

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



كلية العلوم
Faculté des Sciences
Département : Sciences de la matière

Mémoire de Master
Pour obtenir le diplôme de Master

Domaine : Sciences de la matière

Option : Physique appliquée

Présenté par :

REBROUBE Mebarka

Thème

Etude ab initio des propriétés structurales, électroniques et élastiques
des composés chalcogénures pérovskites $InMS_3$ (M= Sb, Bi)

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. ARAR Rabie	MCB	Président
Mr. BOUROUROU Yahia	MCA	Examineur
Mr. FAID Fares	MCB	Examineur
Mr. BOUCHENAFI Mohamed	MCA	Encadreur
Mr. BENARRUODJ Abdelkrim	MAA	Co-encadreur
Mr. FADLA Mohamed Abdelilah	Docteur	Invité

Année Universitaire 2021/2022

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail :

A mon père, qui m'a soutenue durant toutes les années des études, et qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir.

A celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, Qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère.

A mes frères Abdallah, Elhachemi, Abdalouhab A mes sœurs Khadidja, Asia, Marwa, Samia, Imane.

A toute ma famille, A tous mes amis. Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagnaient durant mon chemin d'études, à tous mes collègues d'étude.

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.

A tous ceux qui ont sacrifié leur temps pour la science.

Tous ceux qui me sont chers...

MEBARKA

Remerciements

Je remercie ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de terminer ce travail.

Je tiens tout d'abord exprimé mes remerciements les plus vifs à mon encadreur Mr. BOUCHENAJA Mohamed Maître Conférence -A à l'Université de Laghouat. Je lui exprime particulièrement toute ma reconnaissance pour sa patience, ses encouragements, son aide, son dévouement pour le travail, et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.

Mes plus vifs remerciements vont également à Monsieur BENARROUJ Abdelkrim Maître-Assistant-A à l'université de Laghouat pour le suivi de ce travail.

J'exprime mes sincères remerciements à monsieur ARAR Rabie Maître Conférence -B à l'Université de Laghouat, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire. Je remercie également tous les membres de jury, en l'occurrence Messieurs : BOUROUROU Yahia, FAID Fares, FADLA Mohamed Abdalilah pour avoir accepté d'examiner ce travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Enfin, j'exprime ma gratitude à toute personne qui m'a enseigné ou m'a appris.

TABLE DES MATIERES

Liste des figures	IV
Liste des tableaux	V
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Généralités sur les pérovskites

I.1 Introduction	4
I.2 Généralités sur les matériaux pérovskites.....	4
I.2.1 Description de la structure pérovskite	4
I.2.2 Critères de stabilité de la structure pérovskite	7
I.2.3 Les types de matériaux pérovskites.....	9
I.2.4 Propriétés des matériaux pérovskites et leurs applications.....	10
I.3 Les chalcogénure pérovskites InMS_3 (M=Sb, Bi).....	11
I.3.1. La synthèse	11
I.3.2 Propriétés et applications.....	13
Références.....	14

Chapitre II : Cadre théorique

II.1 Introduction.....	16
II.2 L'équation de Schrödinger.....	16
II.3 Les approximations.....	18
II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer.....	18
II.3.2 Approximation de Hartree.....	19
II.3.3 Approximation Hartree-Fock.....	19
II.4 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	20
II.4.1-Théorème de Hohenberg et Kohn.....	21
II.4.2 Les équations de Kohn –Sham.....	21
II.4.3 Fonction d'échange et de corrélation.....	23

II.5 Implémentation pratique de la DFT.....	25
II.5.1 Échantillonnage de la zone de Brillouin.....	26
II.5.2 La méthode des ondes planes (PW).....	26
II.5.3 La base d'onde plane.....	26
II.6 Le pseudopotentiel.....	27
II.6.1 Pseudopotentiels de Vanderbilt Ultrasoft.....	28
II.7 Code de calcul : CASTEP.....	29
II.8 Propriétés électroniques.....	29
II.9 Les propriétés élastiques.....	30
II.9.1 Elasticité des solides isotropes.....	30
II.9.2 Conditions de stabilité mécanique.....	31
II.9.3 Modules d'élasticités macroscopiques.....	32
II.9.4 Anisotropie élastique.....	33
Références	34

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Introduction.....	36
III.2 Détails de calculs.....	36
III.3 Convergence de Ecut et NK-point.....	36
III.4 Propriétés structurales.....	38
III.5 Propriétés électroniques.....	40
III.5.1 Structure de bandes.....	40
III.5.2 Densité d'états électroniques.....	42
III.5.3 Analyse de population de Mulliken.....	43
III.6 Propriétés élastiques.....	44
III.6.1 Tenseur des Constantes élastiques C_{ij}	44
III.6.2 Modules d'élasticité.....	45
III.6.3 Représentation 3D de la dépendance directionnelle du module de Young.....	46

Références.....	48
Conclusion générale.....	50
Résumé.....	51

Liste des figures

Chapitre I

- Figure I.1** : Une des représentations de la structure pérovskite..... 5
- Figure I.2** : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 6
- Figure I.3** : Directions de déformations privilégiées dues au déplacement de l'ion dans l'octaèdre des ions d'oxygènes.....7
- Figure I.4** : La structure Orthorhombique de $InSbS_3$ et de $InBiS_3$12
- Figure I.5** : les octaèdres InS_6 et les tétraèdres MS_4 ($M=Sb, Bi$) des deux matériaux.....13

Chapitre II

- Figure II.1** : Le cycle auto-cohérent de la résolution des équations de KS et DFT.....23
- Figure II.2** : Illustration schématise le potentiel de tout- électron et pseudo-électron et leurs fonctions d'ondes correspondantes.....28
- Figure II.3** : Structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct.....29

Chapitre III

- Figure III.1** : Convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cut} pour les deux composés $InSbS_3$ et $InBiS_3$37
- Figure III.2** : Convergence de l'énergie totale en fonction de N_{kpt} pour les deux composés $InSbS_3$ et $InBiS_3$38
- Figure III.3** : La structure des bandes d'énergie des deux composés $InSbS_3$, $InBiS_3$ calculées par GGA-PBE.....41
- Figure III.4** : Structures des bandes d'énergie des composés $InSbS_3$ et $InBiS_3$ calculées par HSE06..42
- Figure III.5** : distribution de la densité des états électroniques calculée par GGA-PBE.....43
- Figure III.6** : le comportement du module de Young E du composé $InSbS_3$ et $InBiS_3$ dans les différentes directions cristallographiques.....47

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : L'évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.....	7
Tableau I.2 : Rayons ioniques d'après les tables de Shannon et Prewitt.....	8
Tableau I.3 : Facteur de tolérance des composés étudié.....	8
Tableau I.4 : Facteur d'octaèdre des composés étudié.....	8
Tableau I.5 : Exemples des pérovskites et leurs domaines d'application.....	11
Tableau I.6 : Les positions atomiques du InSbS_3	12
Tableau I.7 : Les positions atomiques du InBiS_3	12

Chapitre II

Tableau II.1: Le nombre des constantes élastiques C_{ij} pour chaque système cristallin.....	31
Tableau II.2 : La signification physique de chaque module d'élasticité et son équation en fonction des C_{ij} (méthodes de Voigt et Reuss).....	32

Chapitre III

Tableau III.1: Les paramètres structuraux expérimental(Exp) et calculer(Cal) : Les paramètres de maille (a, b et c) volume (V) et la densité (ρ) pour les composés InSbS_3 , InBiS_3	39
Tableau III.2: Les coordonnées atomiques (x,y,z) expérimental(Exp) et calculer(Cal) pour les composés InSbS_3 , InBiS_3	39
Tableau III.3: Charges partielles et totales et population de Mulliken des liaisons atomique dans les matériaux InMS_3 (M= Sb, Bi).....	44
Tableau III.4: les valeurs des éléments tenseurs d'élasticité pour les deux matériaux InSbS_3 et InBiS_3	44
Tableau III.5: Modules d'élasticité isotropes des deux composés InSbS_3 et InBiS_3	45

Introduction

générale

Introduction générale

Les pérovskites font une grande partie des manteaux de la croûte terrestre et donc l'étude des propriétés physiques de ces composés est hautement souhaitable à cause de leurs importances dans le domaine technologique, ils révèlent de nombreuses propriétés physiques intéressantes du point de vue étude théorique et expérimental, qui touchent la haute puissance thermoélectrique, la ferroélectricité, la supraconductivité, le transport dépendant du spin, la magnétorésistance [1]. Les propriétés magnétiques et optiques sont les caractéristiques communément observées de ces matériaux. Ces matériaux sont fréquemment utilisés comme capteurs, substrats, électrode catalytique dans les piles à combustible et sont également des candidats prometteurs pour l'optoélectronique.

La structure pérovskite est de la forme générale ABX_3 , la plupart de ces composés existent sous forme d'oxydes ($BaTiO_3$, $SrThO_3$, $GdFeO_3$...etc.), des fluorures ($CsPbF_3$, $RbZnF_3$...etc), des sulfures ($LaYS_3$, $InBiS_3$,...), des halogénures plus lourds, des hydrures,...etc. Plusieurs études théoriques et expérimentales ont été rapportées dans la littérature concernant les propriétés physiques recherchées pour des applications technologiques ciblées comme la ferroélectricité, l'antiferromagnétisme, la semi-conductivité et les propriétés optiques.

Ces dernières années, Les chalcogénures pérovskites comme $InSbS_3$ et $InBiS_3$ a suscité un intérêt en raison de ses excellentes propriétés électriques, de sa phase abondante en terre, non toxique, simple et stable avec un point de fusion bas, peu coûteuse et respectueuse de l'environnement. Ces composés présentent d'excellentes propriétés optoélectroniques comme les grands coefficients d'absorption et une bande interdite prometteuse qui conviennent aux cellules solaires, aux dispositifs thermoélectriques, aux photodétecteurs, aux dispositifs à micro-ondes [2,3].

En raison de l'intérêt croissant pour ces composés, et de leur utilisation extensive dans la technologie existante et les applications potentielles possibles dans les dispositifs futuristes de haute technologie, l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques de ces chalcogénures pérovskites est fortement utilisée [4]. La recherche computationnelle offre des opportunités prometteuses en physique de la matière condensée et donne la possibilité de modéliser tout type de matériau, cette approche prédit les diverses propriétés en connaissant seulement sa structure avec des méthodes appelées ab initio ou des calculs de premier principe qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques, ... des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux. L'avantage dans cette étude est

qu'aucune information expérimentale n'est nécessaire pour envisager le comportement d'un matériau avant sa synthèse.

La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) est peut-être une parmi les meilleurs progrès de la physique depuis le début de la mécanique quantique, qui peut utiliser plusieurs systèmes facilement. Hohenberg et Kohn [5] construisent la théorie en 1960 et en reconnaissance de cette réalisation Walter Kohn avec John Pople ont reçu le prix Nobel (1998) en chimie. Les simulations par la DFT ont été approuvées pour être un outil précis et cohérent pour le traitement de nombreux problèmes dans la physique de la matière condensée. Les progrès de la technologie informatique et des algorithmes améliorés ont rendu possible la simulation de grands systèmes contenant 100 atomes ou plus dans une cellule unitaire. Le succès de cette méthode est remarquable dans l'explication, la reproduction et la prédiction d'une grande variété de phénomènes dans les matériaux.

Le but de ce travail est de calculer les propriétés structurales, électroniques, élastiques des composés InMS_3 ($M = \text{Sb}$ et Bi). Le manuscrit est composé de trois chapitres :

Dans le premier chapitre de notre mémoire, nous présentons un bref aperçu sur les pérovskites ainsi qu'une description des caractéristiques physiques et les applications des matériaux étudiés.

Le second chapitre présente les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les approximations employées pour résoudre les équations de Kohn-Sham. Nous présentons aussi l'approche des ondes planes pour l'expansion des orbitales monoélectroniques de Kohn-Sham[6], l'approche des pseudopotentiels ainsi que le code de calcul CASTEP utilisé dans cette étude et quelques notions fondamentales sur les propriétés élastiques que nous utilisons dans cette étude.

Enfin, le troisième chapitre est consacré à la présentation détaillée des résultats obtenus ainsi que leur interprétation de nos calculs telles que les propriétés structurales (énergie minimale, paramètre de réseau), les propriétés électroniques (structure des bandes, densité d'états électronique) et propriétés élastiques (constantes, modules d'élasticités) des composés InMS_3 ($M = \text{Sb}, \text{Bi}$).

Références

- [1]. P. Moretti, Structures électroniques d'ions de transitions dans la pérovskite BaTiO₃ par application de la méthode de diffusion multiple MSX α : propriétés optiques et électriques, Lyon 1, 1987.
- [2]. Ali, N., et al., Crystallized InBiS₃ thin films with enhanced optoelectronic properties. Applied Surface Science, 2018. 436: p. 293-301.
- [3]. El Radaf, I., et al., Fabrication and electrical characterization of the InSbS₃/n-Si heterojunction. Journal of Alloys and Compounds, 2019. 788: p. 206-211.
- [4]. I. Shein, K. Shein, A. Ivanovskii, Elastic and electronic properties and stability of SrThO₃, SrZrO₃ and ThO₂ from first principles, Journal of nuclear materials 361 (2007) 69-77.
- [5]. P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, Physical review 136 (1964) B864.
- [6]. W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Physical review 140 (1965) A1133.

Chapitre I

Etat de l'art

I.1 Introduction

Le terme pérovskite est utilisé pour désigner une classe de solides cristallins organiques de formule ABX_3 , où les éléments A et B sont des cations et X est un anion. La structure pérovskite occupe la position de premier choix pour tous les systèmes ternaires en termes de composition chimique de type ABX_3 , et ce n'est pas à cause de leur grande abondance mais aussi à cause des propriétés utiles et intéressantes qui leur sont associées concernant cette structure. Le comportement cristallographique des pérovskites est d'un grand intérêt car la plupart des structures sont cubiques. Cependant, ils sont souvent légèrement déformés, ce qui donne des structures à plus faible symétrie telles que la structure orthorhombique, tétragonale, rhomboédrique et trigonal [1].

