

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

كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

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

Présenté par :

LEKHAL Oumameur

THEME

**Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques,
élastiques et optiques des composés ternaires $MgSc_2X_4$ (X=S, Se)**

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

<i>Mr. BENTRIA Bachir</i>	<i>Professeur</i>		<i>Président</i>
<i>Mr .DAHAME Tahar</i>	<i>Maître de Conférences B</i>		<i>Examineur</i>
<i>Mr. ARAR Rabie</i>	<i>Maître de Conférences A</i>		<i>Examineur</i>
<i>Mr. HALIT Mohamed</i>	<i>Maître de Conférences A</i>		<i>Rapporteur</i>

Année Universitaire 2017-2018

Remerciements

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

*Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur **HALIT Mohamed** Maître de conférences A à l'université de Laghouat pour m'avoir dirigé au cours de ce travail et pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, ses qualités humaines et de sa permanente disponibilité.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **BENTRJA Bachir** Professeur à l'université de Laghouat, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire*

*J'adresse mes remerciements à Monsieur **DAHAME Tahar**, Maître de conférences B à l'université de Laghouat pour avoir bien voulu considérer et examiner ce travail. .*

*Et Mr **ARAR Rabie**, Maître de conférences-A à l'université de Laghouat, qui a accepté de juger ce travail et de participer au jury.*

*J'aimerais également remercier l'étudiant de doctorat **AZZOUZ Lahcene**, pour l'aide précieuse qu'il n'a cessé de m'apporter à travers ses documentations et son expérience tout le long de ce travail.*

Je voudrais également remercier tous les enseignants, et une mention

Spéciale de Mes plus sincères

Remerciements vont également à Mesieurs

***BOUCHENAFI Mohamed, et MAABED Said** ainsi que*

*Tous mes enseignants du Département **DES SCIENCES DE LA MATIERE** qui ont fortement enrichit ma formation. Sans oublier*

mes amis de la section 2ème année

Master physique des matériaux.

Enfin, J'adresse mes vives reconnaissances à tous les membres du laboratoire des Sciences Fondamentales de l'université de Laghouat, sans oublier mes collègues et une mention spéciale

*de, **TOUIL Zoulikha, et T. dalal, B.Elhaawasse,***

***M.FADLA et A.Adel** tous mes amis et toutes les personnes qui ont contribué à ce travail et qui m'ont encouragé et*

soutenue.

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail.

*A l'homme qui a possédé l'humanité de toutes ses forces, à celui qui a supervisé mon éducation avec de grands sacrifices, traduit dans son respect pour la science, à ma première école dans la vie, mon exemple éternel, mon soutien moral mon père **Yahia** prolonge Dieu dans son âge. A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon Cœur, ma vie et mon bonheur le symbole de tendresse; ma mère **Kheira**
A mes frères Mouhamed et Houcine
A mes seours,*

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

Et à tous ceux qui ont utilisé la science pour le bien.

Et la prospérité de l'humanité. A toutes la promotion des 2^{ème} années master physique : 2017-2018

Oumameur



Table des Matières

Liste des figures.....	iii
Liste des Tableaux.....	iv
Introduction générale.....	1

Chapitre I

Généralité sur la famille chalcogénure de formule spinelle $MgSc_2X_4$ (X=S, Se)

I.1. Introduction	5
I.2. Les matériaux chalcogénures	5
I. 3. Propriétés structurales	6
I.4. Propriétés électroniques	9
I.4.1. Structure de bande d'énergie électronique	9
I.4. 2. Gap direct – Gap indirect	9
I.4. 3. La densité d'états électroniques (DOS)	10
I. 4.4. Analyse de population de Mulliken	11
I.5. Les propriétés élastiques	11
I.5.1. Le tenseur de déformation	11
I.5.2. Tenseurs de contrainte	12
I.5.3. Relation contrainte - déformation.....	12
I.5.4. Modules de compressibilité :.....	13
I.5.4.1. Stabilité mécanique	13
I.5.4.2. Modules d'élasticité	14
I.5.5. Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et température de Debye.....	16
I.5.6. Anisotropie élastique.....	16
I.6. Propriétés optiques	17
I.6.1. La fonction diélectrique	18
I.6.2. Le coefficient de transmission	19
I.6.3. L'indice de réfraction	19
I.6.4. Le coefficient d'absorption α	19
I.6.5. La réflectivité	20

I.6.2.5. La fonction de perte d'énergie	20
I.7. Conclusion.....	20
Références.....	21

Chapitre II

Cadre théorique la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1. Introduction.....	23
II.2. Equation de Schrödinger	23
II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer	24
II.2.2. L'approximation de Hartree	25
II.2.3. Approximation de Hartree-Fock	26
II.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	26
II.3.1. Théorie de Hohenberg-Kohn-Sham.....	27
II.4. Fonctionnelle d'échange et de corrélation	28
II.4.1. Approximation de la densité locale (LDA).....	29
II.4.2. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	29
II.4.3. Fonctionnelle hybrides.....	30
II.5. Les fonctions de base.....	30
II.5.1. Fonctions de Slater.....	30
II.5.2. Fonctions gaussiennes.....	31
Références.....	32

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction.....	33
III.2. Le code CRYSTAL.....	33
III.3. Les détails de calcul et les paramètres d'entrée.....	34
III.4. Choix des fonctions de base.....	34
III.5. Propriétés structurales des composés $MgSc_2Se_4$ et $MgSc_2S_4$	35
III.5.1. Echantillonnage de la zone de Brillouin.....	35
III.5.2. Convergence de E et NK-point.....	35
III.5.3. Optimisation de la géométrie	36
III.5.4. Equations d'état.....	38

III.6. Les propriétés électroniques	41
III.6.1. Structure de Bande et d'densité d'état	42
III.6.2. Analyse des populations de Mulliken	47
III.7. Les propriétés élastiques	50
III.7.1. Les constants élastiques Cij.....	50
III.7.2. Les modules d'élasticité	51
III.7.3. Vitesses d'ondes élastiques	52
III.7.4. Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et température de Debye. ..	53
III.8. Propriétés optiques	54
III.8.1. La fonction diélectrique	54
III.8.2. L'indice de réfraction	55
III.8.3. La réflectivité.....	58
III.8.4. La perte d'énergie.....	59
Références.....	61
CONCLUSION GENERALE.....	62

Liste des figures

Chapitre I

-
- | | |
|-------------------|--|
| Figure I.1 | Portion du tableau périodique montrant les deux familles de semi-conducteur chalcogénure. |
| Figure I.2 | Maille primitive du composé MgAl_2O_4 avec les deux sites mentionnés ci-dessus |
| Figure I.3 | Diagramme ternaire MgSc_2Se_4 calculé à partir des données DFT |
| Figure I.4 | La structure cristalline du composé MgSc_2X_4 |
| Figure I.5 | Structure de bande d'énergie du -gap indirect et -gap direct. |
| Figure I.6 | Représentation du tenseur des contraintes sur un volume élémentaire. |
| Figure I.7 | Les transitions optiques directes et indirectes. |
-

Chapitre II

-
- | | |
|--------------------|---|
| Figure II.1 | Diagramme de résolution des équations de Kohn Sham. |
|--------------------|---|
-

Chapitre III

-
- | | |
|----------------------|---|
| Figure III.1 | La structure cristalline des composés MgSc_2Se_4 et MgSc_2S_4 |
| Figure III.2 | Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé MgSc_2S_4 . |
| Figure III.3 | Comparaison $E(V)$ pour les trois approximations du composé MgSc_2S_4 . |
| Figure III.4 | Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé MgSc_2Se_4 . |
| Figure III.5 | Comparaison $E(V)$ pour les trois approximations du composé MgSc_2Se_4 . |
| Figure III.6 | Première zone de Brillouin d'un réseau cfc selon les points de haute symétrie indiqués |
| Figure III.7 | Gaps théoriques et expérimental |
| Figure III.8 | Décroissance du gap inversement à la croissance du rayon atomique |
| Figure III.9 | Structure des bandes d'énergie et Dos du MgSc_2S_4 calculée par LDA. |
| Figure III.10 | Structure des bandes d'énergie et Dos du MgSc_2Se_4 calculée par LDA. |
-

Figure III.11 Structure des bandes d'énergie et Dos du MgSc_2S_4 calculée par GGA

Figure III.12 Structure des bandes d'énergie et Dos du MgSc_2Se_4 calculée par GGA.

Figure III.13 Structure des bandes d'énergie et Dos du MgSc_2S_4 calculée par B3LYP

Figure III.14 Structure des bandes d'énergie et Dos du MgSc_2Se_4 calculée par B3LYP.

Figure III.15 Dos total du MgSc_2S_4 calculée par B3LYP

Figure III.16 Dos total du MgSc_2Se_4 calculée par B3LYP

Figure III.17 Classification des liaisons selon leur population électronique. Les parties réelle ϵ_1 et imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique de MgSc_2S_4 dans LDA, GGA, B3LYP.

Figure III.18 Les parties réelle ϵ_1 de la fonction diélectrique de MgSc_2Se_4 dans LDA, GGA et B3LYP.

Figure III.19 Les parties imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique de MgSc_2S_4 dans LDA, GGA et B3LYP.

Figure III.20 les parties imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique de MgSc_2Se_4 dans LDA, GGA et B3LYP

Figure III.21 Les spectres de la réflectivité MgSc_2S_4 par les trois approximations LDA, GGA et B3LYP

Figure III.22 Les spectres de la réflectivité MgSc_2Se_4 par les trois approximations LDA, GGA et B3LYP.

Figure III.23 La perte d'énergie dans le cas MgSc_2S_4 par les trois approximations.

Figure III.24 La perte d'énergie dans le cas MgSc_2Se_4 par les trois approximations.

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre III

Tableau III.1	Les paramètres de maille, le groupe d'espace et le nombre atomique de chaque atome des composés $MgSc_2Se_4$ Et $MgSc_2S_4$.
Tableau III.2	Les valeurs de convergence de $MgSc_2Se_4$ par l'approximation LDA, GGA et B3LYP
Tableau III.3	Les valeurs de convergence de $MgSc_2S_4$ par l'approximation LDA, GGA et B3LYP
Tableau III.4	regroupe les résultats des opérations d'optimisations des composés $MgSc_2Se_4$ et $MgSc_2S_4$ utilisant les trois approximations LDA, GGA et B3LYP.
Tableau III.5	Paramètres structuraux à l'équilibre pour le composé $MgSc_2S_4$.
Tableau III.6	Paramètres structuraux à l'équilibre pour le composé $MgSc_2Se_4$.
Tableau III.7	Nature et largeur de la bande interdite Gap (eV)
Tableau III.8	L'analyse de population de Mulliken pour le matériau $MgSc_2S_4$ avec les trois approximations LDA, GGA et B3LYP.
Tableau III.9	L'analyse de population de Mulliken pour le matériau $MgSc_2Se_4$ avec les trois approximations LDA, GGA et B3LYP
Tableau III.10	Les constantes élasticités C_{ij} des $MgSc_2S_4$ et $MgSc_2Se_4$, calculées en utilisant les trois approximations B3LYP, LDA et GGA.
Tableau III.11	<i>valeurs calculées des modules d'élasticité (GPa) pour les composées $MgSc_2S_4$ et $MgSc_2Se_4$ par les trois approximations LDA, GGA et B3LYP</i>
Tableau III.12	les vitesses d'ondes en km/s suivant les directions principales [100], [110] et [111]
Tableau III.13	Densité ρ (en g/cm ³), vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne (V_m , V_l et V_t en m/s), et température de Debye (θ_D en K) pour, $MgSc_2S_4$ et $MgSc_2Se_4$. Utilisant GGA, LDA et B3LYP.
Tableau III.14	Le constant diélectrique statique $\epsilon(0)$, et l'indice de réfraction $n(0)$ des composés $MgSc_2S_4$ et $MgSc_2Se_4$. pour les trois approximations LDA, GGA et B3LYP.

LISTE DES SYMBOLES

\hat{H} : Hamiltonien du système (électrons-noyaux)	$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$: Energie d'échange et de corrélation, LDA par electron.
E : Energie totale propre du système.	$E_{xc}^{GGA}[\rho]$:Energie d'échange et de corrélation, GGA
Ψ : Fonction d'onde du système	Ψ_i : Fonction d'onde mono-électronique pour l' $i^{\text{ème}}$ électron
\hat{T}_N : Energie cinétique totale des noyaux	Ψ_N : Fonction d'onde nucléaire
\hat{T}_e : Energie cinétique totale des électrons	Ψ_e : la fonction d'onde électronique
\hat{V}_{e-e} : Energie potentielle de l'interaction entre les électrons	$\hat{V}_{\text{eff}}(\vec{r})$: Potentiel effectif
\hat{V}_{N-N} : Energie potentielle de l'interaction entre les noyaux.	$[C]$: Matrice des constantes élastique
\hat{V}_{N-e} : Energie potentielle de l'interaction noyaux-électrons	G : Module de cisaillement
\hbar : Constante de Planck réduite (appelée aussi Constante de Dirac)	G_V : Module de cisaillement de Voigt
M_e : Masse de l'électron	G_R : Module de cisaillement de Reuss
M_N : Masse de noyaux	E_g : Gap d'énergie
H_i : Hamiltonien d'un électron.	η : Coefficient de Poisson
U_i : L'énergiepotentielle de l'électron (i) dans le champs de tous les noyaux (k).	E : Module de Young
$V_i(\mathbf{r})$: champ effectif de Hartree.	B : Module de rigidité
ϵ_i : Energie d'un électron i.	B' : Dérivé du module de rigidité
$V(\mathbf{r})$: Le potentiel moyen du cristal.	E_{tot} : Energie totale
ρ_0 : La densité de l'état fondamental.	N_{kpt} : Nombre de points k
$F[\rho(\mathbf{r})]$: Fonctionnelle universelle Hohenberg et kohn.	$\epsilon(\mathbf{0})$:Le constant diélectrique statique
V_{xc} : potentiel d'échange et corrélation (XC).	$\epsilon_1(\omega)$:parties réelle
V_H : Potentiel de Hartree.	$\epsilon_2(\omega)$: parties imaginaire
T_0 : Energie cinétique du système sans interaction.	ω_p : fréquence de résonance
	$n(\mathbf{0})$:l'indice de réfraction

Introduction
Générale

INTRODUCTION GENERALE:

Les semi-conducteurs ternaires ont récemment attiré l'attention pour leur large gamme d'applications potentielles dans le domaine électronique et optique, en raison de la présence de trois éléments chimiques différents qui permettent au moins l'adaptation de certaines propriétés physiques importantes. La physique de ces composés couvre de nombreuses zones de grand intérêt technologique, tel que le magnétisme, la ferroélectricité, la supraconductivité [1-2]. Les composés de base de cette famille de matériaux sont les chalcopyrites de formule générale AB_2X_4 ($X = O$ ou S). Le cristal se trouve généralement dans la structure cubique de spinelle. Dans ce qui suit, nous analyserons en détail (Chapitre 1), les matériaux chalcogénures, à base de soufre, de sélénium et tellure, qui sont utilisés dans une gamme d'applications technologiques, y compris les matériaux thermoélectriques [3,4], électronique des semi-conducteurs adsorbants la lumière [5-6], les supraconducteurs [12], matériaux de batterie Li-ion [7-8] et points quantique [9-10].

