurs, Universit Mohamed BOUDIAF de M'Sila, 2016.



Conclusion générale et Perspective

Conclusion générale et Perspectives

Dans le présent travail, nous avons essayé d'étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des clathrates de $\text{Sr}_8\text{Si}_{46}$ à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudo potentiels à ondes planes comme ils sont implémentés dans le code CASTEP.

Le matériau choisis pour cette étude est le $\text{Sr}_8\text{Si}_{46}$, vue leur propriétés remarquables, notamment leur importante stabilité mécanique et optiques.

- ❖ En premier lieu dans le premier chapitre nous avons effectué une étude bibliographique des clathrates de silicium et leurs propriétés électroniques et thermoélectriques, on a aussi parlé sur les différents types de clathrates de silicium.
- ❖ Après dans le deuxième chapitre on a détaillé le cadre théorique avec lequel on a effectué le calcul des différentes propriétés étudié dans les chapitres III.
- ❖ Pour le troisième chapitre où nous avons présenté les résultats de nos calculs et leurs interprétations, le calcul de la structure électronique révéla que $\text{Sr}_8\text{Si}_{46}$ possède un gap directe de 0.68 eV.

Après le calcul des propriétés mécanique de $\text{Sr}_8\text{Si}_{46}$ on a trouvé que nos matériaux possèdent de bonnes propriétés mécaniques et leurs conditions de stabilité mécanique sont satisfaites. Et par rapport à le calcul des différentes propriétés optiques coefficient d'absorption $I(\omega)$, le spectre de perte d'énergie $L(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$ nous a permis d'avoir une idée sur les applications de ces matériaux.

Nos résultats obtenus des différents calculs des propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques pour le matériau montrent que ces matériaux sont des bons candidats pour divers domaines technologiques selon les propriétés calculées. Les intervalles de bande calculés sont compatibles avec les valeurs théoriques disponibles mais moins que les valeurs expérimentales en raison de la sous-estimation bien connue de la DFT.

Les travaux du présent mémoire présentent une contribution à l'étude par voie ab-initio de quelques propriétés physiques des clathrates de silicium ($\text{Sr}_8\text{Si}_{46}$), Cependant, elles restent encore d'autres propriétés de ces composés qui méritent tel que l'effet de la pression et la température sur les différentes propriétés de ces matériaux ainsi que l'étude des autres phases des matériaux qui possèdent un changement de phase dans cette famille des clathrates.

Résumé :

Ce manuscrit présente une étude modélisatrice qui se concentre sur le développement de calculs ab-initio des propriétés électroniques, structurales, mécaniques et optiques des clathrates, qui sont des prometteurs dans une variété de domaines tels que la catalyse. Le calcul a été mené dans le cadre général de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), le formalisme du pseudo potentiel et des ondes planes (PW-PP). L'énergie d'échange et de corrélation est évaluée dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE). Nos résultats sont documentés et comparés avec les données théoriques et expérimentales et ils sont en très bon accord avec celle de l'expérimental.

Abstract

This manuscript presents a modeling study that focuses on the development of ab-initio calculations of the electronic, structural, mechanical and optical properties of clathrates, which are promising in a variety of fields such as catalysis. The calculation was conducted within the general framework of the functional theory of density (DFT), the formalism of pseudo potential and plane waves (PW-PP). The exchange and correlation energy is evaluated as part of the generalized gradient approximation (GGA-PBE). Our results are documented and compared with theoretical and experimental data and they are in very good agreement with that of the experimental.

ملخص:

تقدم هذه دراسة نموذج، تقوم على الحساب ab -initio للخصائص الإلكترونية الميكانيكية والضوئية للمواد ذات الاغلاق والتي تعد مرشح واعد في العديد من المجالات تم اجراء الحساب في الإطار العام لنظرية الكثافة الوظيفية (DFT) لأول مرة في هذه الأطروحة ، تم توثيق نتائجنا ومقارنتها بالبيانات النظرية والتجريبية ، وهي في توافق جيد جداً مع البيانات التجريبية.