Les pérovskites sont largement étudiées, non seulement en raison de leur structure, mais aussi parce qu'ils présentent de nombreuses propriétés intéressantes: électroniques, magnétique, électro-optique, électromécaniques et conductrices, qui sont la base de plusieurs applications existantes et potentielles [1].

Dans ce chapitre, nous présentons une généralité sur les pérovskites, leurs principaux critères de stabilité, leurs propriétés et applications et aussi nous exposons ensuite un bref historique en s'appuyant sur les travaux liés à la découverte de ces matériaux. Nous touchons aussi à leurs propriétés structurales où nous allons présenter une description de leurs structures cristallographiques.

I.2 Généralités sur les matériaux pérovskites

I.2.1 Description de la structure pérovskite

Les pérovskites forment une large famille de matériaux cristallins dont le nom dérive d'un minéral naturel : le titanate de calcium ($CaTiO_3$) identifié par le minéralogiste russe **L.A. Perovski**. La phase pérovskite est l'une des phases ternaires les plus répandues et les plus étudiées dans le domaine de la ferroélectricité.

Par extension, on désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 . La maille prototype contient une seule molécule ABO_3 avec :

- **A**, un cation de grand rayon ionique (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K, ...) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égal à 12).

- **B**, un cation de rayon ionique plus faible (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...), de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordination 6).
- **O** est l'ion d'oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type **A** et 2 du type **B**).

La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple dans le groupe de symétrie **Pm3m** (N° :221) où :

- les atomes **A** occupent les sommets des cubes,
- les atomes **B** occupent les centres des cubes,
- les atomes d'oxygène **O** occupent les faces des cubes.

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes **A** occupent le centre du cube, les atomes **B** les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube (**Figure I. 1, 2**) [2].

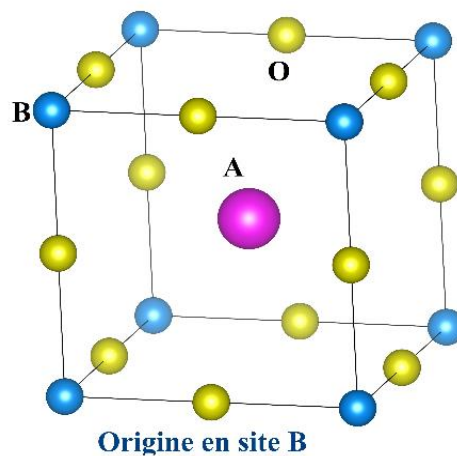


Figure I.1: Une des représentations de la structure pérovskite.

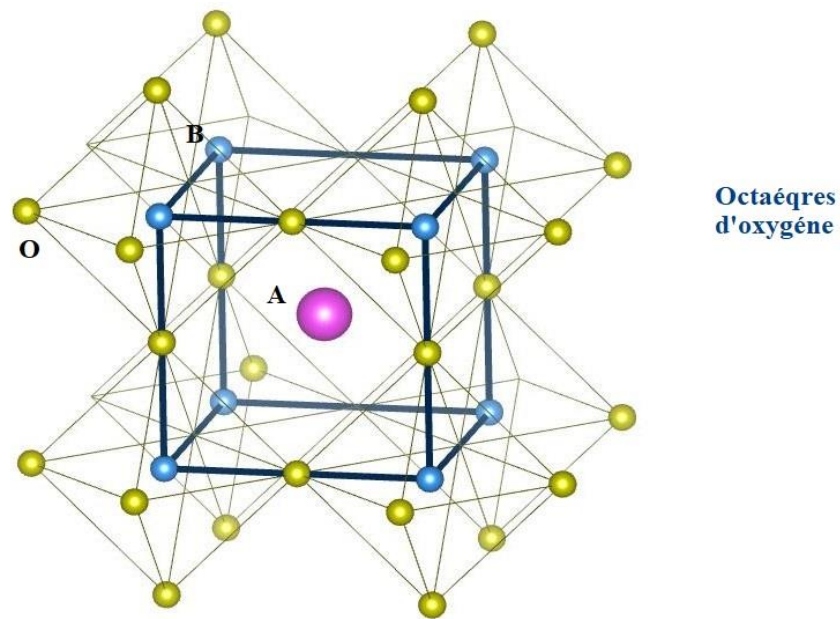


Figure I.2 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 .

On distingue généralement deux types pérovskites suivant l'occupation des sites A et B :

- Les pérovskites simples dont les sites **A** et **B** sont occupés respectivement par un seul type de cation ($BaTiO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$, $PbTiO_3$, $CaTiO_3$,...)
- Les pérovskites complexes dont l'un/ ou les deux sites **A** ou **B** est /ou sont occupés par différents types de cations ($PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$, $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$,...)

Dans la symétrie $Pm3m$ les pérovskites sont non polaires. Les structures polaires correspondent à des symétries plus basses, leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique (Dans certains cas la maille peut être distordue mais non polaire ex. : $CaSnO_3$) [2].

Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène (avec décentrage de l'ion **B**) qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions sont schématisées sur la figure I.3 :

- les 3 axes d'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique
- les 6 axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique
- les 4 axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique

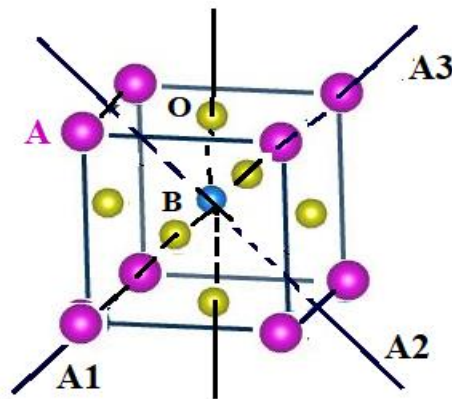


Figure I.3 : Directions de déformations privilégiées dues au déplacement de l'ion dans l'octaèdre des ions d'oxygènes.

I.2.2 Critères de stabilité de la structure pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs : facteur de tolérance et facteur d'octaèdre.

I.2.2.1 Facteur de tolérance

Goldschmidt en 1927[3] a défini un critère géométrique, appelé facteur de tolérance t ou de Goldschmidt, qui tient compte de la distance entre les ions pour définir les différentes structures dérivées de la structure pérovskite, suivant l'équation :

$$t = \frac{r_A + r_x}{\sqrt{2}(r_B + r_x)} \quad (\text{II.1})$$

où, r_A , r_B et r_x représentent respectivement les rayons des ions A, B et X.

J. B. Phillip et al [4], ont résumés l'évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance t comme suit (**tableau I.1**):

Tableau I.1: L'évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.

$t < 0.75$ Trigonale	0.75 < t < 1.06 pérovskite			$t > 1.06$ Hexagonal
	0.75 < t < 0.95 Distorsion Orthorhombique	0.96 < t < 0.99 Distorsion Rhomboédrique	0.99 < t < 1.06 Cubique	

Dans cette étude on s'intéresse aux deux matériaux, trisulfure d'indium antimoine (InSbS_3), trisulfure d'indium bismuth (InBiS_3). Pour ces deux matériaux, les rayons ioniques sont reportés dans le **Tableau I.2**. Les valeurs du facteur de tolérance sont illustrées dans **Tableau I.3**.

Tableau I.2 : Rayons ioniques d'après les tables de Shannon et Prewitt [5].

Ions	Rayon ionique (Å)
Bi^{3+}	1.03
Sb^{3+}	0.76
In^{3+}	0.8
S^{2-}	1.84

Tableau I.3 : Facteur de tolérance des composés étudié.

Composé ABS_3	Facteur de tolérance t
InSbS_3	0.72
InBiS_3	0.65

I.2.2.2 Facteur d'octaèdre

Le facteur d'octaèdre est un autre paramètre pour prédire la stabilité de la structure. Il combine le rayon ionique de site B et le rayon ionique de site X au sein d'un octaèdre dans l'équation suivante :

$$\mu = \frac{r_B}{r_x} \quad (\text{II.2})$$

Tableau I.4 : Facteur d'octaèdre des composés étudié.

Composé ABS_3	Facteur d'octaèdre
InSbS_3	0.41
InBiS_3	0.56

Selon les observations empiriques, un composé de formule chimique ABX_3 peut former une structure de pérovskite si le facteur d'octaèdre est supérieur à 0,4[6]. D'après les valeurs du facteur d'octaèdre (**Tableau I.4**), on constate que les composés trisulfure d'indium antimoine (InSbS_3), trisulfure d'indium bismuth (InBiS_3) sont des pérovskites. D'autre part, une nouvelle étude récente Korina Kuhar et *all*, montre que les matériaux chalcogénures de la stœchiométrie

AB_3 cristallise dans la phase orthorhombique de groupe d'espace $Pnma$ de prototype $GdFeO_3$ est un matériau pérovskite [7].

I.2.3 Les types de matériaux pérovskites

I.2.3.1 Pérovskite Tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement le $BaTiO_3$ ferroélectrique à la température ambiante avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas, les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordus (une liaison $Ti-O$ à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le Baryum est coordonné, par quatre oxygène à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA . Dans l'iso type $PbTiO_3$, les polyèdres TiO_6 sont plus tordus que dans le composé $BaTiO_3$, cela peut être lié à la puissance plus grande de la polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [8].

I.2.3.2 Pérovskite Rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaire respectivement avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ ou $\alpha \sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$. Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont $LaAlO_3$, $LaNiO_3$ et $LaCoO_3$ à la structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à températures élevées, il subit deux transitions de phase intéressantes [9] se transformant à une autre phase rhomboédrique (R3c à R3), où le cobalt trivalent est ordonné de telle manière à avoir une alternance des plans (111) avec haut-spin et bas-spin des ions Co (III). Au-dessus de 937°C . Une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace R3 est maintenu mais l'angle change abruptement de 60.4 à 60.0° .

I.2.3.3 Pérovskite Orthorhombique

La structure $GdFeO_3$ est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est $Pnma$ et les paramètres de mailles sont : $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Ces paramètres sont liés au pseudo maille cubique a' par : $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$ et $c \sim 2a'$ [10]. Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre GdO_{12} est sévèrement distordu, montrant des

coordinations (8+ 4). D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont $NaUO_3$, $NaMgF_3$, $LaYbO_3$ et un grand nombre de composés de lanthanide de type $LnCrO_3$, $LnGaO_3$, $LnFeO_3$, $LnMnO_3$, $LnRhO_3$ [11],...etc.

I.2.3.4 Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires ($BiMnO_3$, $BiScO_3$) monocliniques ou ($AgCuF_3$ et $CsPbI_3$, $PbSnO_3$, $BiCrO_3$, etc.) tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple : les phases de-type $GdFeO_3$ ont été fréquemment classées sur les bases d'un pseudo maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$.

I.2.3.5 Polymorphisme

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications. Par exemple, dans $BaTiO_3$ et $KNbO_3$ on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

$$\text{Rhomboédrique} \leftrightarrow \text{orthorhombique} \leftrightarrow \text{tétraogonale} \leftrightarrow \text{cubique}$$

Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo cubique avec $a' \sim 4 \text{ \AA}$. Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à plus basse température.

I.2.4 Propriétés des matériaux pérovskites et leurs applications

Les pérovskites, un véritable coffre au trésor pour la science des matériaux. Ces matériaux céramiques avec leur structure cristalline particulière présentent une variété étonnante de propriétés électroniques et magnétiques dont on cite quelques une :

- ✚ **Supraconductivité** : Les pérovskites sont des supraconducteurs à des températures élevées. Elles sont utilisées dans les condensateurs, les appareils à micro-ondes et l'électronique ultrarapide.
- ✚ **Piézoélectricité** : Ces pérovskites transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité, elles sont utilisées dans les microphones, circuit d'allumage et capteurs sous-marins.

- ✚ **Catalyseurs** : Elles accélèrent les réactions chimiques utilisées comme cathode dans les piles à combustible.
- ✚ **Magnétorésistance** : Les pérovskites changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique. Elles sont utilisées dans les bandes et les disques magnétiques.
- ✚ **Ferroélectricité** : La propriété selon laquelle un matériau possède une polarisation électrique à l'état spontané, polarisation qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur comme BaTiO₃.

Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible. Les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés. C'est aussi la raison pour laquelle on les appelle aussi les caméléons chimiques [12]. Le **tableau I.5** illustre quelques applications de matériaux pérovskites.

Tableau I.5 : Exemples des pérovskites et leurs domaines d'application.

Pérovskite	Applications
AMnO ₃ (A=Y, Sc ou Bi)	Ferroélectrique
Pb(Zr _{1-x} Ti _x)O ₃ ; PbTiO ₃	Piézoélectrique
SrTiO ₃	Semi-conducteur
AGaO ₃ (A=La, Pr ou Nd).	Supraconducteur
SrCeO ₃	Conducteur photonique
RMnO ₃ (R=Y, Lu, Ho,...)	Magnéto-résistance-géante
La _{1-x} Sr _x CoO ₃	Catalytique
BaNiO ₃ , LaFeO ₃	Photo-catalytique
SrVO ₃	Optique, Magnétique

I.3 Les chalcogénure pérovskites InMS₃ (M=Sb, Bi)

I.3.1 La synthèse

Le composé Trisulfure d'indium antimoine (InSbS₃) à la forme de couche mince a été fabriqué sur le n-Si par la technique spray pyrolyse par I.M. El Radaf et *all* [13]. Le composé L'indium de sulfure de bismuth InBiS₃ a été étudié sous la forme de films minces synthétisés à

partir de d'indium granulés et de poudres de Bi_2S_3 par la technique d'évaporation thermique réalisé par N. Ali et *all* [14]. Les deux composés ont été très peu caractérisés dans la littérature.