Récemment, des spinelles chalcogénure ternaires de Mg ont également été identifiés comme possibles conducteurs de Mg à haute mobilité [10]. Ceci est pertinente pour le développement possible de revêtements de transport de Mg ou électrolytes à l'état solide pour les batteries Mg, qui ont le potentiel de surpasser les batteries Li-ion en termes d'énergie densité [11]. La bonne conductivité Mg dans le $MgSc_2Se_4$ et spinelles $MgSc_2S_4$.

Grâce à l'accroissement rapide et continue de l'outil informatique et le développement de nouveaux algorithmes plus performants, contribuant à l'évolution des techniques de modélisation numérique des matériaux à l'échelle atomique, il est devenu possible aujourd'hui de caractériser avec une grande précision les différentes propriétés de nombreux matériaux en appliquant des méthodes basées sur les lois fondamentales de la mécanique quantique et de l'électrostatique. En particulier, les simulations quantiques de premiers principes « ab-initio » employant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, Density Functional Theory) développée par Hohenberg-Kohn et Kohn-Sham permettent d'explorer et modéliser avec des précisions croissantes une large gamme de propriétés physicochimiques de la matière sans de données expérimentales, i.e., sans paramètres ajustables, a priori des systèmes étudiés. La plus importante caractéristique de la modélisation de premier principe à base de DFT réside dans son

caractère prédictif qui autorise finalement les simulations quantiques à prédire de nouveaux matériaux, et de nouvelles applications dans l'attente de la confirmation par l'expérience.

L'objectif principal du travail de recherche mené au cours de cette mémoire, est l'exploration des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des deux chalcogénures de formes AB_2X_4 et l'importance de leur famille. L'étude sera menée dans un cadre théorique en se basant sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et les trois approximations de l'énergie d'échange et de corrélation, à savoir ; l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA), et le fonctionnel hybride (B3LYP), implémentés dans le code CRYSTAL. Ce dernier est un code de simulation basé sur la mécanique quantique et spécialement pour la science des matériaux dans l'état solide. Il permet de calculer l'énergie de l'état électronique fondamental, le gradient de l'énergie, la fonction d'onde électronique et la structure électronique des Systèmes périodiques. CRYSTAL09 emploie les approches Hartree-Fock ou la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, avec la possibilité d'utiliser diverses fonctionnelles.

La suite du présent manuscrit est divisée en trois chapitres. Le premier chapitre concerne l'étude bibliographique des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques et quelques exemples des familles chalcogénures de formule AB_2X_4 et l'importance de leurs familles. Une étude statistique est conduite sur cette famille à partir la base de données cristallographie de tous les chalcogénures de forme AB_2X_4 et de forme $MgSc_2X_4$ ($X=S, Se$).

Le deuxième chapitre décrit le cadre théorique dans lequel a été effectuée cette étude. Nous présentons dans ce chapitre les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les approximations employées pour résoudre les équations mono électroniques de Kohn-Sham. Le dernier chapitre du manuscrit a été consacré à la présentation des résultats de nos calculs avec une discussion parallèle et une comparaison de ceux-ci avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

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

Référence:

- [1] Proceedings of the 7th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, edited by S. K. Deb and A. Zunger (MRS, Pittsburgh, 1987).
- [2] Proceedings of the Adriatico Research Conference on High Temperature Superconductors, edited by S. Lundqvist, E. Tosatti, M. P. Tosi, and Yu Lu (World Scientific, Singapore, 1987).
- [3] Hsu, K. F. Cubic AgPbmSbTe_{2+m} : Bulk Thermoelectric Materials, with High Figure of Merit. *Science* 2004, 303, 818–821.
- [4] Snyder, G. J.; Toberer, E. S. Complex thermoelectric materials. *Nat. Mater.* 2008, 7, 105–114.
- [5] Persson, C.; Zhao, Y.-J.; Lany, S.; Zunger, A. n-type doping of CuInSe_2 and CuGaSe_2 . *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2005, 72, 35211.
- [6] Butler, K. T.; McKechnie, S.; Azarhoosh, P.; van Schilfgaarde, M.; Scanlon, D. O.; Walsh, A. Quasi-particle electronic band structure and alignment of the V-VI-VII semiconductors SbSI , SbSBr , and SbSeI for solar cells. *Appl. Phys. Lett.* 2016, 108, 112103.
- [7] Patrie, M.; Flahaut, J.; Domage, L. Chimie Minerale - Sur Une Nouvelle Serie De Spinelles Soufres Contenant Des Terres Rares Ou Du Scandium. *C. R. Hebd. Acad. Sci.* 1964, 258, 2585–2586.
- [8] Williams, A. J.; McQueen, T. M.; Cava, R. J. The stoichiometry of FeSe . *Solid State Commun.* 2009, 149, 1507–1509.
- [9] Whittingham, M. S. Chemistry of intercalation compounds: Metal guests in chalcogenide hosts. *Prog. Solid State Chem.* 1978, 12, 41–99.
- [10] Canepa, P.; Bo, S.-H.; Gopalakrishnan, S. G.; Key, B.; Richards, W. D.; Tan, S.; Tian, Y.; Wang, Y.; Li, J.; Ceder, G. High Magnesium Mobility in Ternary Spinel Chalcogenides, accepted in *Nat. Commun.*, 2017.
- [11] Nozik, A. Quantum dot solar cells. *Phys. E* 2002, 14, 115–120.
- [12] Meinardi, F.; Colombo, A.; Velizhanin, K. A.; Simonutti, R.; Lorenzon, M.; Beverina, L. Viswanatha, R.; Klimov, V. I.; Brovelli, S., Large-area luminescent solar concentrators based

on ‘Stokes-shiftengineered’ nanocrystals in a mass-polymerized PMMA matrix. *Nat. Photonics* 2014, 8, 392–399.

[13] Canepa, P.; Gautam, G. S.; Hannah, D. C.; Malik, R.; Liu, M.; Gallagher, K. G.; Persson, K. A.; Ceder, G. *Odyssey of Multivalent Cathode Materials: Open Questions and Future Challenges*. *Chem. Rev.* 2017, 117, 4287–4341.

Chapitre 1

Généralité sur la structure spinelle

CHAPITRE I : Généralité sur la structure spinelle

I.1. Introduction

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

Les composés de type spinelle sont déjà connus depuis longtemps, et beaucoup d'efforts ont été déployés pour clarifier et comprendre leurs propriétés structurales. Il sont étudiés depuis plusieurs années parce qu'ils présentent une grande variété de propriétés physiques intéressantes, y compris la supraconductivité [1].

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915) et Nishikawa (1915) [2]. Les spinelles classiques sont les composés ternaires décrits par la formule chimique AB_2X_4 , où A et B sont les métaux qui occupent respectivement les sites coordonnés tétra et octaédrique, et X représente l'anion, qui peut être n'importe lequel de ces éléments chalcogénures 6^{ème} groupe

I.2. les matériaux chalcogénures

Le chalcogène est le nom de l'ion négatif (anion) formé à partir d'un élément chimique de la famille des chalcogènes colonne (VI-A) qui a gagné deux électrons. Un chalcogénure est donc généralement un composé chimique contenant au moins un élément chalcogène : oxygène, soufre, sélénium, Tellurium ou polonium. Les chalcogénures de formule générale AB_2X_4 sont isostructures tels que les composés $MgSc_2S_4$, $MgSc_2Se_4$. Les cations A et B occupent, respectivement, les sites tétraédriques A et les sites octaédriques B. ces ions sont des métaux de transition et X est un chalcogène. Il existe environ 300 composés à structure spinelles qui sont connus avec $X = Se, S$ [3].

Les chalcogénures sont généralement photosensibles, et les matériaux de cette famille les plus courants sont les verres de chalcogénures. Ce sont des verres en majorité transparents dans l'infrarouge, en particulier entre 8 et 14 μm c'est-à-dire dans la principale fenêtre atmosphérique. Ils trouvent ainsi leurs applications en thermographie infrarouge, holographie, détection de gaz, stockage de mémoire (DVD) ...etc, Ils sont également très étudiés pour le développement de mémoire vive non volatile (Phase-Change Random Access Memory) [4]. La figure (I.1) présente une portion du tableau périodique montrant les deux familles de semi-conducteur - chalcogénure

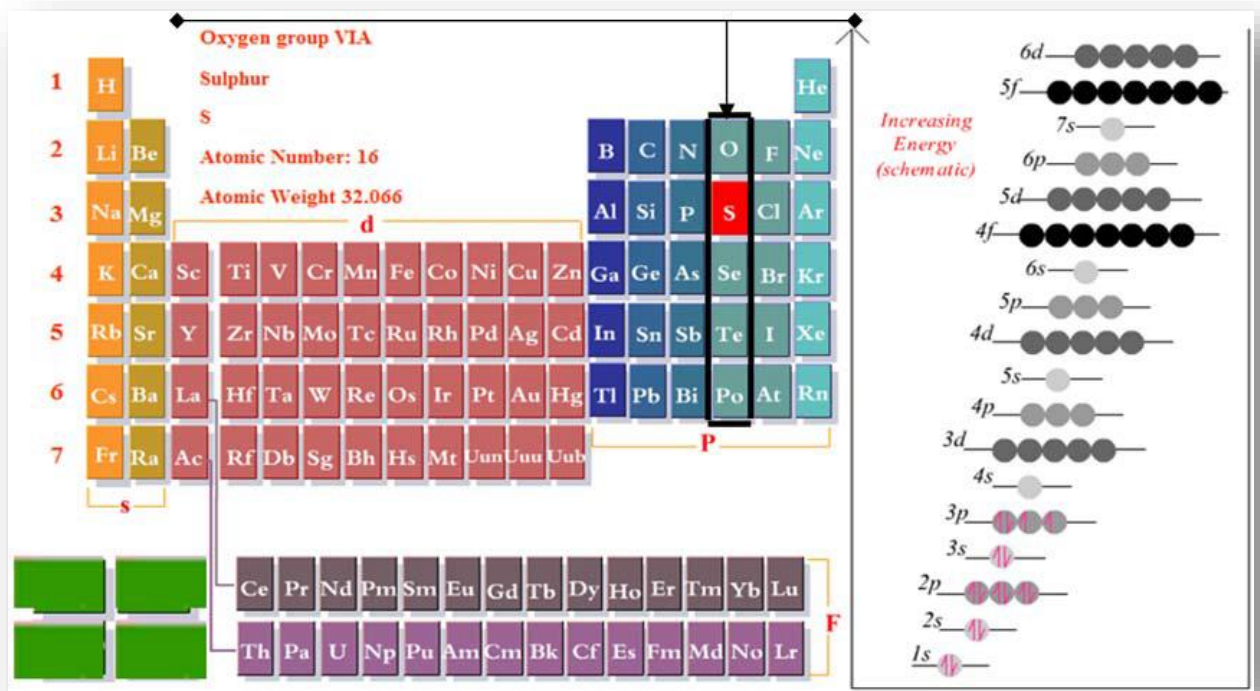
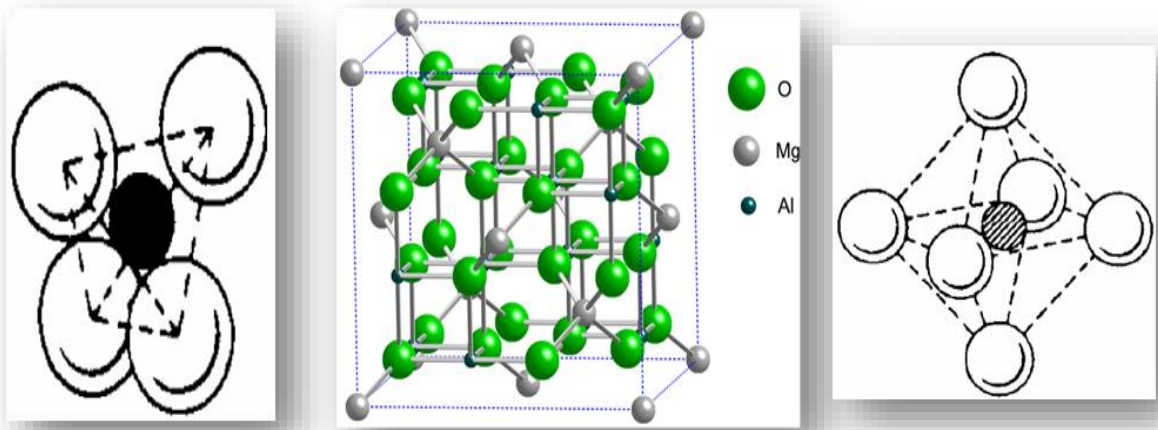


Figure (I.1): Portion du tableau périodique montrant les deux familles de semi-conducteur chalcogénure.