L'analyse XRD montre que les chalcogénures pérovskites InMS_3 ($\text{M}=\text{Sb}, \text{Bi}$) cristallisent dans la structure orthorhombique de groupe d'espace Pnma ($N^\circ :62$), et la multiplicité de la maille est $Z=4$. Les paramètres géométriques sont : $a = 9.3 \text{ \AA}$, $b=3.816 \text{ \AA}$, $c=13.348 \text{ \AA}$ pour le composé InSbS_3 , et $a = 9.927 \text{ \AA}$, $b = 3.889 \text{ \AA}$, $c = 13.222 \text{ \AA}$ pour le composé InBiS_3 . Les positions atomiques sont représentées dans le **tableau I.6** et **I.7**. La **figure I.4** et **I.5** illustre la structure orthorhombique, les octaèdres InS_6 et les tétraèdres MS_4 ($\text{M}=\text{Sb}, \text{Bi}$) des deux matériaux étudiés.

Tableau I.6 : Les positions atomiques du InSbS_3

Positions atomiques	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
<i>In</i>	0.65000	0.25	0.45448
<i>Sb</i>	0.02773	0.25	0.64894
<i>S(1)</i>	0.5036	0.25	0.61642
<i>S(2)</i>	0.1589	0.25	0.48494
<i>S(3)</i>	0.8092	0.25	0.29201

Tableau I.7 : Les positions atomiques du InBiS_3

Positions atomiques	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
<i>In</i>	0.15000	0.25	0.04552
<i>Bi</i>	0.02773	0.25	0.64894
<i>S(1)</i>	0.15890	0.25	0.48494
<i>S(2)</i>	0.30920	0.25	0.20799
<i>S(3)</i>	0.50360	0.25	0.61642

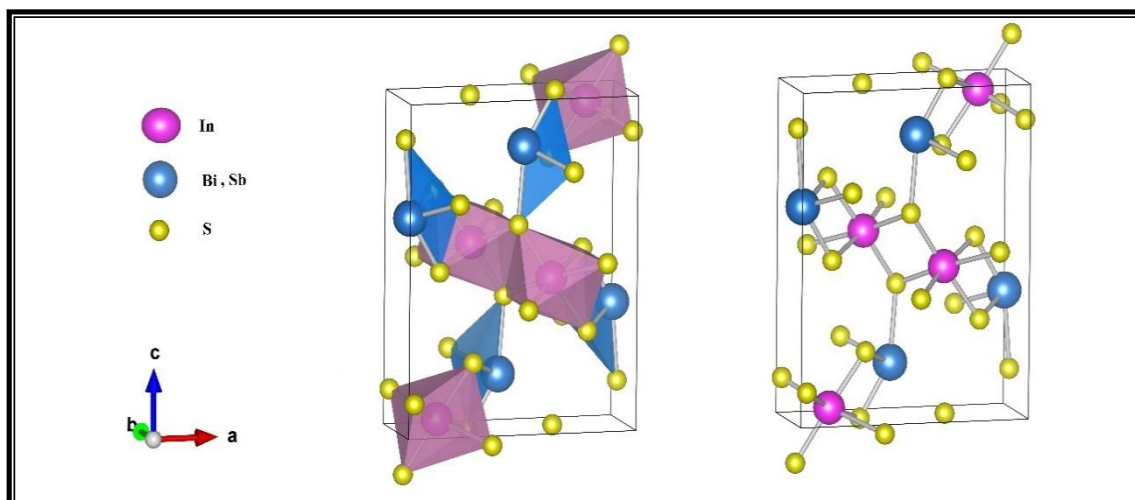


Figure I.4 : La structure Orthorhombique de InSbS_3 et de InBiS_3

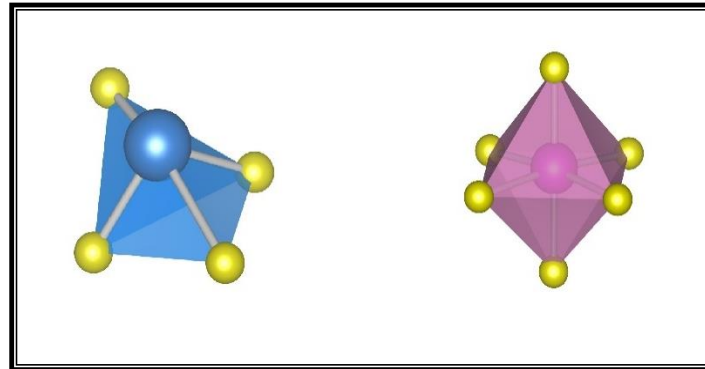


Figure 1.5 : les octaèdres InS_6 et les tétraèdres MS_4 ($M=Sb, Bi$) des deux matériaux.

I.3.2 Propriétés et applications

Les chalcogénures pérovskites $InSbS_3$ et $InBiS_3$ ont suscité un intérêt ces dernières années en raison de leurs bonnes propriétés électriques, une bonne stabilité chimique et des énergies de bande interdite comprises entre 1,2 et 1,7 eV pour le composé $InBiS_3$. Ces composés sont donc prometteurs pour de nombreuses applications, par exemple : photovoltaïques, optoélectroniques, cellules solaires, aux dispositifs thermoélectriques, aux photodétecteurs et aux dispositifs à micro-ondes. Ces composés présentent de bonnes propriétés optoélectroniques, admettent un grand coefficient d'absorption... et une bande interdite prometteuse qui conviennent à ces applications [13,14]. Il est donc important d'étudier leurs propriétés physiques pour en déduire de nouvelles applications potentielles.

Références

- [1]. Rabie, A., Etude des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des composés fluoro-pérovskites à base de sodium NaXF_3 (X= Mg, Zn) par la méthode FP-LAPW. 2018.
- [2]. Ayadi, R., et al., Determination of the origins and recharge rates of the Sfax aquifer system (southeastern Tunisia) using isotope tracers. *Environmental Earth Sciences*, 2016. 75(8): p. 1-21.
- [3]. Goldschmidt, V.M., Die gesetze der krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 1926. 14(21): p. 477-485.
- [4]. Philipp, J., et al., Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite A_2CrWO_6 (A= Sr, Ba, and Ca). *Physical Review B*, 2003. 68(14): p. 144431.
- [5]. Shannon, R.T. and C.T. Prewitt, Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1969. 25(5): p. 925-946.
- [6]. Li, C., et al., Formability of ABX_3 (x= f, cl, br, i) halide perovskites. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 2008. 64(6): p. 702-707.
- [7]. Kuhar, K., et al., Sulfide perovskites for solar energy conversion applications: computational screening and synthesis of the selected compound LaYS_3 . *Energy & Environmental Science*, 2017. 10(12): p. 2579-2593.
- [8]. Khattak, C. and D. Cox, Structural studies of the (La, Sr) CrO_3 system. *Materials Research Bulletin*, 1977. 12(5): p. 463-471.
- [9]. Baran, E. and P. Aymonino. SOME REMARKS ON INFLUENCE OF CATIONS ON VIBRATIONS OF INORGANIC OXOANIONS. in *Anales de la Asociación química argentina*. 1968.
- [10]. Raccach, P. and J. Goodenough, First-Order Localized-Electron \leftrightarrow Collective-Electron Transition in LaCoO_3 . *Physical Review*, 1967. 155(3): p. 932.
- [11]. Geller, S. and E. Wood, Crystallographic studies of perovskite-like compounds. I. Rare earth orthoferrites and YFeO_3 , YCrO_3 , YAlO_3 . *Acta Crystallographica*, 1956. 9(7): p. 563-568.
- [12]. Karima, B., D. Lynda, and N. Zelikha, MÉMOIRE DE MASTER. 2008.
- [13]. El Radaf, I., et al., Fabrication and electrical characterization of the $\text{InSbS}_3/\text{n-Si}$ heterojunction. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019. 788: p. 206-211.

- [14]. Ali, N., et al., Crystallized InBiS₃ thin films with enhanced optoelectronic properties. Applied Surface Science, 2018. 436: p. 293-301.

Chapitre II

Le Cadre théorique

II.1 Introduction

Le calcul de la structure électronique des molécules et des solides est une discipline qui est née au cours du siècle dernier et qui a connu un développement fulgurant ces quarante dernières années, parallèlement au développement de l'informatique à travers la puissance de calcul des ordinateurs. La théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT « Density Functional Theory », fut introduite au milieu des années soixante par Hohenberg et Kohn [1], Kohn et Sham [2]. La contribution de Walter Kohn par la théorie de la fonctionnelle de la densité à la compréhension des propriétés électroniques, en particulier en physique de la matière condensée, a été récompensée par le prix Nobel de chimie en 1998.

Dans ce chapitre nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode fait partie des méthodes *ab initio* qui constituent un outil puissant pour prédire les propriétés physiques et chimiques des matériaux. Elle est basée principalement sur la résolution des équations de la mécanique quantique et en particulier l'équation de Schrödinger. La résolution de cette équation reste très difficile, ce qui conduit à présenter de multiples approximations de manière à rendre la résolution plus facile, l'idée principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique de charges.

Et aussi, nous allons rappeler la base de cette théorie (DFT) et sa mise en œuvre est faite par le code CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package).

II.2 L'équation de Schrödinger

Pour un corps solide constitué des électrons et noyaux atomiques. L'équation qui décrit ce système quantique dans son état fondamental est l'équation de Schrödinger indépendante du temps, s'écrit comme suit [3] :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II.1})$$

Où E représente l'énergie totale du système. L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons, noyaux, ...etc.) [4].

$$H = T_e + T_N + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.2})$$

Où

$$T_e = - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$T_N = - \sum_I^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{n-n} = \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} : \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.}$$

$$V_{n-e} = - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux- électrons}$$

$$V_{e-e} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|} : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons}$$

Dans ces expressions, \hbar est la constant de Planck h divisée par 2π , M_I et m_e désignent respectivement les masses du noyau I et de l'électron i , e est la charge de l'électron, $R_{I,j}$ et $r_{i,j}$ représentent respectivement les positions nucléaires et électroniques et Z_I et Z_J correspondent au numéro atomique des noyaux I et J . R_{IJ} , r_{IJ} et r_{iI} sont respectivement les distances inter-noyaux, inter-électrons et électron-noyau; $R_{IJ} = |R_{IJ}| = |R_I - R_J|$, $r_{IJ} = |r_{IJ}| = |r_i - r_j|$ et $r_{iI} = |r_i - R_I|$ et Le produit $4\pi\epsilon_0$ représente la permittivité du vide. Les opérateurs laplacien ∇_I^2 et ∇_i^2 .

Il suffit donc de la résoudre l'équation (II.1) pour avoir accès aux états du système et à ses propriétés physiques.

Mais, une solution exacte de cette équation n'est possible que dans de très rares cas, car il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système de $(N+n)$ corps en interaction (on trouve dans un cm^3 d'un solide cristallin près de 10^{22} atomes). La mécanique quantique ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant de tels grands nombres de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules en interaction, on doit faire des approximations.

II.3 Les approximations

II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [5] ou adiabatique est basée sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons, donc leur inertie est plus grande. Le mouvement des noyaux est par conséquent beaucoup plus lent que celui des électrons, et pour ces derniers les noyaux peuvent être considérés comme fixes ou ils sont aux repos. Dans ce cas les coordonnées \vec{R} des noyaux apparaissent comme des paramètres notés \vec{R}_0 , et compte tenu de cette hypothèse qui réduit le nombre de variables, l'équation de Schrödinger devient plus simple que l'équation (II.1). En effet, si les noyaux sont aux repos, leurs énergies cinétiques s'annulent ($T_n=0$), et l'énergie potentielle d'interaction des noyaux V_{nn} devient une certaine constante.

Pour un choix convenable de l'origine d'énergie potentielle on peut annuler V_{nn} . L'hamiltonien du système réduit à ses seules composantes électroniques s'écrit donc :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} \tag{II.3}$$

L'équation de Schrödinger relative aux électrons s'écrit sous la forme :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \tag{II.4}$$

L'énergie totale du système sera donc la somme de l'énergie électronique et l'énergie des noyaux :

$$E_{tot} = E_e + E_{noy} \tag{II.5}$$

Où $\Psi_e = \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}_0) = \Psi_e(\vec{r})$ représente la fonction d'onde des électrons, et E_e leur énergie. Ψ_e et E_e ne dépendent que paramétriquement des coordonnées des noyaux \vec{R}_0 . L'équation (II.4) décrit le système des électrons plongés dans un champ externe des noyaux aux repos V_{e-n} . Dans la suite, on pose : $H_e = H, T_e = T, E_e = E$ et $\Psi_e = \Psi$.

L'hamiltonien et l'équation de Schrödinger auront donc les formes suivantes :

$$H = T + V_{ee} + V_{en} \tag{II.6}$$

$$H\Psi = E\Psi \tag{II.7}$$

Grâce à cette approximation qui permet de séparer le mouvement des électrons à ceux des noyaux, le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du

comportement des électrons, mais il reste encore très complexe à cause des interactions électrons-électrons (le nombre des variables reste très grand : $\sim 10^{23}$). Ces simplifications ne suffisent pas pour résoudre le problème, donc on recourt à d'autres approximations complémentaires.

II.3.2 Approximation de Hartree

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, nous sommes devant un problème à N corps à cause du terme d'interaction électron-électron. Douglas Hartree (1927) proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes [6]. Pour cela, l'idée de base de cette approximation consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, leur mouvement est décorrélé. Ainsi, la fonction d'onde électronique qui permet de résoudre l'équation de Schrödinger est constituée d'un produit mono-électronique. Elle est appelée produit de Hartree [7] :

$$\Psi^{HP}(x_1; x_2; \dots; x_N) = |\varphi_i(x_1)\varphi_j(x_2)\dots\varphi_k(x_N)| \quad (\text{II.8})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui ne prend pas en considération les états de spin. Un grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique [6]. Elle a quatre conséquences importantes :

- ✓ La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- ✓ Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
- ✓ Chaque électron ressent sa propre charge.
- ✓ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons. Cette dernière conséquence étant plus grave, l'approximation de « Hartree-Fock » prend en compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrödinger [8].

II.3.3 Approximation Hartree-Fock

L'approximation de Hartree ne présente pas encore une solution de l'équation de Schrödinger. En effet, pour que le système décrit soit physiquement acceptable, les électrons doivent obéir au principe d'exclusion de Pauli (antisymétrique) c-à-d que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif :

$$(x_1; x_2) = -(x_1; x_2) \tag{II.9}$$

D’abord, on cherche une solution approximative pour l’équation de Schrödinger électronique [9].

La généralisation de la méthode de Hartree qui prend en considération ces derniers critères, connue par la méthode de Hartree Fock, est proposée en 1930. Cette méthode est assurée en remplaçant les fonctions d’onde de Hartree par un déterminant de Slater ; on définit le déterminant de Slater comme un déterminant d’ordre N formé sur N spinorbitales distinctes qui sont des fonctions monoélectroniques des variables d’espace et de spin [10].

On écrit le déterminant de Slater comme [11] :

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \dots & \varphi_1(r_n) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) & \dots & \varphi_2(r_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n(r_1) & \varphi_n(r_2) & \dots & \varphi_n(r_n) \end{vmatrix} \tag{II.10}$$

Où $\frac{1}{\sqrt{n!}}$: la constante de normalisation et N étant le nombre d’électrons.

Il est à noter que les méthodes précédentes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides.

II.4 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

L’idée fondamentale de la DFT est de prendre la densité électronique de l’état fondamental $\rho(r)$ comme la variable principale, et décrire toutes les autres grandeurs en fonction de cette variable. La base de cette théorie c’est le principe variationnel, qui impose à l’énergie totale d’être une seule et unique fonctionnelle de la densité, et que cette énergie est minimale pour la densité de l’état fondamental. La DFT s’est donnée pour but de déterminer, à l’aide de la seule connaissance de la densité électronique $\rho(r)$, les propriétés de l’état fondamental d’un système composé d’un nombre fixés d’électrons en interaction avec les noyaux.

La meilleure procédure de réalisation de la DFT est celle de Kohn - Sham [2]. Ils ont traité le problème de N corps à l’aide des équations de Schrödinger à une seule particule, nommées les équations de Kohn - Sham, la résolution de ces équations conduit directement à l’énergie $E(\rho)$ et la densité $\rho(r)$ de l’état fondamental. La fonctionnelle $E(\rho)$ contient une

contribution non classique, qu'on appelle énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}(\rho)$ et sa dérivée par rapport à $\rho(r)$ qui représente le potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}(\rho)$.

II.4.1-Théorème de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basée sur les deux théorèmes fondamentaux, démontrées par Hohenberg et Kohn en 1964[1] :

• **Théorème 1**

« Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ est déterminé d'une façon unique, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho(r)$. »

$V_{ext}(\vec{r})$: Potentiel externe de l'électron

$\rho(r)$: La densité électronique. Elle est égale à n, le nombre total des électrons, lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\int_0^\infty \rho(r) dr = n \tag{II.11}$$

• **Théorème 2**

« Le minimum de la fonctionnelle d'énergie totale $E(\rho)$ du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel. »

$$E[\rho_0] = \min E_\rho(\vec{r}) \tag{II.12}$$

Selon les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, la résolution de l'équation de Schrödinger consiste à minimiser la fonctionnelle $E[\rho(r)]$ c'est à dire $\frac{\partial E[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = 0$.

Donc ces deux théorèmes offrent un cadre théorique permettant de percevoir la résolution de l'équation de Schrödinger en utilisant la densité électronique $\rho(r)$ comme variable principale.

II.4.2 Les équations de Kohn -Sham

Les équations de Kohn et Sham, [2] publié en 1965, permettent de rendre la DFT un outil pratique. Ils constituent une méthode pratique pour obtenir la densité électronique de l'état fondamental.

Kohn et Sham ont introduit la notion d'un système fictif de N électrons indépendants ayant la même densité électronique dans son état fondamental $\rho_0(r)$ que le système des électrons en interaction. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Ce choix de système de N électrons sans interaction implique :

La résolution de N équations de Schrödinger monoélectroniques. Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes : **c'est les équations de Kohn et Sham.**

La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (\text{II.13})$$

Avec V_{ext} le potentiel extérieur,

$$V_H[\rho(r)] = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \text{ le potentiel de Hartree,}$$

Et V_{xc} le potentiel d'échange et corrélation :

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.14})$$

E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons.

La seconde équation de Kohn-Sham (K.S) utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les (φ_j) .

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

$$H_{ks} \varphi_j(\vec{r}) = \left(\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{eff} \right) \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.15})$$

$$\rho_{fond}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N [\varphi_j(\vec{r})]^2 \quad (\text{II.16})$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble de ces équations aux valeurs propres.

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant le cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la **Figure II.1**.

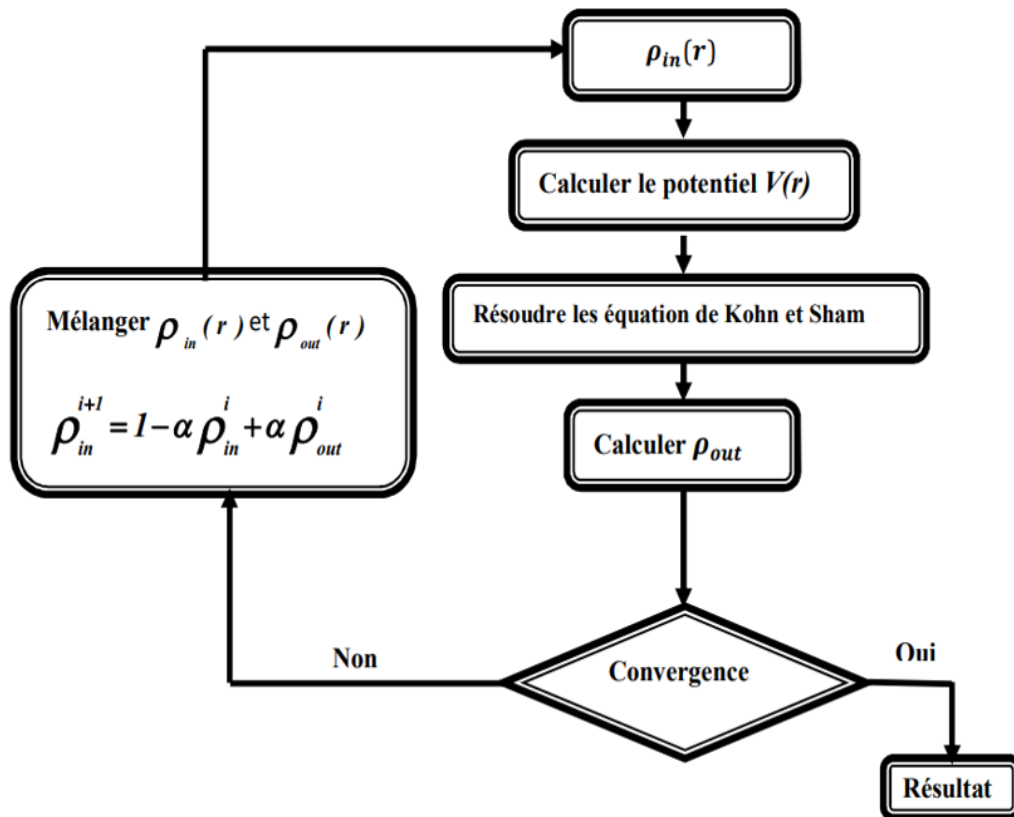


Figure II.1: Le cycle auto-cohérent de la résolution des équations de KS et DFT.

II.4.3 Fonctionnelle d'échange et de corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn-Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ finalement à une énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations [12].

II.4.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité local ou LDA [13] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point r . Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(r)$, il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz

homogène d'électrons de même densité $\rho(r)$. L'énergie d'échange et corrélation E_{xc} LDA[ρ] s'exprime alors de la manière suivant :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.17})$$

Où : ε_{xc} représente l'énergie d'échange et corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ . Elle peut-être considéré comme la somme d'une contribution d'échange et corrélation :

$$E_{xc} = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II.18})$$

Et on peut écrire l'expression suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \cdot \{ \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_{corr}[\rho(r)] \} d^3r \quad (\text{II.19})$$

LDA peut être formulée de manière plus générale prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA (Local Spin Density Approximation).

La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac.

$$\varepsilon_x[n(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} n(r) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.20})$$

II.4.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour améliorer certains nombres de problème de la LDA (ou LSDA) pour certaines applications, il faut introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, c.à.d. tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Cette amélioration est connue sous le nom de L'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation) [14]. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(r)]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons la contribution de $E_{xc}[\rho(r)]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr \quad (\text{II.21})$$

$\varepsilon_{xc}^{GGA} [\rho(r), \nabla\rho(r)]$: L'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

Il existe de très nombreuses formalismes de la GGA, les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91-GGA), Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA) et WC-GGA introduite par Wu et Cohen.

II.4.3.3 Les fonctionnelles hybrides

D'une manière générale, les approximations GGA de la fonctionnelles d'échange corrélation les plus courantes semblent donner des résultats satisfaisants pour tout type de liaisons (covalente, ionique, métallique). Néanmoins, la LDA et les GGA ne tiennent compte que des corrélations à courte portée. Afin de palier à ceci, il est nécessaire de reformuler la séparation de l'échange-corrélation en incluant les effets de corrélation à longue portée dans le terme d'échange. Une telle opération pourrait être réalisée en utilisant plusieurs déterminants de Slater pour décrire la fonction d'onde totale. Ceci demanderait un temps de calcul beaucoup plus important. Axel Becke calcule l'échange exact en incluant seulement une partie dans l'énergie d'échange corrélation. Son expression est mise sous la forme suivante :

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{EXACT} - E_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x^{BLYP} a_c \Delta E_c^{PW91} \quad (\text{II.22})$$

Où E_x^{EXACT} est l'énergie d'échange exacte calculée à partir de la méthode de Hartree-Fock, les coefficients a_0 , a_x et a_c s'obtiennent de façon empirique par ajustement sur des données expérimentales.

II.5 Implémentation pratique de la DFT

Pour résoudre en pratique les équations de la DFT (les équations de Kohn et Sham), le traitement numérique introduit des approximations supplémentaires, qui sont néanmoins maîtrisées par l'utilisateur d'un code de calcul ab initio. Dans cette section, nous allons donner une vue globale de principaux approximations numériques : l'échantillonnage de la zone de Brillouin ou grille de points et l'énergie de coupure, qui définit la taille de la base d'ondes planes utilisée dans le développement en série des fonctions de Bloch.

II.5.1 Échantillonnage de la zone de Brillouin

Plusieurs termes dans l'énergie totale qu'on calcule peuvent être exprimés en intégrales sur la zone de Brillouin (ZB). Sur un ordinateur, l'intégrale va être approchée par une somme pondérée. La grille des k-points utilisés pour cette sommation doit converger et suffisamment dense pour bien représenter les variations de l'intégrale. Différentes méthodes d'échantillonnage de la ZB ont été proposées, mais la plus utilisée reste celle Monkhorst et Pack [14].

II.5.2 La méthode des ondes planes (PW)

Afin d'élaborer un calcul réel, il est nécessaire de choisir une base de fonctions pour exprimer les fonctions d'onde. Par conséquent, il est préférable d'utiliser la base d'ondes planes. La décomposition en ondes planes des fonctions d'ondes $\phi_j^k(\vec{r})$ consiste à exprimer ces fonctions d'onde à l'aide de séries de Fourier :

$$\phi_j^k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_k C_j^k(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (\text{II.23})$$

II.5.2.1 L'énergie de coupure

Les orbitales de Kohn-Sham sont décomposées sur une base d'ondes planes. Cette décomposition n'est toutefois exacte qu'à condition que cette base contienne une infinité de fonctions (on parle alors d'une base complète). En pratique, les bases sont souvent tronquées. Ce qui est à l'origine de l'erreur sur l'énergie totale du système E_{Tot} et sur les propriétés simulées. L'énergie de coupure représente un critère d'arrêt correspondant à la minimisation de l'erreur commise sur la détermination de la fonction d'onde exacte du système. L'ensemble d'ondes planes est limité à une sphère dans l'espace réciproque qui est représenté en termes d'énergie de coupure E_{cut} [15], tel que :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |K+G| < E_{Cut} \quad (\text{II.24})$$

II.5.3 La base d'onde plane

L'ensemble des ondes planes est une base de projection des fonctions d'ondes. On les retrouve dans de nombreux codes : CASTEP, Abinit, VASP,... Dans le cadre de la théorie de la DFT, la base des ondes planes sont associées à des conditions aux limites périodiques. La

décomposition en ondes planes des fonctions d'onde consiste à exprimer ces dernières en séries de Fourier :

$$\varphi_j^k(\vec{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{G}} C_j^k(\vec{G}) e^{i(\vec{K} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{II.25})$$

Où \vec{K} est le vecteur du réseau réciproque, \vec{G} est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin, C_j^k représente le coefficient du développement en ondes planes, Ω est le volume du système.

II.6 Le pseudopotentiel

L'emploi du pseudopotentiel dans le formalisme de la DFT a connu un succès considérable ces dernières années, dans les calculs et les prédictions des propriétés de l'état fondamental du solide. L'idée de base de la méthode du pseudopotentiel est d'obtenir les états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir recours à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaires pour la description des propriétés physiques, c'est-à-dire le concept de base du pseudopotentiel est l'approximation du cœur gelé qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine.

En pratique, les fonctions d'onde $\Psi(r)$ représentant les électrons de valence sont remplacés par des pseudo-fonctions d'onde $\phi^{ps}(r)$ (figure (II.2)). L'égalité $\phi^{ps}(r) = \Psi(r)$ est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de $\phi^{ps}(r)$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde.