I.3. Propriétés structurales

La structure spinelle désigne, au départ, la structure cristalline minérale de formule brute $MgAl_2O_4$ et par analogie les composés de formule générale AB_2X_4 avec A représentant un cation divalent et B un cation trivalent [5]. Dans la structure spinelle AB_2X_4 , les anions X^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B. La maille primitive du réseau spinelle possède donc 64 sites A dont 8 seulement sont occupés par des cations métalliques, et 32 sites B dont 16 sont occupés. Une description simple de la structure consiste à diviser en 8 cubes, appelés octants d'arête $a/2$ [6] le cube primitif d'arête a . La Figure.(I.2) montre les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents et les deux sites tétraédriques (a) et Octaédriques (b).



(a) Sites tétraédriques

(b) sites octaédriques

Figure (1.2): Maille primitive du composé $MgAl_2O_4$ avec les deux sites mentionné ci-dessus

Une des caractéristiques intéressantes pour les spinelles est la large gamme de distributions de cations trouvées dans ce système. Une structure spinelle (Figure 1.2 b) dite " normale " correspond à un réseau dont les sites tétraédriques sont occupés par un seul type de cation A.

La structure spinelle $MgSc_2X_4$ ($X = S$ ou Se), cristallise dans la cubique face centrée (cFc) (groupe d'espace, $Fd3m$). Cette configuration est due aux rayons relativement élevés des ions de l'atome X ($X=S, Se$) par rapport à celui des cations entrant dans la composition du spinelle. C'est une structure spinelle " normale ". Le cation plus valent Sc^{+3} , occupent les sites octaédrique (oct.) 16d, comme indiqué par les polyèdres violets **la Figure(1.3)**, et les Mg^{+2} occupent les sites tétraédriques (tet) 8a (orange).

D'autres spinelles sont connus par la distribution " inverse " (**Figure 1.3 c**) [$Sc (Mg Sc) X_4$ ($X=S, Se$)]

Néanmoins, pour de nombreux composés cristallisant dans ce type de structure, il est possible que les cations se distribuent sur les deux sites cristallographiques disponibles [7, 8]. Le réseau présente alors un taux d'inversion λ , qui correspond à la fraction de cations divalents occupant des sites octaédriques. Si A représente les cations divalents, B les cations trivalents et si les sites tétraédriques sont symbolisés entre parenthèses et les sites octaédriques entre crochets, un composé de type spinelle peut donc s'écrire de manière générale

$$(A_1 - \lambda B_\lambda)[A_\lambda B_{2-\lambda}]O_4$$

λ représentant le degré d'inversion

Pour $\lambda = 0$, la structure spinelle est normale ou directe. Pour $0 < \lambda < 1$, le réseau est partiellement inversé, et pour $\lambda = 1$, il est totalement inverse. Pour expliquer la répartition des cations sur les

deux sites, seules des considérations électrostatiques et thermodynamiques doivent être prises en compte.

Peu de spinelles peuvent également présenter "Inversion", comme observé expérimentalement par Gastaldi et al. [9] où une fraction d'ions A dans les sites d'échange 8a avec le B en 16d.

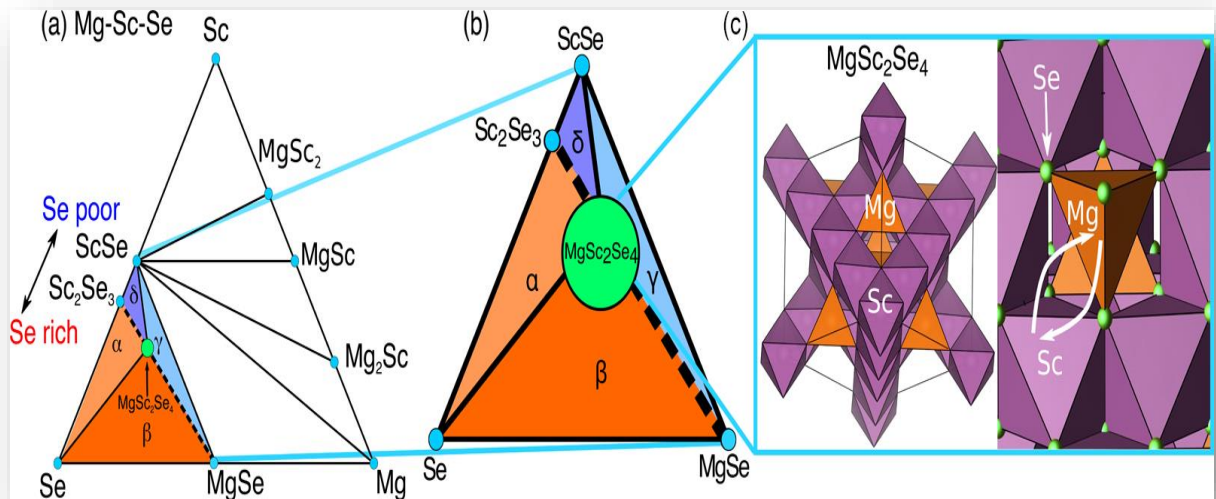


Figure (I.3) : (a) Diagramme ternaire $MgSc_2Se_4$ calculé à partir des données DFT [10].

un zoom avant gamme, de concentration d'intérêt. (c) Structure cristalline d'un spinelle normal, tel que $MgSc_2Se_4$ identifié dans les diagrammes de phase des panneaux (a) et (b). Le fragment de droite dans le panneau (c) montre le scénario de l'inversion de spinelle (flèches blanches $Mg \leftrightarrow Sc$) dans $MgSc_2Se_4$, conduisant à des défauts antisites $Mg-Sc$ et $Sc-Mg$. Des diagrammes de phases ternaires similaires pour $MgSc_2S_4$.

La structure cristalline de composé $MgSc_2X_4$ ($X=S, Se$) est représentée sur la figure (I. 4).

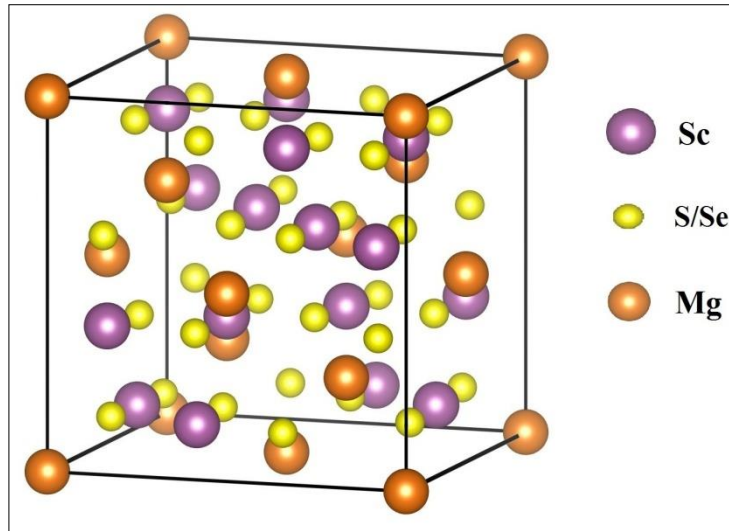


Figure (I.4) : La structure cristalline de composé $MgSc_2X_4$

I.4. Propriétés électroniques

L'analyse de la structure électronique d'un composé permet de préciser son caractère (isolant, conducteur ou semi-conducteur) ainsi que la nature précise des liaisons entre atomes qui le constituent. Cette analyse permet une bonne compréhension des différentes propriétés du matériau à l'échelle macroscopique. 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 qui sont la densité de charge, la densité d'états électroniques (DOS) et la structure des bandes d'énergie électroniques.

I.4.1. Structure de bande d'énergie électronique :

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour des électrons en fonction de leurs vecteurs d'onde. On les représente donc dans l'espace réciproque et pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se divisent en bandes de valence et bandes de conduction (**Figure I.5**). la bande de valence la plus basse, la bande de conduction la plus haute, et la bande interdite qui les sépare qui déterminent principalement les propriétés de transport du semi-conducteur **[11]**.

I.4. 2 .Gap direct – Gap indirect :

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

Le gap direct pour lesquels ces extrema sont situés au même point de l'espace des k (au centre de

La zone de Brillouin, en $k=0$) [12]. les deux gap sont représenté dans la (Figure. I.5).

Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Par contre ceux qui ont un gap indirect, leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective, donc ayant une faible mobilité

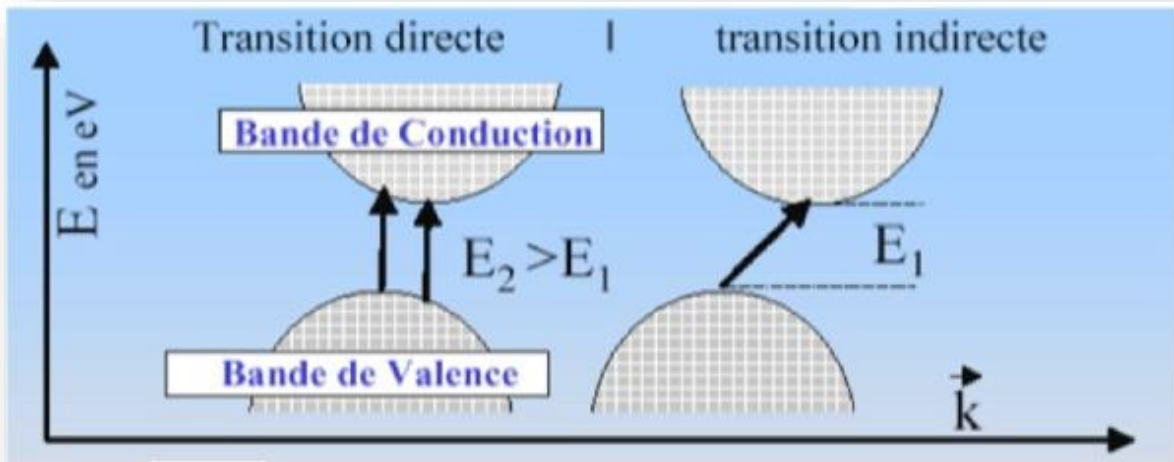


Figure (I.5) : Structure de bande d'énergie du- gap indirect et -gap direct. [13]

I.4. 3.La densité d'états électroniques (Density of States ou DOS) :

En Physique du solide la densité d'états électroniques, quantifie le nombre d'état quantique possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Elle est généralement notée par l'une des lettres g , ρ , n ou N . Plus précisément, on définit la densité d'états $N(E)$ par le fait que $N(E) dE$ est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre E et $E + dE$ par unité de volume du solide ou, plus fréquemment, par Maille élémentaire du Cristal étudié.

La densité d'états est égale à l'intégrale de la Fonction spectrale sur la Zone de Brillouin

$$N(E) = \int_{PZB} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} A(k, E)$$

Cette quantité est d'une grande utilité en physique expérimentale puisque elle est directement mesurable, contrairement à la fonction d'onde qui n'est pas mesurable ou calculable pour des structures de grosse taille. Pour ce travail on prend la colonne de DOS total ou fichier Dos est on soustrait la valeur de l'énergie de Fermi de tous les points pour que on aura l'énergie de Fermie ou zéro (conventionnement).

I.4.4.Analyse de population de Mulliken :

La distribution de densité de charge est une propriété importante des solides dans le fait qu'elle fournit une bonne description des propriétés chimiques. La liaison chimique résulte de la

distribution de la charge électronique entre les atomes. Déterminer sa nature et son comportement dans un solide donné nécessite l'étude de la densité de charge électronique associée aux états de valence, qui jouent un rôle principal dans la détermination de l'ensemble des propriétés chimiques et de la stabilité du composé. Le caractère ionique d'un matériau peut être lié au transfert de charge entre les cations et les anions qui le constituent. [14]

I.5. Les propriétés élastiques

L'élasticité est un sujet intéressant pour définir la relation entre déformation et contraintes d'un solide sous l'influence des forces externes. Elle est présente dans beaucoup domaines : en construction mécanique, en génie civil, en technologie aéronautique...etc.

Les propriétés élastique des solides sont liées à plusieurs propriétés fondamentales de la matière, telle que l'équation d'état, la chaleur spécifique, vitesse du son, la température de Debye, le point de fusion.

I.5.1. Le tenseur de déformation :

La déformation est la modification du volume, ou la forme d'un solide sous l'action des forces extérieures sans que sa masse change. Les déformations sont mesurées à partir d'une position donnée initiale (position de repos), dans laquelle aucune force n'est appliquée à l'objet [15] La déformation est un tenseur de second ordre symétrique $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$ et on l'écrit généralement sous forme matricielle :

Les éléments du tenseur des déformations ϵ_{ij} sont définis d'une façon générale par la relation Suivante [16] :

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

Le tenseur de déformation symétrique s'écrit :

$$\epsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{I.2})$$

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

I.5.2. Tenseurs de contrainte :

La contrainte est la force appliquée sur une unité de surface du solide, le tenseur des contraintes notées σ_{ij} , est également représenté par une matrice symétrique de dimension 3×3 (9 composantes). [16] :

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{I.3})$$

Dans la notation σ_{ij} l'indice i indique la direction de la force, et l'indice j réfère la normale au plan sur lequel s'applique la force (Figure I.5), Par exemple, la traction σ_{xy} est la force appliquée dans la direction x sur une surface unitaire d'un plan dont le normal est y

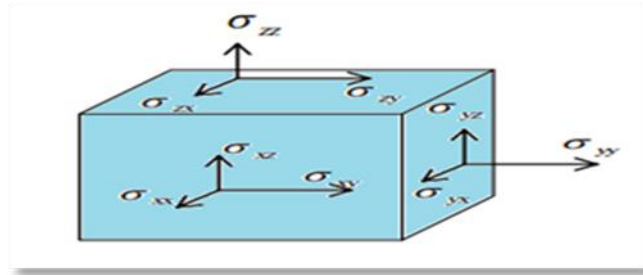


Figure (I.6): Représentation du tenseur des contraintes sur un volume élémentaire. [15].

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

Les composantes σ_{ii} sont appelées contraintes normales (traction ou compression), car elles agissent perpendiculairement à une facette de normale, Ox , Oy ou Oz . Les éléments σ_{ij} avec $i \neq j$ sont les contraintes tangentielles (cisaillement) puisque elles agissent dans le plan de la surface. Les composantes de la contrainte ont la dimension d'une force par unité de surface ou d'une énergie par unité de volume.