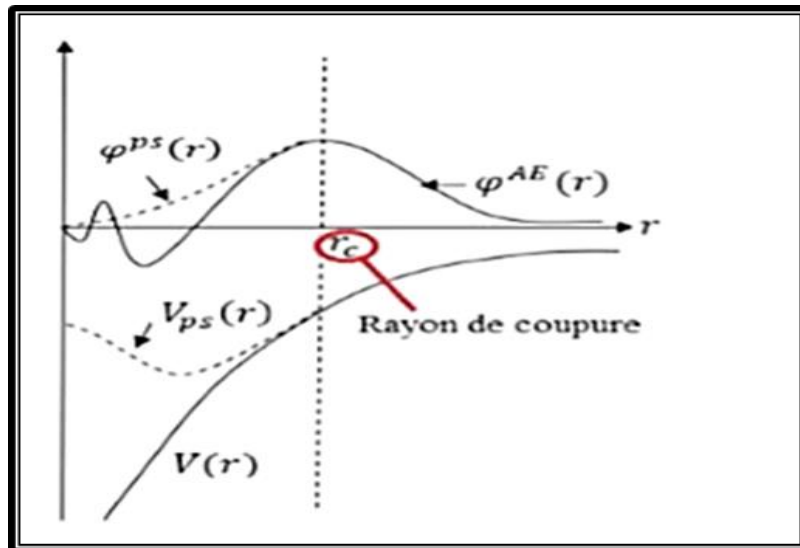


Figure II.2: Illustration schématisant le potentiel de tout-électron et pseudo-électron et leurs fonctions d'ondes correspondantes.

Ces pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues offrent l'avantage d'être représentées dans l'espace de Fourier par un nombre très réduit d'ondes planes, et cela réduirait considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire. La forme du pseudopotentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres.

Le rayon r_c est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les Pseudo-fonctions d'ondes et le pseudopotentiel seront lisses.

II.6.1 Pseudopotentiels de Vanderbilt Ultrasoft

Vanderbit (1990) a construit une nouvelle classe des pseudopotentiels dans lesquelles les pseudo-fonctions d'onde peuvent être arbitrairement lisses dans la région de cœur, c'est pourquoi ceux-ci sont appelés par des pseudopotentiels ultrasoft. Le but de ce pseudo réduire frottement l'énergie de coupure nécessaire pour décrire des orbitales localisées en autorisant l'utilisation d'un rayon de coupure plus grand que pour le pseudo-potentiel à norme conservée. Les pseudopotentiels d'UltraSoft (US-PP) ont un autre avantage, ils sont beaucoup plus doux que les potentiels à norme conservée, ce qui a comme conséquence une transférabilité et une exactitude bien meilleures que pour d'autre pseudopotentiel. Mais le pseudopotentiel ultrasoft demande moins énergie de coupure et plus nombre de K points par rapport à norme conservée, Les potentiels d'UltraSoft (US-PP) traitent habituellement les états peu profonds de cœur comme valences. Ceci s'ajoute également à l'exactitude et à la transférabilité élevée des potentiels [16].

II.7 Code de calcul : CASTEP

Le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package Software) [17] est un programme de simulation très utilisé en physique du solide. Il s'agit d'un code de calcul *ab initio* et il fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation numériques nommé Materials Studio (MS) et commercialisés par Dassault systèmes Biovia ©. CASTEP est développé dans le groupe de la théorie de la matière condensée à l'Université de Cambridge, Royaume-Uni, c'est un programme qui emploie la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour simuler les propriétés des solides, et peut prédire les propriétés, y compris les constantes élastiques, les propriétés structurales, les diagrammes de bande d'énergie, les densités d'états électroniques, les densités de charge et les propriétés optiques ainsi que les propriétés vibrationnelles et thermodynamiques.

II.8 Propriétés électroniques

Selon les propriétés électriques des semi-conducteurs, le gap est la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence entre le minimum absolu de la bande de conduction (BC) et le maximum absolu de la bande de valence (BV) **Figure II-3**. Les semi-conducteurs à gap indirect, dont lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de haute symétrie de la zone de Brillouin (BZ) et les semi-conducteurs à gap direct pour lesquels ces extrema sont situés au même point de haute symétrie de BZ.

La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect. Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications photovoltaïques.

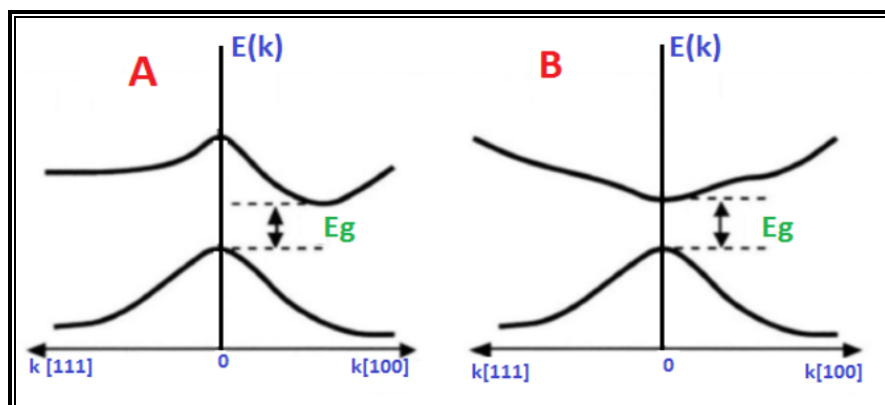


Figure II.3: Structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct.

II.9 Les propriétés élastiques

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

II.9.1 Elasticité des solides

Un milieu est dit élastique s'il ne subit que des déformations réversibles. En supprimant les forces responsables de ces déformations, le milieu retrouve sa forme initiale. Dans le domaine d'élasticité, la déformation est linéairement proportionnelle à la contrainte appliquée suivant la loi de Hooke. Cette loi est valable dans la limite des faibles déformations pour les matériaux isotropes (pour le quelle toutes les directions sont identiques). On peut représenter la contrainte comme un tenseur σ_{ij} tel que l'indice i indique la direction de la force, et l'indice j réfère la normale au plan sur lequel s'applique la force.

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

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{II.26})$$

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

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

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (\text{II.27})$$

En raison de la symétrie du tenseur de contrainte ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$) et du tenseur de déformation ($\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$), le nombre de composantes indépendantes de C_{ijkl} se réduit à 36 (matrice de 6x6) En notation contractée de Voigt (transformation des indices), l'écriture matricielle des composantes des rigidités est simplifiée, C_{ijkl} devient C_{ij} ($i, j = 1 \text{ à } 6$). De même pour les constantes de déformabilités.

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

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{14} \\ \sigma_{15} \\ \sigma_{16} \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{46} & C_{47} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix}}_{\text{Constantes d'élasticité}} \underbrace{\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{14} \\ \varepsilon_{15} \\ \varepsilon_{16} \end{pmatrix}}_{\text{Déformation}} \quad (\text{II.28})$$

Contraintes
Constantes d'élasticité
Déformation

L'inverse de la matrice de rigidité est la matrice de souplesse $S_{ij} = (C_{ij})^{-1}$ qui contient le même nombre de constantes. Le nombre des constantes élastiques indépendantes C_{ij} nécessaires à la description du comportement élastique d'un solide cristallin dépend de sa symétrie. par exemple, le nombre total de C_{ij} est égal à 21. Le **Tableau II.2** expose le nombre de constants élastiques indépendants pour chaque système cristallin.

Tableau II.1: Le nombre des constantes élastiques C_{ij} pour chaque système cristallin.

Systèmes cristallins	Nombre de C_{ij}
Triclinique	21
Monoclinique	13
Orthorhombique	9
Tétraogonale	7-6
Rhomboédrique	7-6
Hexagonal	5
Cubique	3

La structure orthorhombique étudiée est caractérisée par neuf constantes élastiques indépendantes $C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}, C_{12}, C_{13}$ et C_{23} . Le tenseur des constantes élastiques s'écrit dans ce cas :

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{II.29})$$

II.9.2 Conditions de stabilité mécanique

Une condition nécessaire est que la matrice des constantes soit positivement définie. La condition de stabilité mécanique d'un réseau implique que la variation d'énergie interne sous

toute petite déformation est positive. Cette condition peut être formulée en termes des constantes élastiques C_{ij} . La stabilité mécanique d'un système orthorhombique nécessite que leurs constants élastiques indépendants obéissent aux conditions de Born suivantes [18]:

$$\begin{cases} C_{11} > 0; C_{11}C_{22} > C_{12}^2 \\ C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 > 0 \\ C_{44} > 0; C_{55} > 0; C_{66} > 0 \end{cases} \quad (II.30)$$

II.9.3 Modules d'élasticités macroscopiques

Le comportement élastique d'un système isotrope se décrit entièrement par le module de compressibilité B et le module de cisaillement G (shear modulus). A partir de ces modules on peut définir le module de Young E et le coefficient de poisson ν (Tableau II.2). Ils sont tous exprimés en termes des C_{ij} ou S_{ij} . Les modules d'élasticité sont calculés dans trois approches, celui de Voigt qui donne la limite supérieure, celui de Reuss qui donne la limite inférieure et en fin l'approche de Hill qui est la moyenne des deux.

Tableau II.2 : La signification physique de chaque module d'élasticité et son équation en fonction des C_{ij} (méthodes de Voigt et Reuss).

Module	Signification physique	Equation
Module de Compressibilité	Résistance au changement de volume sous pression hydrostatique	$B_V = \frac{1}{9} [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})]$ $B_R = [S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})]^{-1}$
Module de Cisaillement	Résistance au mouvement de glissement des plans à l'intérieur du solide	$15G_V = (C_{11} + C_{22} + C_{33}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})$ $15G_R = 4(S_{11} + S_{22} + S_{33} - S_{12} - S_{13} - S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})$
Module de Young	Résistance à la déformation uniaxiale	$E = \frac{9BG}{3B + G}$
Coefficient de Poisson	Caractérise la traction et la compression du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué	$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}$

Où V , R se réfèrent, respectivement à Voigt et Reuss. Une estimation pratique des modules élastiques poly-cristallins est donnée par la moyenne de Hill : $B_H = (B_V + B_R)/2$ et $G_H = (G_V + G_R)/2$.

II.9.4 Anisotropie élastique

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

$$A^u = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (\text{II.31})$$

Références

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Physical review* 136 (1964) B864.
- [2] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical review* 140 (1965) A1133.
- [3] E. Schrödinger, Quantisierung als eigenwertproblem, *Annalen der physik* 385 (1926) 437-490.
- [4] W. Koch, M.C. Holthausen, *A chemist's guide to density functional theory*, John Wiley & Sons 2015.
- [5] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik* 84 (1927) 457.
- [6] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge university press, 1928, pp. 89-110.
- [7] C.J. Cramer, *Essentials of computational chemistry: theories and models*, John Wiley & Sons 2013.
- [8] V. Fock, Self-consistent field" with interchange for Na, *Ann* 61 (1930) 126.
- [9] W. Kohn, *Electronic Structure of Matter—Wave Functions and Density Functionals*, Chemistry, 1996-2000 (2003) 213.
- [10] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction*, Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium 4 (2002) 41.
- [11] J.C. Slater, The theory of complex spectra, *Physical Review* 34 (1929) 1293.
- [12] X. Blase, *DFT- les fondamentals*, Ecole Semat (2000).
- [13] L.J. Sham, W. Kohn, One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas, *Physical Review* 145 (1966) 561.
- [14] J. White, D. Bird, Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in Car-Parrinello total-energy calculations, *Physical Review B* 50 (1994) 4954.
- [15] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical review B* 13 (1976) 5188.
- [16] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Physical review B* 41 (1990) 7892.
- [17] M. Segall, P.J. Lindan, M.a. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S. Clark, M. Payne, First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code, *Journal of physics: condensed matter* 14 (2002) 2717.

[18] Z.-j. Wu, E.-j. Zhao, H.-p. Xiang, X.-f. Hao, X.-j. Liu, J. Meng, Crystal structures and elastic properties of superhard IrN₂ and IrN₃ from first principles, Physical Review B 76 (2007) 054115.

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, électroniques et élastiques des composés InSbS_3 , InBiS_3 dans le cadre de la DFT (Density Functional Theory) [1].

Les calculs ont été réalisés par le code CASTEP [2] (Cambridge Serial Total Energy Package) en utilisant la méthode pseudo-potentielle (PP-PW) et le potentiel d'échange de corrélation a été traité par l'approximation GGA.

III.2 Détails de calculs

Les propriétés structurales, électroniques et élastiques des composés InBiS_3 et InSbS_3 ont été examinées en utilisant la méthode des ondes planes (PW) et celle des pseudo-potentiels (PP) ultra soft introduit par Vanderbilt [3] implémentée dans le code Castep dans le cadre de la DFT ou la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation est traitée avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) tel qu'elle a été paramétrée par Perdew-Burk-Ernzerhof [4]. Les états : In : $4d^{10} 5s^2 5p^1$, Sb : $5s^2 5p^3$, Bi : $6s^2 6p^3$, S : $3s^2 3p^4$, sont traités comme états de valence. Pour corriger les erreurs d'échange et mieux simuler les propriétés électroniques, nous avons utilisé une fonctionnelle non locale hybride HSE06 [5].

III.3 Convergence de Ecut et NK-point

Premièrement et avant tout, on a fait des tests de convergence sur deux paramètres essentiels (*l'énergie de coupure ; l'échantillonnage de la zone de Brillouin*) :

- ❖ **L'énergie de coupure** « E_{cut} » qui joue un rôle très important pour obtenir une bonne convergence, ce paramètre fixe la taille de la base d'ondes planes utilisées dans les calculs, il est important de faire un bon choix de ce paramètre. Pour ce faire on procède de la façon suivante : en calcul l'énergie total pour plusieurs valeurs de cette énergie de coupure lorsque on trouve que la valeur de l'énergie total n'évolue plus avec l'augmentation de l'énergie de coupure on peut dire que la convergence vers la valeur minimale est atteinte. La première valeur de E_{cut} qui donne le minimum d'énergie est choisi pour continuer avec les autres calculs.
- ❖ **l'échantillonnage de la zone de Brillouin**, désigné par nkpt, pris en compte dans l'intégration à travers de la 1ère zone de Brillouin. Son choix ce fait de la même façon

que pour E_{cut} , c-à-d on cherche la première valeur de nk_{pt} qui donne la stabilisation de l'énergie totale dans sa courbe en fonction du nombre de point k .

Il faut noter que l'énergie totale a été calculée à 10^{-6} eV près, c'est-à-dire que l'itération self-consistance est arrêtée quand les six derniers chiffres de l'énergie totale sont stabilisés [6].