I.5.3. Relation contrainte-déformation :

Dans la limite des contraintes suffisamment faibles, les déformations doivent être réversibles et donc linéairement proportionnelles aux forces exercées. Les coefficients de proportionnalité déterminent les éléments élastiques de ces cristaux qui forment une matrice symétrique 6×6 , C_{ijkl} à 36 (matrice de 6×6 composantes). σ_{ii} désigne la contrainte et ϵ_{ii} est la déformation. Ils ont la dimension d'une force/surface ou énergie/volume. Les deux tenseurs (σ_i, ϵ_i) sont symétriques, c'est-à-dire que $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ et $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$.

En théorie de l'élasticité linéaire on postule qu'il existe une relation linéaire entre σ_{ij} et ϵ_{ij} donnée par la loi de HOOKE [17].

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (\text{I.4})$$

Avec $i, j, k, l = 1, 2, 3$ et C_{ijkl} est un tenseur d'ordre 4 appelé tenseur de rigidité élastique et il définit les constantes élastiques du matériau. Avec 9 composantes pour les deux tenseurs on a 81 constantes élastiques.

Pour des raisons de symétrie de σ_{ij} et de ε_{kl} et en appliquant la relation de Maxwell $C_{ijkl} = C_{klij}$ [18]. Les constantes C_{ijkl} sont notées par une nouvelle notation appelée notation de Voigt [19], à savoir $C_{\alpha\beta}$ [18, 20], tels que les indices ij ou kl sont abrégés en remplaçant chaque paire d'indice initialement quadruplés par un seul indice α ou β . Ainsi les abréviations seront comme suite :

$$\begin{array}{ll} 11 \longrightarrow 1 & 32 \text{ ou } 23 \longrightarrow 4 \\ 22 \longrightarrow 2 & 31 \text{ ou } 13 \longrightarrow 5 \\ 33 \longrightarrow 3 & 21 \text{ ou } 12 \longrightarrow 6 \end{array}$$

On peut écrire l'équation I.4 sous la forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} \\ \varepsilon_{12} \end{bmatrix} \quad (\text{I.5})$$

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

✚ Cas des matériaux de symétrie cubique :

Pour les matériaux de symétrie cubique, il n'y a que trois éléments indépendants nonnuls C_{11} , C_{12} et C_{44} . Dans ce cas, la matrice $C_{\alpha\beta}$ s'écrit :

$$C_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & C_{44} \end{bmatrix} \quad (\text{I.6})$$

I.5.4. Module de compressibilité :

I.5.4.1. Stabilité mécanique

L'une des propriétés importantes qui découle de l'étude des propriétés élastique d'un solide est sa stabilité mécanique. La stabilité mécanique de la maille cristalline a été originellement formulée par les deux chercheurs Born et Huang [21], qui ont montré qu'il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques, tout en considérant l'énergie interne d'un cristal positive pour des petites déformations. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constants élastiques soit positivement définie (critère

de Born). Une matrice est positivement définie si les déterminants des matrices d'ordres successifs qui la composent sont tous positifs. On appliquant les conditions de stabilité mécaniques de Born, les structures cristallines à symétrie cubique doivent obéir aux critères suivants :

$$C_{11} - C_{12} > 0; C_{11} > 0; C_{44} > 0; C_{11} + 2C_{12} > 0; C_{12} < B_0 < C_{11}. \quad (\text{I.7})$$

Et le module de compression B doit satisfaire le critère :

$$C_{12} < B < C_{11}. \quad (\text{I.8})$$

I.5.4. 2. Modules d'élasticité

Pratiquement, la plupart des matériaux sont élaborés sous forme polycristallines. Contrairement au cas des monocristaux, les propriétés élastiques des polycristaux ne dépendent pas de l'orientation au sein de la matière. Les grains monocristallins sont orientés de façon aléatoire. En grande échelle, ces matériaux peuvent être considérés comme quasi-isotropes ou isotropes.

Pour décrire expérimentalement le comportement élastique d'une structure polycristalline, seulement deux constantes élastiques sont nécessaires : Le module de Young E et le coefficient de Poisson μ ou le module de compressibilité B et de cisaillement G .

Généralement, les modules d'élasticité isotropes sont inaccessibles par des calculs ab-initio direct. Donc, le seul moyen pour établir ces paramètres est de calculer d'abord les constantes élastiques monocristallines C_{ij} puis transformer ces données à des quantités macroscopiques en utilisant des méthodes basées sur la mécanique statistique. Les méthodes le plus souvent utilisées pour calculer les modules d'élasticité isotropes à partir des C_{ij} sont la méthode de Voigt [22], la méthode de Reuss [23] et la méthode de Hill [24]. Les calculs que nous allons présenter dans la suite sont basés sur ces trois méthodes Voigt-Hill-Reuss

✓ *Module de compressibilité:*

Ce module lie la variation ΔV du volume V lorsque la pression P varie d'une quantité ΔP . Par définition, le module de rigidité B est donné par :

$$B = -V_0 \frac{\delta P}{\delta V} / V - V_0 \quad (\text{I.9})$$

Le module de compressibilité est une grandeur thermodynamique, définie à partir de variables d'état P , T et V . On remarque qu'elles sont liées à l'équation d'état $V(P)$. [18].

Pour un système cubique le module de compressibilité B est donné par :

$$B_v = B_R = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (\text{I.10})$$

Cette approche est définie par Voigt pour un système cubique.

Hill [24] a montré que le module de rigidité B d'un solide polycristallin est forcément compris entre ces deux limites ; le module de Voigt étant la limite supérieure et le module de Reuss est la limite inférieure :

$$B_R < B < B_V \quad (\text{I.11})$$

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

$$B_H = (B_R + B_V)/2 \quad (\text{I.12})$$

Où les indices V, R, H se réfèrent respectivement à Voigt, Reuss et Hill

✓ **Module de rigidité G (shear modulus)**

Le module de rigidité G est aussi appelé module de cisaillement, de glissement, de Coulomb ou de Lamé. On montre que G est lié au coefficient de Poisson ν et le module de Young E par la relation :

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (\text{I.13})$$

On choisit la méthode de Hill pour trouver le module de cisaillement qui prend la forme suivante :

$$G_H = (G_R + G_V)/2 \quad (\text{I.14})$$

Avec G_R le module de cisaillement dans l'approche de Reuss est défini par :

$$G_R = [5(C_{11} - C_{12})C_{44}]/[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})] \quad (\text{I.15})$$

Et G_V est le module de cisaillement dans l'approche de Voigt défini par :

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (\text{I.16})$$

✓ **Le coefficient de Poisson :**

Le coefficient de Poisson ν caractérise la traction et la compression du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.

Dans le cas d'un système cubique, le coefficient de Poisson est défini comme

$$\nu = \frac{(3B-G)}{[2(3B+G)]} \quad (\text{I.17})$$

Avec B le module de compressibilité dans l'approche Hill (relation (I.12))

✓ **Module de Young**

Le Module de Young ou d'élasticité E caractérise la résistance du solide à la déformation uniaxiale. Ce module dépend de: L'énergie des liaisons entre atomes, la nature des forces élastiques de rappel et la structure du matériau (amorphe, cristallin)[15]

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

$$E = \frac{9GB}{3B + G} \quad (\text{I. 18})$$

Avec **G** et **B** sont, respectivement, le module de cisaillement et module de compressibilité dans l'approche de Hill (relation (I.12) et(I.14))

I.5.5. Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et température de Debye :

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

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} V_m \quad (\text{I.19})$$

\hbar est la constante du Planck. **K** est la constante du Boltzmann. ρ est la densité du matériau. N_A est le nombre de l'Avogadro. **M** est la masse moléculaire et **V_m** la vitesse d'onde moyenne.

La vitesse moyenne du son est donnée par l'équation suivante [25]

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{I.20})$$

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

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

I.5.6. Anisotropie élastique

L'anisotropie élastique représente la dépendance de la réponse élastique d'un matériau dans une telle structure cristalline vis-à-vis de la direction de sollicitation. Pour les systèmes cubiques. L'anisotropie élastique en cisaillement peut être quantifiée en calculant le paramètre A_E introduit par Every [26] où le rapport de Zener A_Z [27]. Ces deux paramètres sont définis comme suit :

$$A_E = \frac{(C_{11} - C_{12} - 2C_{44})}{(C_{11} - C_{44})} \quad (\text{I. 22}) \quad A_Z = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})} = \frac{C_{44}}{C'} \quad (\text{I. 23})$$

Les valeurs de $A_E \neq 0$ et $A_Z \neq 1$, indiquent une anisotropie élastique. La déviation de 0 pour A_E et de 1 pour A_Z mesure le degré d'anisotropie élastique possédé par le cristal. Si $A_Z < 1$, le cristal est

le plus rigide suivant les axes de directions $\langle 100 \rangle$, tandis que pour $A_Z > 1$, le cristal est plus rigide suivant les directions diagonales $\langle 111 \rangle$ [28].

Les limites de Voigt et Reuss peuvent être utilisées pour caractériser l'anisotropie élastique dans les solides polycristallins formés par des grains monocristallins anisotropes orientés au hasard. Dans ces matériaux quasi-isotropes, il est utile de définir une mesure de l'anisotropie élastique en cisaillement comme suit :

$$A_G = \frac{(G_V - G_R)}{(G_V + G_R)} \quad (\text{I. 24})$$

Ce paramètre est nul pour les cristaux isotropes [29]

Pour un system isotrope: $(C_{11} - C_{12}) = 2C_{44}$ ainsi $A_E = 0$ et $A_Z = 1$.

I.6. Propriétés optiques

Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, telles que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés des matériaux.

Dans les semi-conducteurs, les propriétés optiques résultent des transitions électroniques entre les niveaux de la bande de valence et de la bande de conduction. Les transitions peuvent être **directes** ou **indirectes** (figure 7) et elles peuvent impliquer des interactions entre les paires électron-trou et les niveaux énergétiques dus à des impuretés ou des défauts. Les propriétés optiques dépendent donc beaucoup de l'échantillon lui-même. Les mesures optiques donnent des informations sur la structure et la composition du matériau.

L'interaction d'un électron avec un photon se fait, comme toute interaction, avec conservation de l'énergie et du vecteur d'onde. Le vecteur d'onde du photon étant très inférieur à celui des électrons, les transitions optiques directes entre la bande de valence et la bande de conduction apparaissent verticales dans le diagramme de bande des électrons. Dans le cas d'un semi-conducteur à bande interdite indirecte, les transitions optiques à travers le gap ne peuvent avoir lieu que grâce à une interaction supplémentaire, par exemple celle d'un phonon.

La fonction diélectrique :

La fonction diélectrique d'un matériau $\epsilon(\omega, \mathbf{k})$ décrit sa réponse optique lorsqu'il est soumis au champ électrique oscillant d'une onde électromagnétique. Cette grandeur physique dépend

sensiblement de la structure des bandes d'énergie du matériau considéré et elle est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de valence et les bandes de conduction. Elle est constituée d'une partie réelle et d'une autre imaginaire, et elle est donnée par [30] :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (\text{I.25})$$

En réalité, les deux parties réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique ne sont pas indépendantes l'une de l'autre. En effet, chacune peut être déduite connaissant l'autre en utilisant la relation de Kramers-Kronig [31].

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \text{p} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{I.26})$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} \text{p} \int_0^\infty \frac{\epsilon_1(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{I.27})$$

Où ω est la fréquence et P la partie principale de l'intégrale de Cauchy.

La connaissance de son indice de réfraction est importante pour l'élaboration des structures des dispositifs d'optoélectroniques.

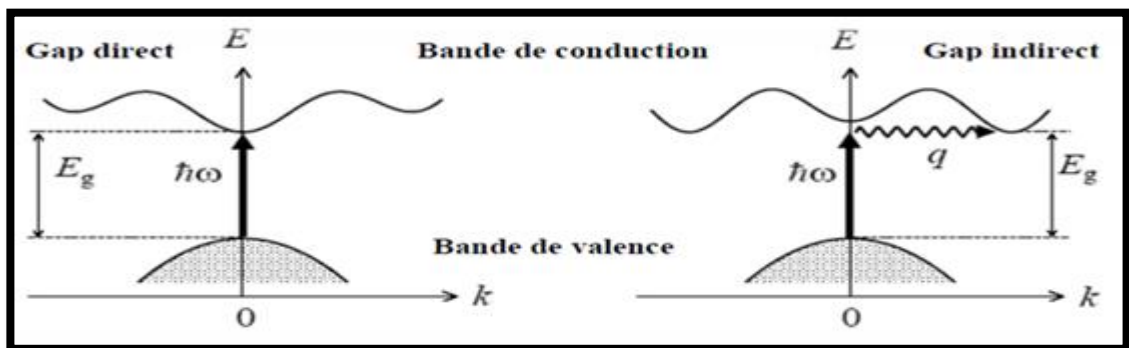


Figure (I.7): Les transitions optiques directes et indirectes.

✓ **Les caractéristiques optiques des matériaux sont :**

- 1) Indicede réfraction
- 2) Coefficient d'absorption
- 3) Réflectivité.
- 4) Perte d'énergie

I.6.2. Le coefficient de transmission T :

$$T = \frac{4n}{(n-1)^2 + k^2} \quad (\text{I.28})$$

Cette grandeur est liée à l'indice de réfraction n au coefficient α .

I.6.3. L'indice de réfraction n : Le coefficient de réfraction n d'un matériau est défini par le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide C à la vitesse de la lumière dans le matériau V : $n=C/V=\sin(i)/\sin(r)$. Ici i et r représentent les angles d'incidence et de réfraction respectivement.

La réfraction d'un milieu peut être décrite par une seule quantité appelée l'indice de réfraction complexe. Il est généralement présenté par le symbole \check{n} défini par l'équation :

$$\check{n} = n + ik \quad (\text{I. 29})$$

La partie réelle de \check{n} , à savoir n , est la même que l'indice de réfraction en incidence normale. La partie imaginaire de \check{n} , à savoir k , est appelé le coefficient d'extinction. Les deux grandeurs sont liées à la fonction diélectrique par les relations suivantes (I.31) et (I.32) [32]

$$\check{n} = \sqrt{\varepsilon} \quad (\text{I. 30})$$

Avec

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{I. 31})$$

Et

$$k(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 - \varepsilon_2(\omega)^2}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{I. 32})$$

I.6.4. Le coefficient d'absorption α : Il est défini comme étant le taux d'énergie perdue dans le sens de la propagation de la lumière avec : $I_t(x)=I_0 e^{-\alpha x}$ [33]. La relation entre coefficient d'absorption α et le coefficient d'extinction k est $\alpha=4\pi k/\lambda$ [34]. $\lambda = \frac{2\pi}{K}$. Ou λ représente la longueur d'onde de la lumière dans le vide. Ce dernier est calculé à partir de la fonction diélectrique par la relation (III.4) [35]:

$$k(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 - \varepsilon_2(\omega)^2}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{I. 33})$$

I.6.5. La réflectivité : Le coefficient de réflexion R est donné par la relation suivante [28] :

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 - k^2} \quad (\text{I. 34})$$

Où k est le coefficient d'extinction et n l'indice de réfraction

I.6.6. La fonction de perte d'énergie :

La fonction de perte d'énergie des électrons $L(\omega)$ est un facteur important qui décrit la perte de l'énergie d'un électron traversant dans un matériau. Elle est donnée par [30]:

$$L(\omega) = -Im\left(\frac{1}{\varepsilon}\right) \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (\text{I. 35})$$

I.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons calculés quelques propriétés physiques des matériaux Chalcogènes qui possèdent structure spinelle en donnant quelques concepts physiques en insistant spécialement sur les propriétés structurales et électroniques. Une vue générale sur les propriétés élastiques et optiques a été donnée.

Références

- [1] T. Hagino, Y. Seki, N. Wada, S. Tsuji, T. Shirane, K. I. Kumagai, and S. Nagata, Phys. Rev. B 51, 12673 (1995)
- [2] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, –Materials Science and Technology-vol. 3B,Ed. VCH (1994).
- [3] NAIMA NEGOUDI, Mémoire de MASTER « ETUDE STRUCTURALE DES DEUX COMPOSES SPINELLE $Cu_{1.05}Cr_{1.05}Zr_{0.95}Se_4$ et $Cu_{1.15}Cr_{1.15}Zr_{0.85}Se_4$ » 2015.
- [4] Bruno Bureau, Catherine Boussard, Jean-Luc Adam, Jacques Lucas, Les verres de chalcogénures et leurs applications, Photoniques, Société française d'optique, Orsay, France (2001)
- [5] Anne LE NESTOUR, thèse de docteur, « Corrélation structure – propriétés d'absorption UV-Vis-IR associée aux états de valence du cuivre dans des oxydes à base de zinc de type spinelle et würtzite » L'UNIVERSITE BORDEAUX 1 (2006).
- [6] Karima BELAKROUM, thèse de docteur, Université Mentouri-Constant.
- [7] D. H. Chung, W. R. Buessem, J. Appl. Phys. 38 (1967) 201.
- [8] O.L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids 24 (1963) 909.
- [9] Gastaldi, L.; Lopiccirella, A. Three different methods of determining the cation distribution in spinels: A comparison. J. Solid State Chem. 1979, 30, 223–229.
- [10] Jain, A.; Ong, S. P.; Hautier, G.; Chen, W.; Richards, W. D.; Dacek, S.; Cholia, S.; Gunter, D.; Skinner, D.; Ceder, G.; Persson, K. A. Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. APL Mater. 2013, 1, 011002.
- [11] Henry Mathieu, physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Dunod, ISBN 210 005654 9, paris, 2001.
- [12] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B14, 556 (1976).
- [13] Mlle HEBBOUR Nadjat, Mémoire de Magistère, Université Sciences et Technologied'Oran-Mohamed Boudiaf (2010).
- [14] Henry Mathieu, physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Dunod, ISBN 210 005654 9, paris, 2001.
- [15] C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide. Dunod. 1972.
- [16] Pavlov, A. Khokhlov. Physique du solide. Ed. Mir, Moscou, 416, 1989.

- [17] E. Dieulesaint, D. Royer. Ondes élastiques dans les solides. Application au traitement du signal. Ed. Masson, Paris 1974,6, 407.
- [18] C. Kittel, physique de l'état solide. (Dunod. Université, Paris, 5th ed (1983).
- [19] Voigt, W., Lehrbuch der Kristallphysik (Teubner, Leipzig, 1928). There is no corresponding record for this reference, 1908.
- [20] Pavlov, A. Khokhlov. Physique du solide. Ed. Mir, Moscou, 416, 1989.
- [21] Born, M. and K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, édité par Clarendon, 1956, Oxford
- [22] Voigt, W., Lehrbuch der Kristallphysik (Teubner, Leipzig, 1928). There is no corresponding record for this reference, 1908.
- [23] Reuss, A., Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle. Z. Ang. Math. Mech., 1929. 9: p. 49-58.
- [24] Hill, R., The elastic behaviour of a crystalline aggregate. Proceedings of the Physical Society. Section A, 1952. 65(5): p. 349.
- [25] O.L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids 24 (1963) 909.
- [26] A.G. Every, Phys. Rev. B 22 (1980) 1746.
- [27] C. Zener, Elasticity and Anelasticity of Metals, University of Chicago Press, Chicago, 1948.
- [28] R.E. Newnham, Properties of Materials; Anisotropy, Symmetry, Structure, Oxford University Press, New York, 2005
- [29] D. H. Chung, W. R. Buessem, J. Appl. Phys. 38 (1967) 201.
- [30] M. Hosseini, T. Movlaroooy and A. Kompany, Eur. Phys. J. B. 2005, 46, 463–469.
- [31]: F. Wooten, Optical properties of solids, Academic press, New York, 1972
- [32] S. Saha, T. P. Sinha and A. Mookerjee, J. Phys. Cond. Matter. 2000, 12, 3328
- [33] Michel Dupeux, aide-mémoire science des matériaux, ISBN 2100054589, Dunod, Paris, 2004.
- [34] Fabrice GOUBIN, Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques : application à la recherche d'absorbants UV inorganiques de deuxième génération, université de Nantes, septembre 2003.
- [35] Ali Hussain RESHAK, Linear and Nonlinear Optical Properties, Institute of Physical Biology, South Bohemia University, Czech Republic, May 2007.

Chapitre II

Cadre Théorique
La Théorie de la Fonctionnelle
De la Densité (DFT) et la Méthode de
calcul

Chapitre II : La méthode ab-initio (DFT)

II.1. Introduction

Le calcul des propriétés physiques d'un système à plusieurs électrons est de nos jours une tâche rarement accomplie avec exactitude. La description d'un tel système quantique (ensemble de particules : atomes, molécules...) et la détermination de son état fondamental ainsi que ses propriétés passent nécessairement par la résolution de l'équation de Schrödinger pour une fonction d'onde à N particules.

Cependant les solutions analytiques de cette équation ne peuvent pas être obtenues que pour des systèmes simples comme l'atome d'hydrogène et de l'ion moléculaire.

Un système à plusieurs particules rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) [1] le progrès dépend du développement des techniques approximées suffisamment précises. On est donc obligé à recourir à des approximations mathématiques pour obtenir des résultats fiables, d'où l'idée des méthodes ab initio.

Ce chapitre relate le développement de ces méthodes jusqu'à l'aboutissement à la théorie de la fonctionnelle de la densité, dénommée "DFT" (**Density Functional Theory**).

II.2. Equation de Schrödinger

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

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

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

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

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

Avec:

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

$$T_N = \frac{-\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

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

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

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

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

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k + \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \right] \Psi(r_i, R_j) = E \Psi(r_i, R_j) \quad (\text{II.03})$$

La solution de l'équation (II.03) conduit à la résolution d'un problème à \mathbf{N} corps qui n'est accessible qu'au prix de certaines approximations. Ces dernières doivent refléter une certaine réalité physique.

II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer :

La première approximation faite pour résoudre de l'équation (03) est l'approximation adiabatique. De Bornet Oppenheimer [3]. Le mouvement des noyaux est négligé par rapport à celui des électrons. Ceci est justifié par le fait que la masse des noyaux est plus grande que celle des électrons. Les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_N des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux V_{N-N} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien total peut alors être remplacé par l'hamiltonien électronique suivant[4]:

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

L'équation de Schrödinger est donc réécrite de la façon suivante :

$$H_e \psi = E_e \psi \quad (\text{II.05})$$

Avec ψ et E_e : l'état propre et l'énergie propre du système de d'électrons. E_{totale} .

L'énergie totale du système est alors donnée par :

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

Bien que le problème soit grandement simplifié mais cette approximation ne suffit pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger de (II.05) à cause de la complexité des interactions électrons.-électrons. Par conséquent, des approximations supplémentaires sont nécessaires.

Cependant il est possible d'accéder à l'état fondamental du système, l'énergie associée répondant à un principe vibrationnel. En effet l'état fondamental du système de N_e électrons est par définition l'état qui minimise l'énergie E_e . C'est dans la recherche de minimum d'énergies que les techniques ab-initio vont intervenir.

II.2.2. L'approximation de Hartree

L'approximation de Hartree [5] consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres électrons par l'interaction avec un champ moyen créé par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à-dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. Cela permet de remplacer le potentiel du type $\frac{1}{r_{ij}}$ qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé. Alors on peut écrire

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

Avec :

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

$U_i(r_i) = -\sum_N \frac{Z_N e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_0^N|}$ est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (N), R_0^N est la position fixe des noyaux (N), et $V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ est le champ effectif de Hartree L'équation (II.08) s'écrit :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + V(r) \quad (\text{II.09})$$

Où $V(r)$ est le potentiel moyen du cristal possédant la périodicité du réseau. Il contient le potentiel périodique dû aux ions et les effets dus aux interactions de l'électron avec tout autre électron.

La fonction d'onde du système électronique à la forme d'un produit de fonctions d'onde de chaque électron, et l'énergie de ce système électronique est égale à la somme des énergies de tous les électrons

$$\varphi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2)\varphi_3(r_3)\dots \varphi_n(r_n) \quad (\text{II.10})$$

$$E = E_e = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n \quad (\text{II.11})$$

Avec :

$$H_i \varphi_i = E_i \varphi_i \quad (\text{II.12})$$

$$H_e \varphi_e = E_e \varphi_e \quad (\text{II.13})$$

Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.14})$$

Mais tant que l'électron est un fermion, donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'énergie de deux particules quelconques qui est négligée par Hartree. Pour corriger Ce défaut, Fock a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, en utilisant une autre approximation dite Hartree-Fock[6].

II.2.3. Approximation de Hartree-Fock

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

$$\varphi_e = \varphi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1)\varphi_1(r_2) \dots \dots \varphi_1(r_n) \\ \varphi_2(r_1)\varphi_2(r_3) \dots \dots \varphi_2(r_n) \\ \varphi_3(r_1)\varphi_3(r_2) \dots \dots \varphi_3(r_n) \\ \vdots \\ \varphi_n(r_1)\varphi_n(r_2) \dots \dots \varphi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.15})$$

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

Le système d'équation (II.15) se résout de manière auto-cohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde. Cette approximation conduit à de bons résultats notamment en physique moléculaire mais, dans le cas des systèmes étendus comme les solides, elle reste difficile[7].

II.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)

Le concept fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est que l'énergie D'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité électronique. C'est en fait une idée ancienne basée sur le postulat proposé par Thomas [8] et Fermi [9].

Cette théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) a été élaborée pendant les années 1964 et 1965, par Hohenberg-Kohn[10] et Kohn-Sham[11]. Ils ont repris la théorie de Thomas-Fermi. L'objectif est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Le principe consiste à une reformulation du problème à N corps à l'aide des équations type Schrödinger à une seule particule, nommées les équations de Kohn-Sham[12]. La résolution de ces équations conduit à l'énergie totale E [n(r)] et à la densité électronique n(r) de l'état fondamental.

II.3.1. Théorie de Hohenberg-Kohn-Sham

➤ Théorèmes fondamentaux

La formulation développée par Hohenberg et Kohn[13], est applicable à tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels :

Théorème 1 - L'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un Potentiel extérieur $V(\vec{r})$ peut-être écrite sous la forme :

$$E_V[\rho_0] = F[\rho_0] + \int d\vec{r}V(\vec{r})\rho_0(\vec{r}) \quad (\text{II. 16})$$

Où $\rho_0(\vec{r})$ est la densité à l'état fondamental et $F[\rho_0]$ est une fonctionnelle universelle de $\rho_0(\vec{r})$ (c'est-à-dire indépendante de $V(\vec{r})$). Cette fonctionnelle peut s'écrire sous forme d'une addition de la fonctionnelle de l'énergie cinétique $T[\rho_0]$ et celle de l'interaction coulombienne répulsive électron-électron $E_{ee}[\rho_0]$:

$$F[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] \quad (\text{II. 17})$$

Théorème 2- Si nous considérons la densité $\rho(\vec{r})$ comme une variable dans $E_V[\rho]$, donc $E_V[\rho_0]$ peut être obtenue en minimisant $E_V[\rho]$, sur l'ensemble des densités. En d'autre terme c'est la propriété vibrationnelle de la fonctionnelle énergie :

$$E_V[\rho_0] = \min E_V[\rho] \quad (\text{II. 18})$$

➤ Equation de Kohn et Sham

L'idée de base de Kohn et Sham[14], est de représenter un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V(\vec{r})$ par un système de N électrons sans interactions se remuant dans un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$. Pour des électrons sans interaction, la fonctionnelle $F[\rho_0]$ se réduit à l'énergie cinétique de N électrons indépendants ; nous la nommerons $T_0[\rho]$. L'équation de Kohn et Sham s'écrit :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}(r_i) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II. 19})$$

Avec

$$V_{eff}(r_i) = V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (\text{II.20})$$

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

$$\rho(r) = \sum_{occup} \varphi_i^*(r)\varphi_i(r) \quad (\text{II.21})$$

Les φ_i sont les états d'une seule particule.