Dans le pratique, il faut toujours tester la convergence des résultats par rapport à l'énergie de coupure E_{cut} et par rapport à la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin, appelée K-points. D'habitude, Pour obtenir les bonnes valeurs de l'énergie cinétique de coupure E_{cut} et le nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus précision. Nous varions L'énergie (E_{cut}) allant de 200 à 800 eV pour tous les composés, pour chacune de ces valeurs, nous calculons l'énergie totale et nous traçons la courbe de variation de l'énergie totale en fonction l'énergie cut-off. L'approximation GGA est utilisée pour la convergence.

Après avoir fixé la valeur de E_{cut} , nous procédons à l'échantillonnage de la zone de Brillouin ZB, Nous suivons la même procédure de convergence précédente pour déterminer le nombre de points K dans la première zone de Brillouin : Les valeurs de nombre de points K sont variées de (3x6x2) à (5x12x3) pour $InSbS_3$ et (1x3x1) à (4x11x3) pour $InBiS_3$. Pour chacune de ces valeurs, nous calculons l'énergie totale en fonction de valeurs de point Ket nous traçons la courbe de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs du nombre des points K.

Comme le montrent la **figure III-1** et la **figure III-2**, il est évident qu'une bonne convergence est obtenue pour $E_{cut}=600$ eV dans les deux cas et une grille d'échantillonnage de 4x11x3 points K pour $InSbS_3$ et 3x9x3 points K pour $InBiS_3$

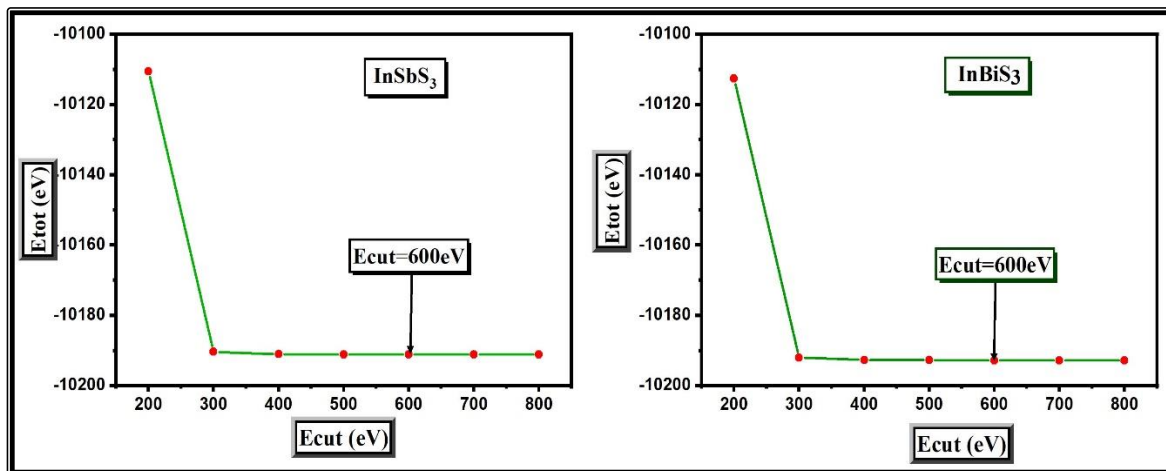


Figure III.1: Convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cut} pour les deux composés $InSbS_3$ et $InBiS_3$.

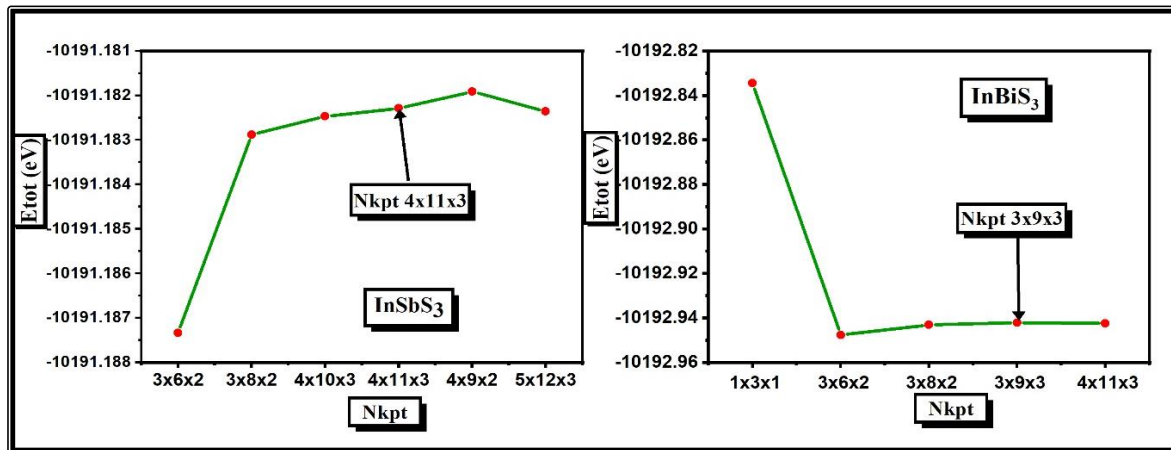


Figure III.2: Convergence de l'énergie totale en fonction de N_{kpt} pour les deux composés $InSbS_3$ et $InBiS_3$.

Les tests de convergence pour les deux composés étudiés, tous les calculs seront effectués sur un ensemble de base d'ondes planes avec une énergie de coupure de 600 eV et une grille d'échantillonnage $4 \times 11 \times 3$ et $3 \times 9 \times 3$ satisfaisante de la zone de Brillouin. Le choix de ces paramètres permet d'optimiser la précision en fonction des ressources informatique disponibles.

III.4 Propriétés structurales

Pour déterminer les différentes propriétés de l'état fondamental, il faut tout d'abord optimiser la structure pour obtenir une structure relaxée et plus stable qui correspond à une énergie totale minimale. Cela consiste à annuler les forces d'Hellmann- Feynman [7,8] qui s'exercent sur les atomes du solide.

La structure des composés $InSbS_3$ et $InBiS_3$ est optimisée à cause de variant l'ensemble des paramètres de maille a , b et c et les positions atomiques (x, y, z) , tout en respectant la symétrie du système, Le code CASTEP utilise l'algorithme proposé par Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [9] pour faire varier tous les paramètres structuraux ensemble et trouver la géométrie d'équilibre. La structure est considérée optimale lorsque les critères suivants sont remplis :

- Tolérance en énergie : 1.0×10^{-6} eV/atome.
- Forces maximales : $0,005$ eV/Å.
- Stress maximal : $0,01$ GPa.
- Déplacement maximal : 5.0×10^{-4} Å.

Les résultats de l'optimisation de géométrie (paramètres structuraux, positions atomiques, volumes et densité) des deux matériaux, sont présentés dans les **Tableaux III.1** et **III.2** avec les autres résultats disponibles dans la littérature [10, 11] pour la comparaison.

Tableau III.1 : Les paramètres structuraux expérimental(Exp) et calculer(Cal) : Les paramètres de maille (a , b et c) volume (V) et la densité (ρ) pour les composés $InSbS_3$, $InBiS_3$.

<i>Système</i>	<i>InSbS₃</i>		<i>InBiS₃</i>	
Nom chimique	Trisulfure d'indium antimoine		Trisulfure d'indium bismuth	
Groupe d'espace, Z	<i>Pnma</i> (No.62), 4		<i>Pnma</i> (No.62), 4	
Système cristalline	Orthorhombique		Orthorhombique	
Paramètres de maille (Å)	<i>Cal.</i>	<i>Exp[10].</i>	<i>Cal.</i>	<i>Exp[11].</i>
<i>a</i>	9.542	9.3	9.927	9.588
<i>b</i>	3.904	3.816	3.889	3.9705
<i>c</i>	13.423	13.348	13.222	13.0732
Volume (Å³)	500.09	473.705	510.45	497.691
Densité (g/cm³)	4.419	4.666	5.47	5.61

Tableau III.2 : Les coordonnées atomiques (x,y,z) expérimental(Exp) et calculer(Cal) pour les composés $InSbS_3$, $InBiS_3$.

<i>Composés</i>	<i>Atomes</i>	<i>X</i>		<i>Y</i>		<i>Z</i>	
		<i>Cal</i>	<i>Exp[10,11]</i>	<i>Cal</i>	<i>Exp[10,11]</i>	<i>Cal</i>	<i>Exp[10,11]</i>
<i>InSbS₃</i>	<i>In</i>	0.14965	0.65000	0.25	0.25	0.04440	0.45448
	<i>Sb</i>	0.02482	0.02773	0.25	0.25	0.64155	0.64894
	<i>S1</i>	0.49964	0.5036	0.25	0.25	0.61690	0.61642
	<i>S2</i>	0.15664	0.1589	0.25	0.25	0.47806	0.48494
	<i>S3</i>	0.31510	0.8092	0.25	0.25	0.20078	0.29201
<i>InBiS₃</i>	<i>In</i>	0.15445	0.15000	0.25	0.25	0.04343	0.04552
	<i>Bi</i>	0.01838	0.02773	0.25	0.25	0.64687	0.64894
	<i>S1</i>	0.49462	0.15890	0.25	0.25	0.61710	0.48494
	<i>S2</i>	0.15839	0.30920	0.25	0.25	0.47105	0.20799
	<i>S3</i>	0.31132	0.50360	0.25	0.25	0.20463	0.61642

Les résultats obtenus avec l'approximation GGA- PBE sont en bon accord avec les valeurs expérimentales disponibles pour les deux composés. Les écarts relatifs des valeurs obtenues

pour les paramètres de maille par rapport aux résultats expérimentaux sont pour InSbS_3 (InBiS_3) de l'ordre de 2.6% (3.55%) pour a ; 2.3% (2.05%) pour b ; 0.56% (1.13%) pour c. Les volumes et les densités obtenues sont par conséquent en bon accord avec l'expérience. En effet, la déviation maximale n'est que de 5.74% pour les volumes et de 5.29% pour les densités. Ces résultats témoignent de la validité de l'approche adoptée dans cette étude, et donne loyauté aux prédictions effectuées concernant les propriétés électroniques et élastiques de ces composés.

III.5 Propriétés électroniques

L'analyse des structures électroniques d'un composé permet de préciser son caractère isolant, conducteur ou semi-conducteur ainsi que la nature précise des liaisons entre les atomes constituant le solide. Cette analyse permet une bonne compréhension des différentes propriétés du matériau à l'échelle macroscopique. L'étude de la structure de bande électronique et de la densité d'états (DOS) et les caractéristiques de liaison de InSbS_3 et InBiS_3 sont donc très importantes. En effet, la plupart des propriétés physiques sont directement liées aux propriétés électroniques. Pour caractériser la structure électronique d'un solide, nous disposons d'outils complémentaires que sont la densité de charge, la densité d'états électroniques (DOS) et la structure de bandes.

Dans cette partie, nous avons adopté deux approximations pour le terme d'échange et de corrélation ; celui du gradient généralisé avec la fonctionnelle PBE et celui de la fonctionnelles hybride HSE06.

III.5.1 Structure de bande

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions entre les points de haute symétrie de la première zone de Brillouin sont traitées.

La figure III.3 illustre la structure des bandes d'énergie des deux matériaux (InSbS_3 , InBiS_3).

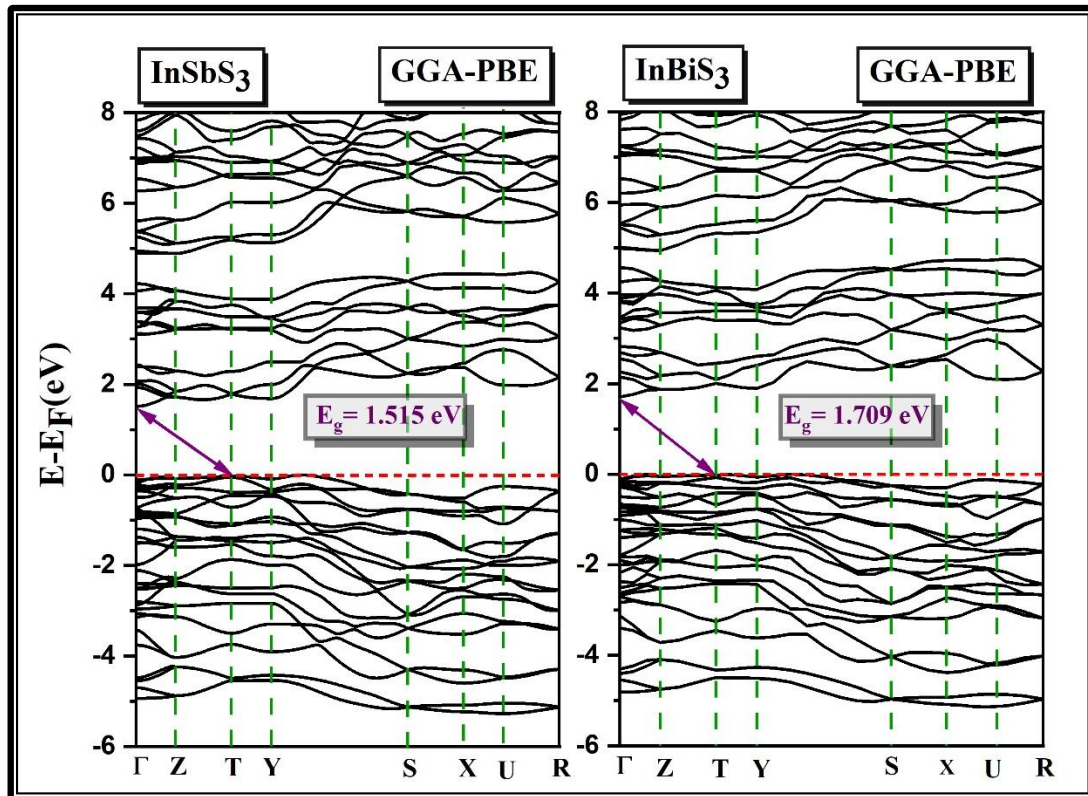


Figure III.3 : La structure des bandes d'énergie des deux composés $InSbS_3$, $InBiS_3$ calculées par GGA-PBE.