$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(r)}{4\pi\epsilon_0} d(r)$: est le potentiel de Hartree d'électrons.

L'équation (II.19) est l'équation de Kohn-Sham. Elle doit être résolue de façon auto-cohérente car le potentiel $V_{eff}(\vec{r})$ qui permet de calculer la densité dépend lui-même de la densité.

La figure (I.1) décrit le schéma itératif permettant la résolution des équations de Kohn-Sham

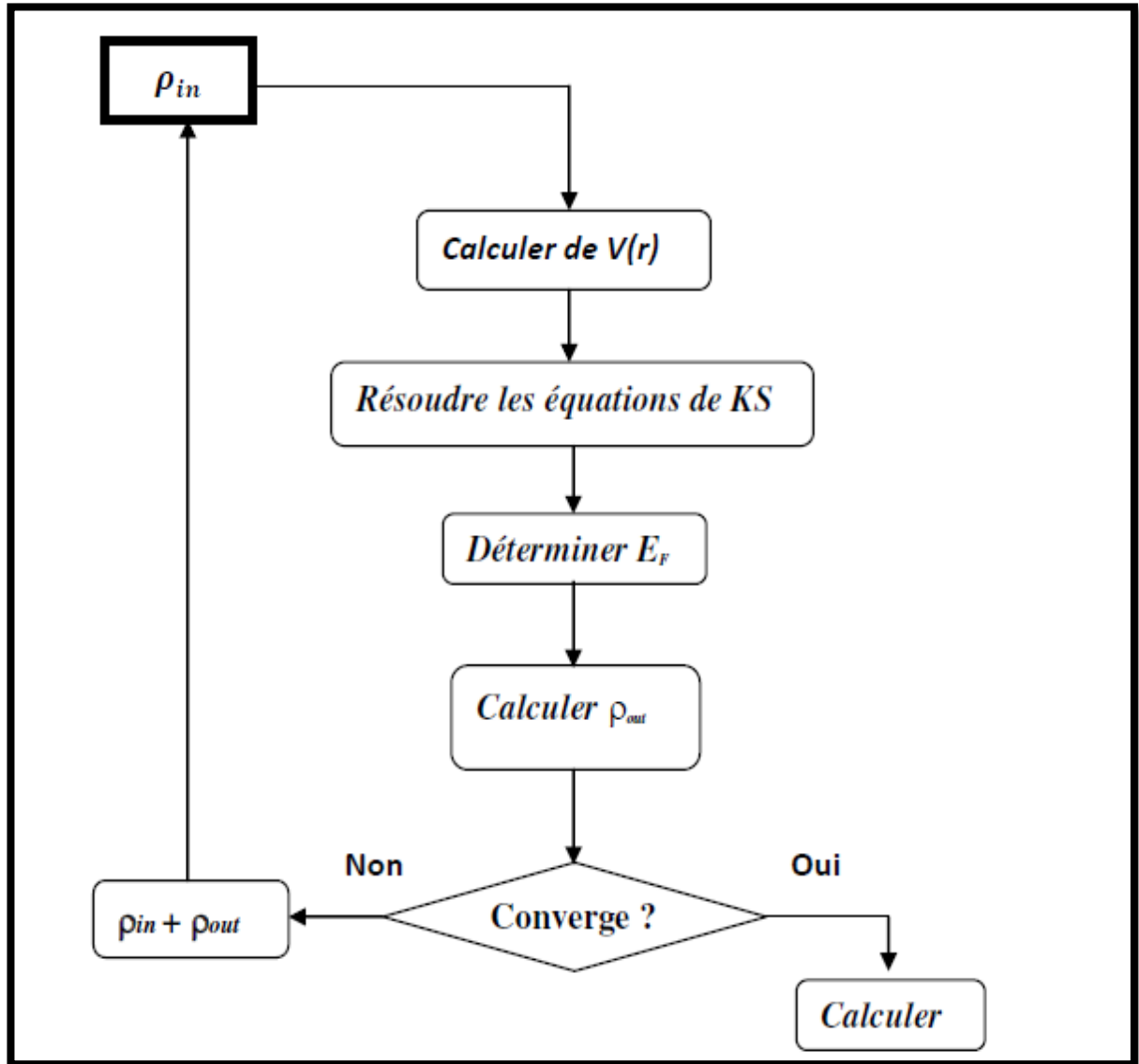


Figure (I.1): Diagramme de résolution des équations de Kohn Sham.

II.4. Fonctionnelle d'échange et de corrélation

Un des enjeux essentiels de la DFT est de trouver la meilleure expression possible pour $E_{XC}[\rho]$. C'est l'exactitude de ce terme qui rendrait la modélisation selon la DFT exacte. En théorie, des différentes approximations sont proposées afin d'améliorer le traitement de cette fonctionnelle. Dans cette section nous allons donner un aperçu sur les fonctionnelles d'échange-corrélation adoptées dans ce travail.

II.4.1. Approximation de la densité locale (LDA)

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc}[\rho]$. Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [15], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] dr^3 \quad (\text{II. 22})$$

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

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)] + \varepsilon_c^{LDA}[\rho(r)] \quad (\text{II. 23})$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de spin Locale (LSDA: local spin Densité Approximation) où l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] dr^3 \quad (\text{II. 24})$$

II.4.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

La simplicité de la LDA a donné des résultats fiables dans plusieurs cas. Il y avait des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison, le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA où l'énergie E_{xc} est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r), \nabla_p(r)] dr^3 \quad (\text{II. 25})$$

La GGA est donnée par différentes para métrisation, parmi elles celles de Perdew et collaborateurs [16].

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla_p(r)] dr^3 \quad (\text{II. 26})$$

II.4.3.Fonctionnelle hybrides :

La troisième génération de fonctionnelles est celle des fonctionnelles hybrides. Malgré que les GGA les plus courantes semblent donner des résultats satisfaisants pour tous les types de liaisons chimiques (covalentes, ioniques, métalliques), la LDA et la GGA ne tiennent compte que des effets de corrélations à courte portée. Pour remédier à ce problème, il faut reformuler la séparation échange-corrélation en incluant les effets de corrélation à longue portée. Aujourd'hui la fonctionnelle la plus utilisée est la B3LYP [17].

II.5.Les fonctions de base :

Une fois la méthode de calcul choisie, il reste à définir la base de fonctions sur laquelle seront décomposées les orbitales moléculaires ou spin orbitales du système. En effet, si l'approche CLOA (Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques) permet d'exprimer les orbitales moléculaires en fonction des orbitales atomiques des différents atomes du système, l'expression de ces dernières est loin d'être évidente. Pour cela, les logiciels de chimie quantique utilisent deux grandes classes de bases de fonctions : les bases de Slater et les bases de fonctions gaussiennes [18].

Le choix de la base de fonctions est capital puisque c'est lui qui détermine, in fine, la précision du calcul. Plus la base sera étendue, plus elle ressemblera aux orbitales atomiques réelles et meilleurs seront les résultats numériques. Toutefois, les calculs seront également plus lents mais parfois le gain en précision est remarquable. Ainsi, comme bien souvent en chimie numérique, tout l'art réside dans le choix d'une base de fonctions donnant une précision dans les résultats et une rapidité de calcul.

II.5.1.Fonctions de Slater

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

$$\chi_{nlm}^s(\vec{r}, s) = NY_{lm}(\theta, \varphi)r^{n-1}exo(-\zeta r) \quad (\text{II. 26})$$

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

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

- soit empiriquement à partir des valeurs expérimentales (taille de l'atome, niveaux d'énergie...)
- soit théoriquement en le faisant varier jusqu'à obtenir une valeur minimale pour l'énergie d'un atome isolé dans son état fondamental.

D'un point de vue numérique, ces fonctions restent cependant difficiles à traiter dès lors que des intégrales bioélectroniques faisant intervenir des orbitales centrées sur différents atomes apparaissent[19].

II.5.2.Fonctions gaussiennes

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

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

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

$$\chi_{nlm}^G(\vec{r}, s) = NY_{lm}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}exo(-\zeta r^2) \quad (\text{II. 27})$$

Les bases STO-nG sont dites minimales et ne sont plus guère utilisées de nos jours. Dans la base STO-3G, chaque orbitale atomique est décrite par une combinaison linéaire de trois fonctions gaussiennes dont l'exposant et le coefficient sont optimisés afin de reproduire au mieux l'orbitale de Slater correspondante [19].

Références

- [1] P.A.M.Dirac, Proc.Roy.Soc (London) 123, (1929) 714
- [2] E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, (1926) 361.
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physic., 84, (1927) 457.
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., 136, (1964) B864.
- [5] Hartree, D.R., The calculation of atomic structures. 1957.
- [6] D. R. HARTREE, "the wave mechanics of an atom with a non-coulomb central 8 Field. Part I. theory and methods," in mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society, 1928, pp. 89-110.
- [7] J. C. SLATER, "A SIMPLIFICATION OF THE HARTREE-FOCK METHOD," PHYSICAL REVIEW, VOL. 81, P. 385, 1951.
- [8] L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Sos. 23, 542 (1927).
- [9] E.Z. Fermi, Phys. 48,73 (1928).
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn, Phy Rev. B**136**, (1964) 864.
- [11] W. Kohn, L. J. Sham, Phy Rev. A **140**, (1965) 1133.
- [12] L. H. Thomas. Proc. Cambridge Phil. Soc 23, (1927) 542.
- [13] E. Fermi. Rend. Accad. Naz. Lincei 6, (1927) 602.
- [14] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B, 136, (1964) 864.
- [15] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [16] L.J. Sham, W.Kohn, Phys.Rev 145 (1966) 561.
- [17] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. A. Perderson, D. J. Singh and C. Fiolhais, phys Rev. B.46 (1992) 6671.
- [18] TOUNSI. I Mémoire de Master " Etude de l'effet de pression sur propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé BaWO₄ on phase scheelite," UNIVERSITE AMAR TELIDJI ,2015.
- [19] Stephanie Labouille-Essa "Etudes Théoriques de Nouvelles Reactio Organom_etaliques : de la Catalyse a l'Or a la Chimie des Lanthanides Divalents" DOCTEUR DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE ,2012.

Chapitre III

Résultats et Discussion

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction

Au cours de ce chapitre, nous allons analyser et interpréter les résultats obtenus par les calculs des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés ternaires MgSc_2Se_4 et MgSc_2S_4 .

Les calculs ont été réalisés en utilisant le code CRYSTAL09 [1] basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et Hartre-Fock dans les approximations LDA, GGA et B3LYP.

Tout le long de ce chapitre, nous comparons les résultats obtenus structurales, électroniques, élastiques et optiques avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux trouvés dans la littérature.

III.2. Le code CRYSTAL

Plusieurs logiciels de calcul de structure électronique périodique sont actuellement disponibles et largement distribués dans le domaine de la recherche et de l'industrie, en particulier CRYSTAL, SIESTA, VASP et CASTEP... Le Crystal est un programme de chimie quantique, conçu principalement pour les calculs des propriétés physiques et chimiques des cristaux (3 dimensions), les slabs (2 dimensions), les polymères (1 dimension) et le nanotube mais il peut être également utilisé pour des molécules simples. Le programme a été développé conjointement par le groupe de chimie théorique à l'Université de Turin et le Groupe de la science des matériaux par modélisation au Laboratoire de Daresbury près de Warrington, dans le Cheshire, en Angleterre. La première version du code a été publiée en 1988, puis 6 versions actualisées se sont succédées CRYSTAL 92, 95, 98, CRYSTAL 03, 06, 09, 14. Nous avons utilisé la version CRYSTAL09.

Le code CRYSTAL permet de calculer l'énergie de l'état électronique fondamental, le Gradient de l'énergie, la fonction d'onde électronique et la structure électronique des systèmes périodiques, les propriétés élastiques, vibrationnelles et piézoélectrique. par les approches Hartree-Fock ou DFT avec la possibilité d'utiliser diverses fonctionnelles. Le programme est Construit de plusieurs modules. Parmi ces modules, le module Crystal et le module propriétés.

- ✓ **Le module cristal est utilisé pour les calculs:**
 - La convergence d'énergie.
 - Propriétés structurales.
 - Propriétés élastiques ainsi que les propriétés optiques et piézoélectriques
- ✓ **Le module "Propriétés" permet de déterminer :**
 - La structure de bande.

- La densité d'état électronique (DOS).
- La densité de charge.
- L'analyse de la population de Millikan.

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

Les données nécessaires pour effectuer un calcul de structure sont :

- ❖ La géométrie définie par:

Le nombre atomique Z de chaque élément dans le matériau.

Le système du cristallin réseau de bravais, (groupe d'espace).

Les paramètres de maille (a, b, c, α , β , γ).

Les positions des atomes dans la maille conventionnelle.

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

Les paramètres d'entrée pour les composés $MgSc_2Se_4$ et $MgSc_2S_4$ sont regroupés dans le tableau [III .1].

Tableau [III .1] : Les paramètres de maille, le groupe d'espace et le nombre atomique de chaque atome des composés $MgSc_2Se_4$ et $MgSc_2S_4$

<i>Composé</i>	<i>Réseau de bravais</i>	<i>paramètre (Å)</i>	<i>groupe d'espace</i>	<i>Les nombre atomiques</i>	<i>Etats de valence</i>
$MgSc_2S_4$	<i>Cubique à face centrée</i>	<i>10.627</i>	<i>f-43m 227</i>	<i>Mg : 12 SC : 21 S : 16</i>	<i>Mg 4s2 Sc : 5s25p2 S: 2s2p4</i>
$MgSc_2Se_4$	<i>cubique a face centrée</i>	<i>11.11823</i>	<i>f-43m 227</i>	<i>Se : 34</i>	<i>Se : 4p65s2</i>

III.4.Choix des fonctions de base

Les fonctions atomiques sont choisies à partir de la librairie de fonctions de base de CRYSTAL09 [2]. Les bases utilisées sont.

Mg : 8-511G

Sc : Sc_864-11G *

S, Se : 86-311G(*)

Nous avons utilisé, pour chaque base, trois (3) fonctionnelles de la DFT à savoir LDA, GGA (corrélation), et B3LYP.