Les structures des deux composés étudiés sont semblables et sont largement dispersées autour du niveau de Fermi. Les deux matériaux ont des bandes interdites étroites d'environ 1,515 eV et 1,709 eV pour $InSbS_3$ et $InBiS_3$ respectivement, révélant leur nature semi-conductrice. Comme le gap d'énergie est la différence entre le maximum de la bande de valence (VB) et le minimum de la bande de conduction (CB) où le maximum se situant au point T et le minimum au point Γ . Dont les deux semi-conducteurs de nature Indirect.

Pour avoir une estimation plus précise des gaps de ces matériaux, nous avons adopté une deuxième méthode pour le calcul des propriétés électroniques. Dans cette méthode, nous avons employé une fonctionnelle hybride de type HSE06 qui permet une meilleure évaluation de l'énergie d'échange et donc de l'ensemble des propriétés électroniques. Les diagrammes des structures des bandes obtenus dans cette approche sont rapportés sur la **Figure III.4** où les valeurs du gap est trouvées égale à 2.065 eV et 1.879 eV pour les deux matériaux $InSbS_3$ et $InBiS_3$, respectivement. On remarque que nos valeurs de gap calculé avec l'approche HSE06 sont améliorés par rapport les valeurs des gaps calculés par GGA-PBE.

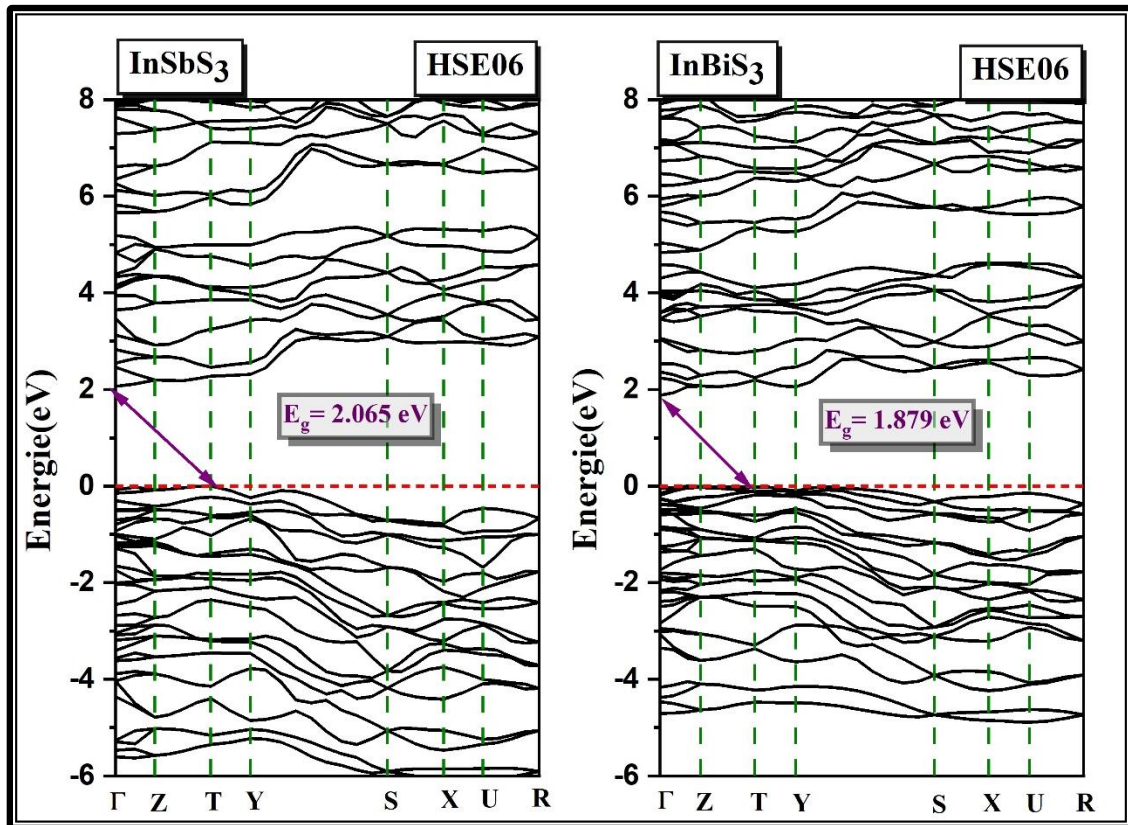


Figure III.4 : Structures des bandes d'énergie des composés InSbS_3 et InBiS_3 calculées par HSE06

III.5.2 Densité d'états électroniques

La densité d'états (DOS) est une quantité physique importante pour comprendre les états électroniques dans un matériau et leur influence sur ses propriétés physiques. La plupart des propriétés de transport électronique sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle permet également de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau, et donc le transfert de charge entre les orbitales et les atomes. La **figure III-5** présente les courbes de densité d'états des matériaux considérés, nous pouvons distinguer deux régions de valence importantes appelées : BV1 et BV2. La première bande de valence (BV1) est située entre -15 et -8 eV. Dans cette région la contribution de l'orbitale d de In est dominante avec une petite contribution de l'orbitale s de S et une très faible contribution de l'orbitale s et p de Bi (Sb). La deuxième bande de valence (BV2), située entre -6 eV et 0, elle provient de deux participation : la première est de l'orbitale p de S et la deuxième est celle de l'orbitale p de Bi (Sb). La bande de conduction (CB) est dominée essentiellement par les états p des atomes S et Bi (Sb) avec une faible contribution des états s de Bismuth (Bi) ou d'antimoine (Sb).

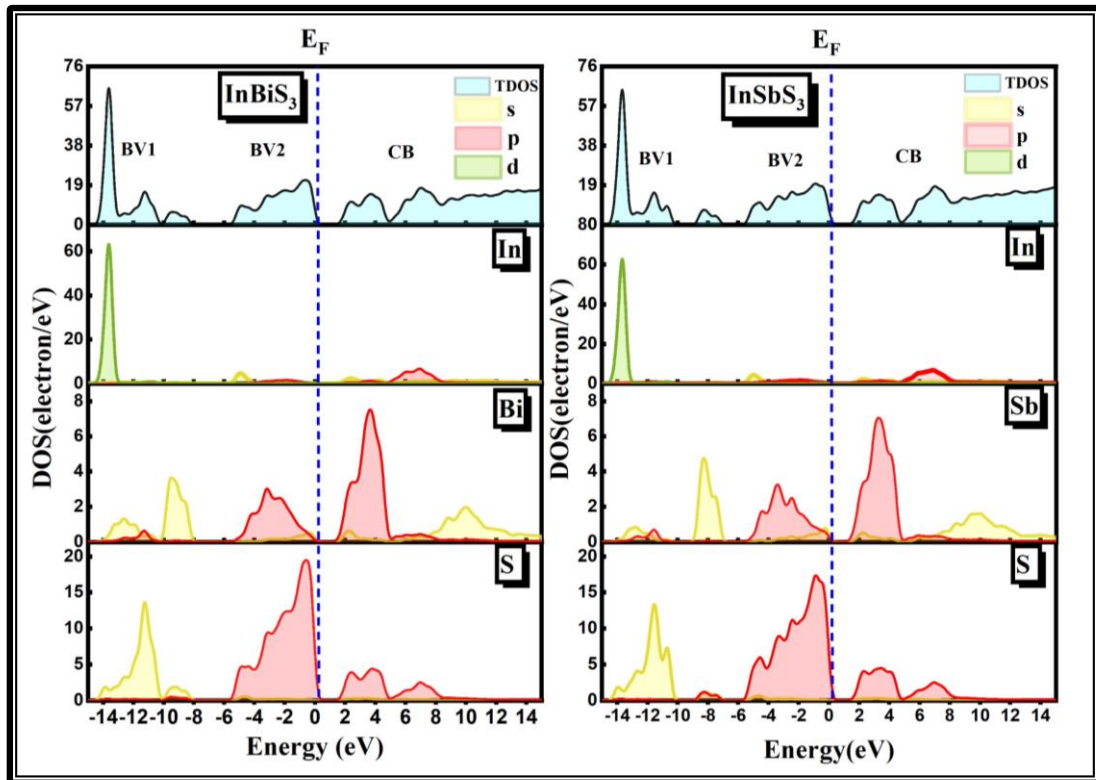


Figure III.5 : distribution de la densité des états électroniques calculée par GGA-PBE.

III.5. 3 Analyse de population de Mulliken

Pour déterminer (examiner) la nature de liaison chimique des composés InMS_3 ($M=\text{Sb}, \text{Bi}$), nous menons d'autres investigations sur la population de Mulliken [47]. La population de Mulliken est une analyse quantitative permettant d'évaluer la nature covalente ou ionique des liaisons. Les résultats de cette analyse sont rapportés dans le **tableau 3**. Les valeurs des charges atomiques effectives des cations M , d'Indium (In) et de soufre (S) sont ($\text{In}^{0.90}\text{Sb}^{0.65}\text{S}_3^{-0.54}$) et ($\text{In}^{1.02}\text{Bi}^{0.63}\text{S}_3^{-0.59}$). Ces valeurs sont différentes des valeurs normales (charges formelles) attendues pour un état purement ionique ($\text{In}^{+3}, M^{+3}, \text{S}_3^{-2}$). Les résultats obtenus reflètent un caractère purement ionique de la liaison In-S des octaèdres InS_6 et $M\text{-S}$ dans les tétraèdres MS_4 . Les résultats obtenus ci-dessous peuvent être confirmés par l'utilisation de la population de recouvrement de Mulliken. Selon Mulliken, si la population de recouvrement est proche de zéro la liaison est purement ionique. Elle est partiellement covalente si sa population varie entre 0.5 et 0.75. Les résultats obtenus montrent un caractère ionique fort de la liaison In-S et $M\text{-S}$.

Tableau III.3: Charges partielles et totales et population de Mulliken des liaisons atomiques dans les matériaux $InMS_3$ ($M= Sb, Bi$).

Composé	Atomes	Charge (e)				Présente Population	d-Interatomique	
		S	P	D	totale			
InSbS₃	S	1.91	4.64	0.00	-0.54	0.35 S-Sb	S-Sb	2.52
	Sb	1.79	2.31	0.00	0.65		S-In	2.59
	In	1.09	1.27	10.00	0.90	0.40 S-In		
InBiS₃	S	1.90	4.68	0.00	-0.59	0.28 S-Bi	S-Bi	2.66
	Bi	1.81	2.18	10.00	0.63		S- In	2.58
	In	1.10	1.27	0.00	1.02	0.41 S-In		

III.6 Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques des matériaux sont liées à plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide. A partir des constants élastiques, on peut déterminer l'ensemble des grandeurs : Module de compressibilité (B), module de Young (E), module de cisaillement (G), coefficient de poisson (ν) et l'anisotropie (A), qui nous permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques des liaisons entre les plans atomiques adjacents, et sur le caractère anisotrope de la liaison et de la stabilité structurale. Les constantes d'élasticité relient d'une façon linéaire le tenseur des contraintes à celui des déformations dans le régime où la loi de Hooke s'applique. Les méthodes les plus souvent utilisées pour calculer les modules d'élasticités à partir des C_{ij} sont la méthode de Voigt[12], méthode de Reuss[13] et méthode de Hill [14]. Les matériaux à symétrie orthorhombique possèdent neuf constantes d'élasticités indépendantes à savoir C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} et C_{23} .

III.6.1 Tenseur des Constantes élastiques C_{ij}

Les valeurs calculées des constantes élastiques C_{ij} en (GPa) obtenu des composés $InSbS_3$ et $InBiS_3$, en utilisant la GGA, sont illustrés dans le **tableau (III.4)**.

Tableau III.4: les valeurs des éléments tenseurs d'élasticité pour les deux matériaux $InSbS_3$ et $InBiS_3$.

	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{23}
<i>InSbS₃</i>	14.79	51.48	15.71	12.25	10.18	18.29	18.67	6.61	3.26
<i>InBiS₃</i>	62.61	96.11	52.11	17.36	14.46	31.17	22.89	23.69	16.84

D’après ces résultats, on remarque que cette structure est stable mécaniquement vue les conditions de stabilité mécanique pour un système orthorhombique (voir **chapitre II**) que doivent être vérifiés.

Les trois constantes de rigidité C_{11} , C_{22} et C_{33} représentent la résistance à la compression unidirectionnelle le long des directions principales [100], [010] et [001], respectivement. La composante C_{22} plus grande par rapport les autres constants que signifie une résistance aux compressions suivantes la direction [010] pour les deux matériaux. Le trisulfure d’indium Bismuth est résistant à la compression et cisaillement que le trisulfure d’indium antimoine.

III.6.2 Modules d’élasticité

La connaissance des constantes élastiques permet de calculer la compressibilité B , Les modules de Young et de cisaillement E et G , l’anisotropie A^u , ainsi que le coefficient de Poisson ν qui sont des paramètres importants dans les applications technologiques et fournissent une description fondamentale du comportement mécanique d'un matériau. Ces constantes peuvent être calculées à partir des formules présentées dans le **Chapitre II** (voir la **section II.9.3**). Le tableau suivant représente les modules d’élasticités calculés des deux matériaux étudiés.

Tableau III.5: Modules d’élasticité isotropes des deux composés $InSbS_3$ et $InBiS_3$.