III.5. Propriétés structurales des composés $MgSc_2Se_4$ et $MgSc_2S_4$

L'étape la plus importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales afin d'avoir plus d'informations sur les propriétés des matériaux à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, Élastiques, optiques, ...).

La structure cristalline des deux composés est représentée dans la figure suivante (**Figure III .1**):

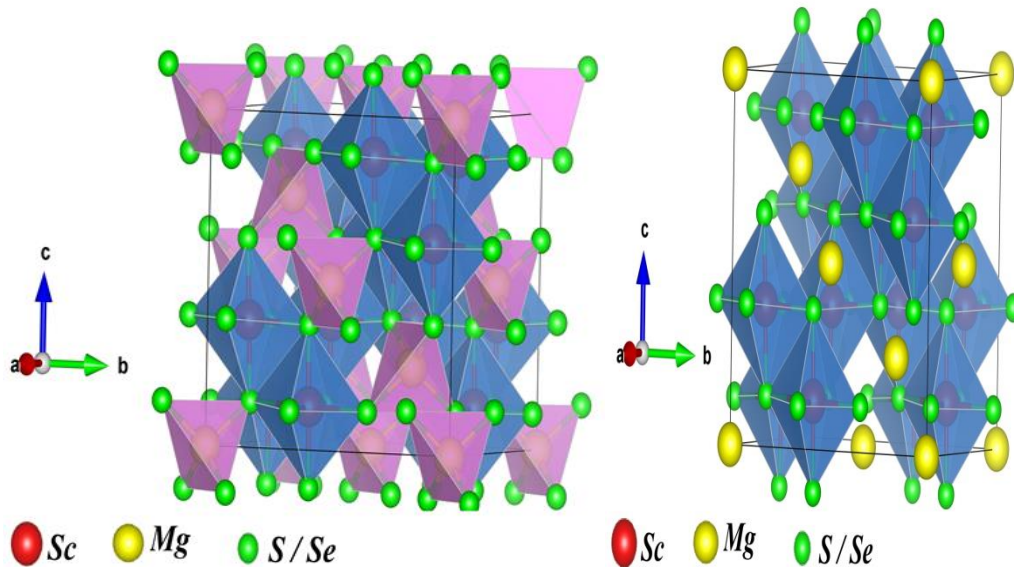


Figure (III.1): La structure cristalline des composés $MgSc_2Se_4$ et $MgSc_2S_4$

III.5.1. Echantillonnage de la zone de Brillouin

Le théorème de Bloch implique théoriquement la prise en compte d'une infinité de points k dans la première zone de Brillouin. Concrètement, il est impossible de travailler dans ces conditions, on utilise alors un nombre fini de points k choisis de manière judicieuse dans l'espace réciproque: c'est le pavage de la zone de Brillouin. L'ensemble des points k «spéciaux» choisis pour échantillonner correctement la zone de Brillouin sont obtenus par la méthode de Monkhorst-Pack [3].

III.4.2. convergence de E et NK-point

En pratique, il faut toujours tester la convergence des résultats par rapport à l'énergie, et par rapport à la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin (appelée k points) et par rapport au nombre de cycle SCF (Self consistent...). Donc, Il faut obtenir une bonne valeur de l'énergie, un nombre de points k suffisant et un nombre de cycle inférieur à 20 cycles pour assurer la

convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision. Dans cette étude, on a choisi le critère de convergence de l'énergie totale égale à 10^{-7} eV.

Les résultats de convergence sont donnés dans les tableaux [III.2] et [III.3] pour les composés $MgSc_2Se_4$ et $MgSc_2S_4$, respectivement

Tableau [III.2]: Les valeurs de convergence de $MgSc_2Se_4$ par les approximations LDA, GGA et B3LYP.

	<i>NK point</i>	<i>Cycle</i>	<i>Etot (Au)</i>	<i>DE</i>	<i>P_x</i>
LDA	11 11 11	13	-2.258641213644E+04	-4.06E-07	1.90E-05
GGA	5 5 5	14	-2.265742925320E+04	6.08E-10	8.14E-06
B3LYP	10 10 10	14	-2.265520681628E+04	1.07E-07	9.54E-05

Tableau [III.3]: Les valeurs de convergence de $MgSc_2S_4$ par les approximations LDA, GGA et B3LYP.

	<i>NK point</i>	<i>Cycle</i>	<i>Etot (Au)</i>	<i>DE</i>	<i>P_x</i>
LDA	6 6 6	14	-6.590670519223E+03	5.29E-09	2.82E-05
GGA	6 6 6	14	-6.619318505279E+03	-2.56E-08	1.37E-05
B3LYP	5 5 5	12	-6.628933314682E+03	-6.08E-10	8.14E-06

✓ **Les conditions de convergence représentent:**

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

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

III.5.3.Optimisation de la géométrie

Par définition, un composé à l'équilibre possède l'énergie la plus basse, le préalable à tout calcul de propriété est la détermination de cette énergie, et donc la configuration la plus stable d'un système dans un environnement donné.

En effet, les positions atomiques d'équilibre sont déterminées par le biais de l'algorithme modifié du gradient conjugué proposé par Schlegel [4]. Les gradients par rapport aux coordonnées atomiques sont évalués analytiquement [5-6]. L'optimisation des paramètres de maille, quant à elle, est effectuée en utilisant l'algorithme modifié de Polak-Ribière [7], où les gradients d'énergie sont cette fois évalués numériquement. L'optimisation de la géométrie est donc indispensable.

✓ **Quatre critères de convergence sont utilisés :**

- la force maximale appliquée pour déplacer chaque atome soit inférieure à 0.00045 Hartree Å⁻¹, ce qui peut être assimilé à une force nulle.
- L'écart type de la force appliquée pour déplacer chaque atome soit inférieur à 0.000300 Hartree Å⁻¹, ce qui peut être assimilé à une valeur nulle.
- Le déplacement maximal d'un atome entre deux itérations soit inférieur à 0.001800 Å.
- L'écart type du déplacement des atomes entre deux itérations soit inférieur à 0.001200 Å.

Pour un système donné, le processus d'optimisation est répété de façon itérative jusqu'à satisfaction simultanément des critères d'optimisation imposés pour les coordonnées internes et les paramètres de maille. De ce fait, l'optimisation est réalisée quand la dérivée première de l'énergie par rapport au déplacement atomique est nulle.

Tous les résultats présentés dans ce qui va suivre ont été réalisés à partir de structures optimisées. Les résultats de l'optimisation des géométries des deux matériaux, obtenus par le code CRYSTAL09 et en utilisant les trois méthodes LDA, GGA et B3LYP sont rapportés dans le tableau [III.4]. Pour la comparaison. Comme le montre le tableau, nos valeurs de paramètres de maille obtenues soit par LDA, GGA et B3LYP sont en parfait accord avec les valeurs expérimentales ; de meilleurs résultats sont obtenus avec la méthode B3LYP par les deux voies (l'énergie minimale et paramètre de maille). Alors que ce dernier nous donne une énergie minimale (meilleure résultat). Il peut être remarqué sur le tableau [III.4] que la GGA surestime le paramètre du réseau tandis que la LDA le sous-estime. Ce résultat est en bon accord avec les résultats obtenus souvent par les calculs à base de DFT il est bien connu qu'en général la GGA surestime les paramètres structuraux, par contre la LDA les sous-estime. D'après nos résultats, regroupée que 'lorsqu'on passe de S à Se de nos composés MgSc₂X₄(X=S, Se) le paramètre de maille augmente légèrement, et augmente avec l'augmentation du rayon atomique de l'élément X : $a(\text{MgSc}_2\text{S}_4) < a(\text{MgSc}_2\text{Se}_4)$. On note le rayon atomique : S(88) < Se (103).

Le tableau [III.4] : regroupe les résultats des opérations d'optimisations des composés MgSc₂Se₄ et MgSc₂S₄ utilisant les trois approximations LDA, GGA et B3LYP.

		<i>MgSc₂Se₄</i>	<i>MgSc₂S₄</i>
<i>LDA</i>	<i>Paramètre de maille (Å)</i>	11.16058961	10.69700173
	<i>Les positions atomiques</i>	Mg :(3.75,-1.25, -1.25) Sc :(0, 0,0) Se :(2.421,2.421, 2.421)	Mg :(0, 0, 0) Sc :(1.25, 1.25,-3.75) S :(3.837, -1.162,1.162)
	<i>V₀(Å³)</i>	345.22	307.23
	<i>E₀ (Au)</i>	-19741.08438266	-6590.71937924
<i>GGA</i>	<i>Paramètre de maille(Å)</i>	11.20250330	10.7325
	<i>Les positions atomiques</i>	Mg :(3.75,-1.25, -1.25) Sc :(0, 0,0) Se :(2.421,2.421, 2.421)	Mg :(0, 0, 0) Sc :(1.25, 1.25,-3.75) S :(3.837, -1.162,1.162)
	<i>V₀(Å³)</i>	351.47	309.07
	<i>E₀ (Au)</i>	-19796.54511816	-6627.20043476
<i>B3LYP</i>	<i>Paramètre de maille (Å)</i>	11.23217768	10.77406616
	<i>Les positions atomiques</i>	Mg :(3.75,-1.25, -1.25) Sc :(0, 0,0) Se :(2.421,2.421, 2.421)	Mg :(0, 0, 0) Sc :(1.25, 1.25,-3.75) S :(3.837, -1.162,1.162)
	<i>V₀(Å³)</i>	354.27	314.37
	<i>E₀ (Au)</i>	-22655.30613305	-6628.97474197
<i>Expérimental</i>	<i>Paramètre de maille</i>	11.11823	10.627 ⁸

Le but de ces propriétés structurales est de déterminer les paramètres de structure du matériau à savoir les paramètres de maille a_0 , le module de compression B_0 (Bulk modulus) et sa dérivée B' . Cette étude nous permet de prédire la phase du matériau la plus stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre.

III.5.4. Equations d'état

L'optimisation de la géométrie est un processus en deux étapes. Premièrement, l'optimisation de la géométrie interne du réseau. Deuxièmement, l'énergie du cristal est calculée pour une grille de valeurs : de volume V , chaque point de la grille impliquant la minimisation par rapport à la géométrie interne des cellules. Cinq à sept valeurs de V sont typiquement utilisées pour chaque volume et est ajusté via un polynôme. Le résultat final de ce processus est un ensemble de valeurs de l'énergie d'équilibre versus le volume cellulaire : $E(V) = \min E(V)$. La géométrie de l'équilibre, le module de compressibilité et l'équation d'état sont alors obtenus en fournissant les courbes $E(V)$ au code GIBBS [9], qui met en œuvre une analyse des propriétés thermodynamiques basées sur le modèle quasi-harmonique de Debye ou par une extrapolation de l'énergie obtenue E_{tot} par l'équation d'état de Murnaghan [10] donnée par la formule suivante :

$$E_{\text{tot}}(V) = E_0(V) + \frac{B_0 V}{B'} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} + 1 \right] - \frac{B_0 V^0}{B' - 1} \quad (\text{III.1})$$

Nous avons présenté une optimisation structurale détaillée en minimisant l'énergie totale, l'optimisation s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction de volume «V»

Où E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement : l'énergie totale, le module de compression et le volume L'équilibre. Le module de compression est déterminé au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

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

À l'état d'équilibre sont donnés par le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$. Est la dérivée du module de Rigidité en fonction de la pression P a une pression nulle.

$$\left. \frac{\partial B_0}{\partial P} \right|_{P=0} = B'_0 \quad (\text{III.3})$$

Les valeurs de B_0 , B'_0 , et V_0 , obtenues dans les trois approximations LDA, GGA et B3LYP, sont données sur le tableau [III.5]. Il se trouve que le module de compressibilité B_0 de MgSc_2S_4 est supérieur à celui de MgSc_2Se_4 [$B_0(\text{MgSc}_2\text{S}_4) > B_0(\text{MgSc}_2\text{Se}_4)$]. Sachant que le volume d'équilibre de la cellule unitaire de ces matériaux augmente de MgSc_2S_4 à MgSc_2Se_4 , les résultats obtenus pour B_0 sont en bon accord avec la relation bien connue entre le module de compressibilité B et le volume V ($B \propto V^{-1}$).

Tableau [III.5] : Paramètres structuraux à l'équilibre pour le composé MgSc_2S_4 .

Méthode	Volume (Å^3)	Module de rigidité B (GPA)	Dérivé du module de rigidité B'
LDA	307.2390	71.45	4.15
GGA	309.1317	71.46	4.09
B3LYP	314.5259	71.78	4.07

Tableau [III.6] : Paramètres structuraux à l'équilibre pour le composé MgSc_2Se_4 .

Méthode	Volume (Å^3)	Module de rigidité B (GPA)	Dérivé du module de rigidité B'
LDA	345.9515	62.03	4.99
GGA	352.0511	60.97	4.46
B3Ly	353.5218	65.11	4.31

Notons ici qu'il n'existe aucune mesure expérimentale ou calcul théorique sur B et B' des matériaux considérés pour les comparer avec nos résultats.

Les figures (III.2 ; III.3) (III.4 ; III.5) donnent la variation de l'énergie en fonction du volume $E(V)$ pour les composés $MgSc_2S_4$ et $MgSc_2Se_4$ obtenues dans le cadre des trois approximations GGA, LDA et B3LYP.