	B_V	B_R	G_V	G_R	B_H	G_H	B/G	E	ν	H_V	A^u
<i>InSbS₃</i>	15.45	10.91	11.71	6.70	13.18	9.20	1.43	22.39	0.22	3.83	4.156
<i>InBiS₃</i>	37.52	35.63	22.42	19.91	36.60	21.17	1.73	53.24	0.26	4.63	0.683

D’après ces résultats, on constate que :

- ✚ La valeur de module de compression B pour le composé $InBiS_3$ est supérieure à celle du composé $InSbS_3$. Donc, le composé $InBiS_3$ est moins compressible que le $InSbS_3$.
- ✚ Le module de cisaillement G représente la résistance à la déformation plastique qui est lié à la flexion des liaisons. Toujours, on remarque que la valeur de module G pour le composé $InBiS_3$ est presque deux fois de valeur de composé $InSbS_3$, se signifie le $InBiS_3$ est plus résistant au cisaillement que le $InSbS_3$.
- ✚ Le coefficient de Poisson ν , mesure la stabilité du cristal au cisaillement et prend des valeurs entre 0 et 0.5. Pour les systèmes ou règnent des interactions interatomiques centrales, la valeur minimale de ν est de 0.25 [15] (i .e. cristaux ioniques $\nu = 0.25$ ou matériaux métalliques $\nu = 0.33$ [16]). Pour les matériaux covalents ou règnent des interactions interatomiques non centrales la valeur typique de ν est d'environ 0.1. Les

valeurs de ν calculées pour les deux matériaux, 0.22 pour InSbS_3 et 0.26 pour InBiS_3 , sont autour de 0.25, ceci montre que le InSbS_3 et InBiS_3 sont des matériaux ionique. Ce résultats concorde bien avec la population de Millikan.

- ✚ La résistance d'un matériau aux dommages causés par un champ de forces de cisaillement et de compression (ou bien sa ductilité) est déterminée le rapport B/G . Pugh [17] a proposé la relation empirique ($B/G=1,75$) reliant le module de compressibilité B au module de cisaillement. Si $B/G > 1.75$, le matériau est ductile, par ailleurs, il est fragile. Les valeurs du rapport B/G sont inférieurs à 1.75 pour les deux composés, 1.43 pour InSbS_3 et 1.73 pour InBiS_3 . Par conséquent, d'après la suggestion de Pugh, ces systèmes sont classés comme des matériaux fragiles.
- ✚ Pour un cristal isotope, le facteur d'anisotropie A^u doit être égal à un. Notre valeur est de 4.156 et de 0.683 pour les deux composés InSbS_3 et InBiS_3 respectivement, ce qui confirme que les deux matériaux admettent un degré d'anisotropie. Le composé InSbS_3 admet un degré d'anisotrope plus que le composé InBiS_3 .

*Aucune mesure expérimentale de modules élastiques trouvés dans la littérature pour mettre une comparaison avec notre résultat de calcul.

III.6.3 Représentation 3D de la dépendance directionnelle du module de Young

Une autre manière utile pour quantifier l'anisotropie élastique consiste à étudier la dépendance directionnelle des modules de Young. Dans cette approche illustrative, une surface parfaitement sphérique indique un comportement isotrope du module en question, tandis que toute déviation de la forme sphérique indique un certain degré d'anisotropie. La **figure 6** représente le comportement du module de Young E du composé InSbS_3 et InBiS_3 dans les différentes directions cristallographiques. Le tracé de la surface en 3D de la dépendance directionnelle des modules de Young révèle que les matériaux étudiés sont anisotropes. On peut clairement voir que le module de Young le long de l'axe b est le plus grand dont la valeur atteint 87 GPa pour InBiS_3 et 47 GPa pour InSbS_3 . Ceci indique une moins rigidité le long de l'axe a et b qui présente une valeur minimale de 45 Gpa et 21 Gpa pour InBiS_3 et InSbS_3 , respectivement.

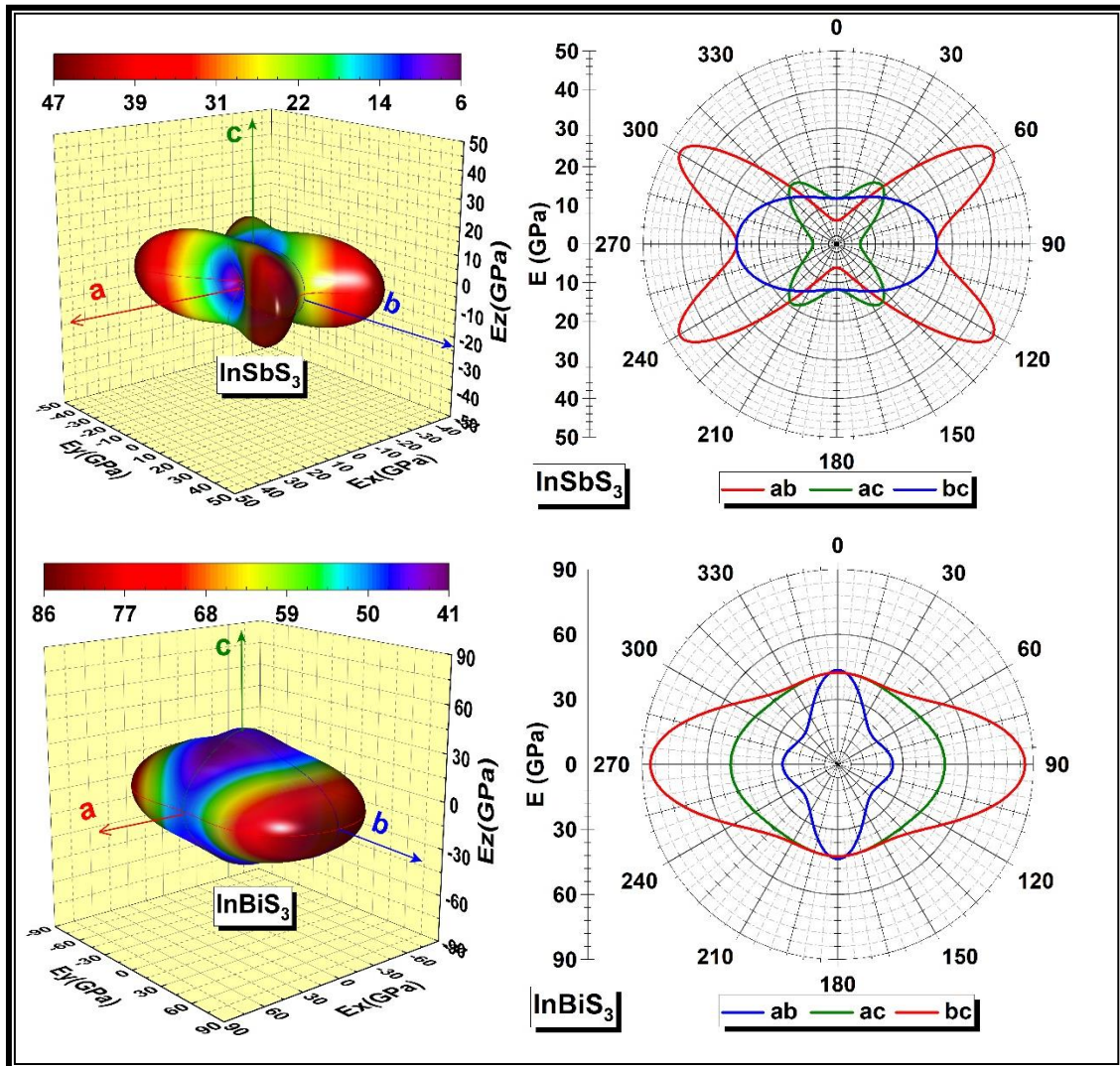


Figure III.6 : le comportement du module de Young E du composé InSbS_3 et InBiS_3 dans les différentes directions cristallographiques

Références

- [1] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical review* 140 (1965) A1133.
- [2] M. Segall, P.J. Lindan, M.a. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S. Clark, M. Payne, First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code, *Journal of physics: condensed matter* 14 (2002) 2717.
- [3] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Physical review B* 41 (1990) 7892.
- [4] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical review letters* 77 (1996) 3865.
- [5] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential, *The Journal of chemical physics* 118 (2003) 8207-8215.
- [6] N. Lebga, Propriétés structurales, élastiques et optiques de semiconducteurs à grand gap: Les composés BV, les alliages Zn x Cd 1-x Se et ZnSe 1-x Te x, le β -SiC, 2014.
- [7] H. Hellmann, Einführung in Quantumchemie (Franz Deuticke, Leipzig) 285 Feynman RP 1939 *Phys, Rep* 56 (1937) 340.
- [8] R.P. Feynman, Forces in molecules, *Physical review* 56 (1939) 340.
- [9] T.H. Fischer, J. Almlof, General methods for geometry and wave function optimization, *The Journal of Physical Chemistry* 96 (1992) 9768-9774.
- [10] El Radaf, I., et al., Fabrication and electrical characterization of the InSbS₃/n-Si heterojunction. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019. 788: p. 206-211.
- [11] N. Ali, A. Hussain, R. Ahmed, M.F.B. Omar, M. Sultan, Y.Q. Fu, Crystallized InBiS₃ thin films with enhanced optoelectronic properties, *Applied Surface Science* 436 (2018) 293-301.
- [12] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Verlag und Druck, Von BG Teubner, Leipzig und Berlin (1928).
- [13] A. Reuß, Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle, *ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik* 9 (1929) 49-58.
- [14] R. Hill, The elastic behaviour of a crystalline aggregate, *Proceedings of the Physical Society. Section A* 65 (1952) 349.

- [15] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnadi, C. Höglund, I.A. Abrikosov, L. Hultman, Elastic properties and electrostructural correlations in ternary scandium-based cubic inverse perovskites: A first-principles study, *Physical Review B* 79 (2009) 125122.
- [16] J. Haines, J. Leger, G. Bocquillon, Synthesis and design of superhard materials, *Annual Review of Materials Research* 31 (2001) 1.
- [17] S. Pugh, XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 45 (1954) 823-843.

Conclusion
générale

Conclusion générale

Dans ce présent travail, nous avons effectué une étude *ab initio* sur les propriétés structurales, électroniques, élastiques des composés pérovskites orthorhombique InMS_3 (M= Sb, Bi) par la méthode de pseudo-potential et des ondes planes (PP_PW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code CASTEP. Dans cette étude nous avons utilisé deux approches. La première est basée sur l'approximation du gradient généralisé GGA paramétrées par Perdew-Burk-Ernzerhof. Pour donner une meilleure estimation des propriétés électroniques et de l'énergie du gap nous avons adopté une deuxième approche dans laquelle nous avons fait recourir à une fonctionnelle hybride HSE06.

Nous avons fait les tests de convergence (en déterminant l'énergie de coupure ainsi que le nombre de points spéciaux) et l'optimisation des composés étudiés, fait relaxer les forces avec un critère de 10^{-6} eV/Å. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats disponibles dans la littérature.

Notre calcul de la structure électronique des deux composés étudiés révèle la présence d'un gap indirect T- Γ . L'emploi du fonctionnel hybride HSE06 a considérablement amélioré les valeurs des gaps. L'analyse de la densité d'états (DOS) montre que le gap de deux composés vient des états *p* de Bi(Sb) et S.

Nous avons calculés les constants élastiques de nos matériaux. Nous n'avons trouvé aucune valeur expérimentale pour faire la comparaison, Les valeurs de C_{ij} obtenus obéissent aux conditions de stabilité mécanique et par conséquent nos deux composés étudiés sont mécaniquement stables. Les calculs de ces constantes nous ont permis de déterminer d'autres grandeurs élastiques telles que le facteur d'anisotropie, le module de cisaillement, le module de Young ainsi que le coefficient de poisson. Les valeurs de module de compression B indique que le composé InBiS_3 est moins compressible que le InSbS_3 . Les valeurs des coefficients de poisson ν trouvées pour les deux composés montrent que le InSbS_3 et InBiS_3 sont des matériaux ioniques. Du point de vue ductilité et fragilité, le rapport B/G pour les deux matériaux étudiés est en général en dessous de la valeur critique 1.75 ce qui nous permet de les classer comme des matériaux fragiles. Les valeurs calculées du paramètre d'anisotropie (A) indiquent que nos pérovskites sont élastiquement anisotropes, le composé InSbS_3 admet un degré d'anisotropie plus que le composé InBiS_3 .

الملخص

في هذا العمل، درسنا الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمرنة لمركبات بيروفسكايت كالكوجينات $InMS_3$ ($M = Sb, Bi$) باستخدام طريقة الامواج المستوية (PW) المرتبط بمفهوم أشباه الكمونات (PP) المطبقة في برنامج CASTEP. استعملنا خلال هذا العمل تقريب كثافة التدرج المعمم (GGA) في إطار نظرية الكثافة الدالية (DFT). دراسة عصابات الطاقة التي تم الحصول عليها تبيّن أن المركبين المدروسين ذات فجوة غير مباشرة. لإعطاء تقدير أفضل لطاقة الفجوة، استخدمنا دالة هجينة من النوع HSE06. النتائج المحصل عليها تثبت ان الخواص المرورية للمركبين ذات طبيعة هشّة.

الكلمات المفتاحية: بيروفسكايت، نظرية الكثافة الوظيفية، أشباه الكمونات، الموجة المستوية، الخصائص الهيكلية، الخصائص الإلكترونية، الخصائص المرنة.

Résumé

Dans ce travail, Nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques, des composés chalcogénures pérovskites $InMS_3$ ($M = Sb, Bi$) en utilisant l'approche des ondes planes (PW) associée au concept des pseudopotentiels (PP) implémentées dans le code CASTEP, avec l'approximation de la densité du gradient généralisé (GGA) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La structure de bande électronique obtenue révèle que les deux matériaux sont des semi-conducteurs à gaps indirects. Pour donner une meilleure estimation de l'énergie de gap nous avons opté pour la fonctionnelle hybride du type HSE06. L'analyse des propriétés élastiques des deux matériaux étudiés montrent un caractère fragile.

Mots Clés : Les pérovskites, DFT, pseudopotentiels, ondes planes, propriétés électroniques, élastiques.

Abstract

In this work, we have studied the structural, electronic, elastic properties of perovskite chalcogenide compounds $InMS_3$ ($M = Sb, Bi$) using the plane wave (PW) approach associated with the concept of pseudopotentials (PP) implemented in the CASTEP code, with the generalized gradient density (GGA) approximation within the framework of the density functional theory (DFT). The electronic structure obtained reveals that both materials are indirect gap semiconductors. To give a better estimate of the gap energy we use a hybrid functional of the type HSE06. The elastic properties show that our materials are brittle.

Key Word: les perovskites, DFT, pseudopotentials, planes waves, properties electronic, optical, elastic.