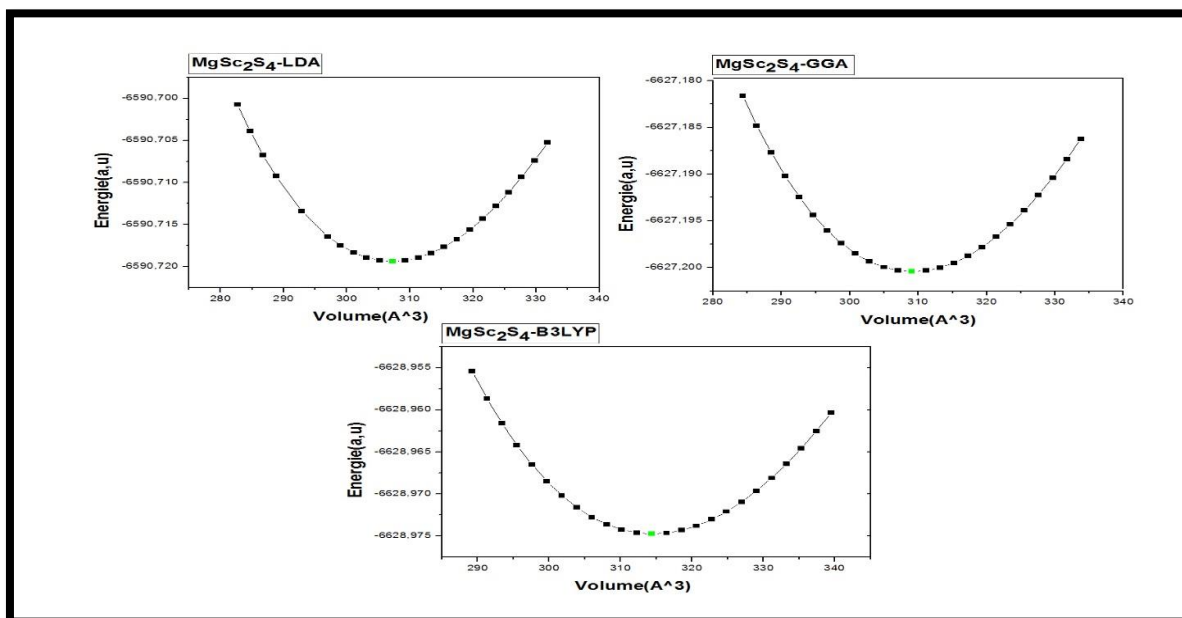


Figure (III.2): Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $MgSc_2S_4$ calculé par les trois approximations LDA, GGA et B3LYP.

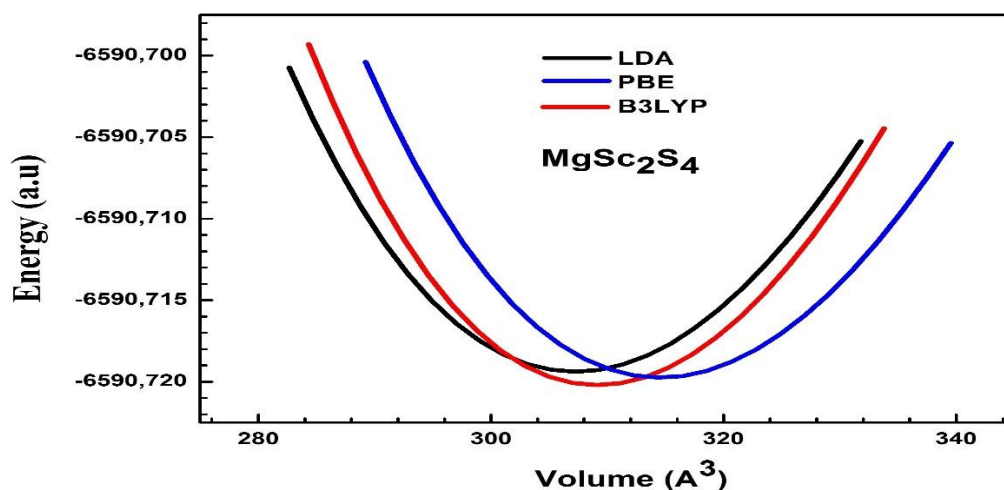


Figure (III.3): la comparaison $E(V)$ pour $MgSc_2S_4$ par les trois approximations obtenues.

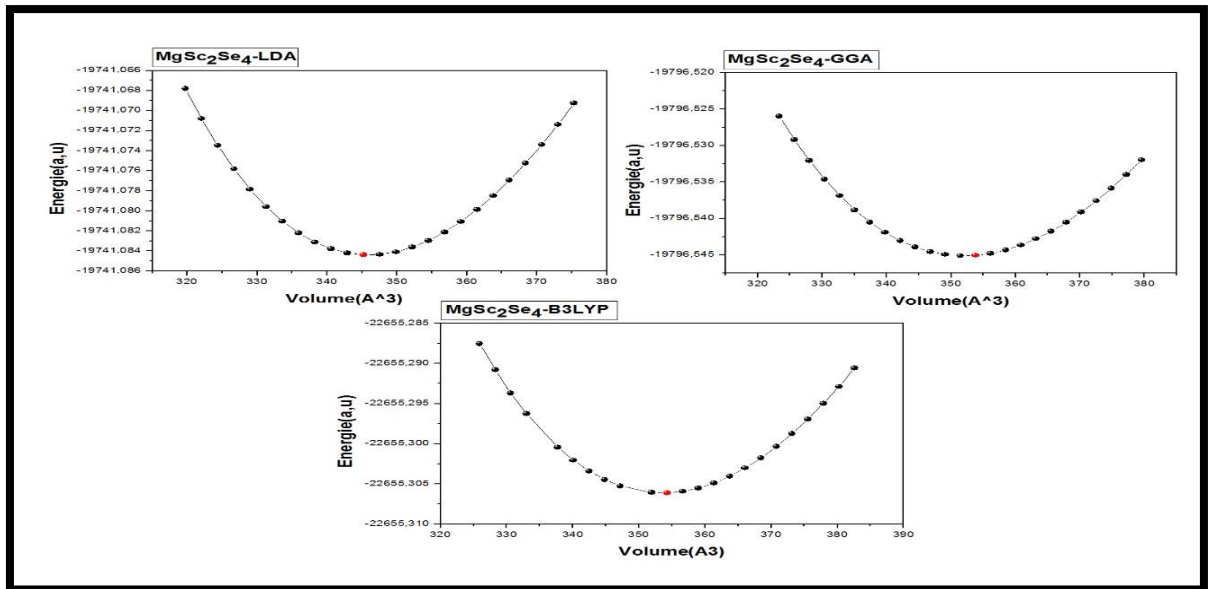


Figure (III.4): Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $MgSc_2Se_4$ calculé par les trois approximations LDA, GGA et B3LYP.

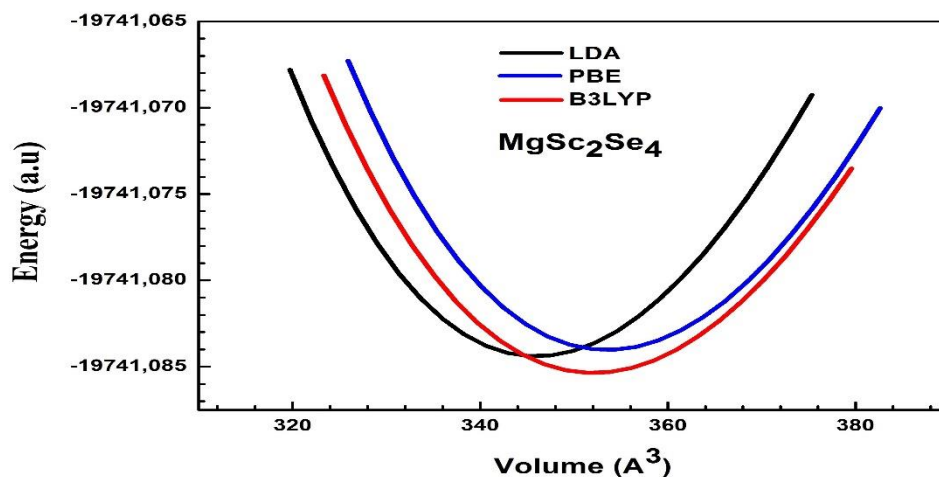


Figure. (III.5) : la comparaison $E(V)$ pour $MgSc_2Se_4$ par les trois approximations obtenues.

III.6. Les propriétés électroniques :

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser la structure électronique d'un composé. Cette analyse permet une bonne compréhension des différentes propriétés du matériau à l'échelle macroscopique (isolant, conducteur ou semi-conducteur ainsi que la nature précise des liaisons entre atomes qui le constituent). 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 qui sont densité d'états électroniques (DOS) et la structure des bandes d'énergie électroniques.

III.6.1. Structure de Bande et d' densité d'état :

En physique de solide, les bandes d'énergies donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde k . A partir de l'équation de dispersion $E(k)$ qui représente une propriété très importante, ces propriétés électroniques comprennent les structures de bandes, les densités d'états et les énergies de gap E_g .

Dans cette étude, nous avons calculé les bandes d'énergies des composés ternaires $MgSc_2X_4$. ($X= S, Se$) le long des lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin, en utilisant les approximations LDA, GGA et B3LYP. Ces bandes révèlent les énergies possibles que peut occuper un électron, Leur représentation est illustrée dans l'espace réciproque ou l'espace des \vec{K} La Figure (III.6) représente la première zone de Brillouin dans la structure spinelle cfc.

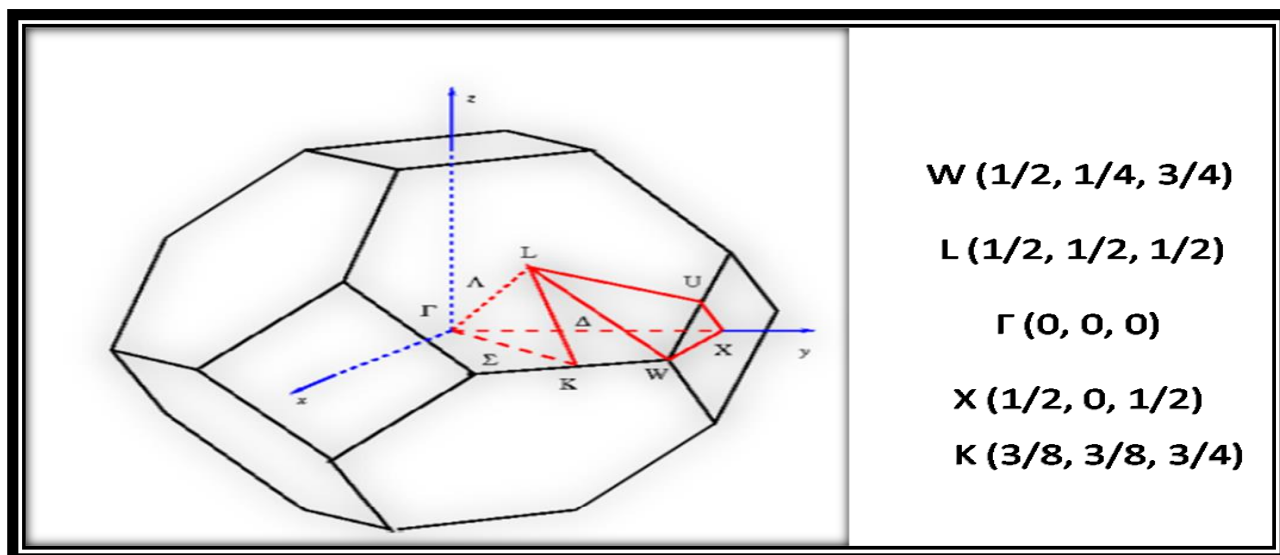


Figure (III.6): Première zone de Brillouin d'un réseau cfc selon les points de haute symétrie indiquée

Les structures de bande des deux composés $MgSc_2S_4$ et $MgSc_2Se_4$ ont été calculé le long des points de hautes symétries dans la première zone de Brillouin. Elles sont représentées dans la figure (III.9.10.11.12.13.14) on constate de grandes ressemblance, respectivement, entre les bandes de valence (conduction) de $MgSc_2S_4$ et la bande de valence (conduction) de $MgSc_2Se_4$. Et cela pour les trois fonctionnelles LDA, GGA et B3LYP. Les structures bandes électroniques sont identiques.

Pour l'Approximations LDA et GGA : D'après les figures, nous remarquons que le spectre de structure des deux composé $MgSc_2S_4$ et $MgSc_2Se_4$ sont dans le domaine $[-15\text{ev}, 5\text{ev}]$. Cette structure de bande est composée de deux bandes de valences et une bande de conduction. La première bande de valence BV1 est située dans l'intervalle $[-4, 0]$ eV, alors que la deuxième

bande de valence BV2 se situe dans l'intervalle [-11, -12] eV. La bande de conduction occupe l'intervalle [2,4] eV.

Approximations B3LYP : Les figures (III.13.14) Montrent que la structure de bande avec l'approximation B3LYP diffère de celles LDA et GGA. Nous remarquons que le spectre de structure des deux composés $MgSc_2S_4$ et $MgSc_2Se_4$ sont dans le domaine [-14eV, 5eV]. Cette structure de bande est composée aussi de deux bandes bande de valences et une bande de conduction La première bande de valence Bv1 est située dans l'intervalle [-4 ,0] eV alors pour la deuxième bande de valence bv2 se situe dans l'intervalle [-11, -12] eV. La bande de conduction est dans l'intervalle [4, 6] eV.

Les figures mentionnées ci –dessus montrent que les deux composés sont des semi-conducteurs à gap direct car le maximum de la bande de valence BV et le minimum de la bande de conduction BC se trouve au point (G^V-G^C) Le tableau [III.7] donnent la valeur du gap pour les trois approximations LDA, GGA et B3LYP et cela pour les deux composés $MgSc_2S_4$ et $MgSc_2Se_4$.

Dans le cas du composé $MgSc_2S_4$, une comparaison avec des résultats obtenus par les approximations LDA, GGA et B3LYP avec des résultats expérimentaux et théoriques, on constate que l'approximation GGA est proche de la valeur expérimentale et améliore, ainsi, les résultats théoriques [8].

- Une proportionnalité inverse entre le rayon du chalcogène (S, Se) et la largeur de la bande interdite (Figure III.6).
- Les bandes interdites des deux matériaux sont directes et se situent-en *point G*.

Tableau [III.7]: valeurs de largeur de la bande interdite Gap (eV)

	<i>B3LYP</i>	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>	<i>Autre calcul PBE</i>	<i>Exp</i>	<i>Autre calcul HSE06</i>
<i>MgSc₂S₄</i>	4.05	2.50	2.32	1.56 [11]	3.00 [8]	2.63 ¹²
<i>MgSc₂Se₄</i>	3.95	1.33	1.13	1.09 [11]	-	2.03 ¹²

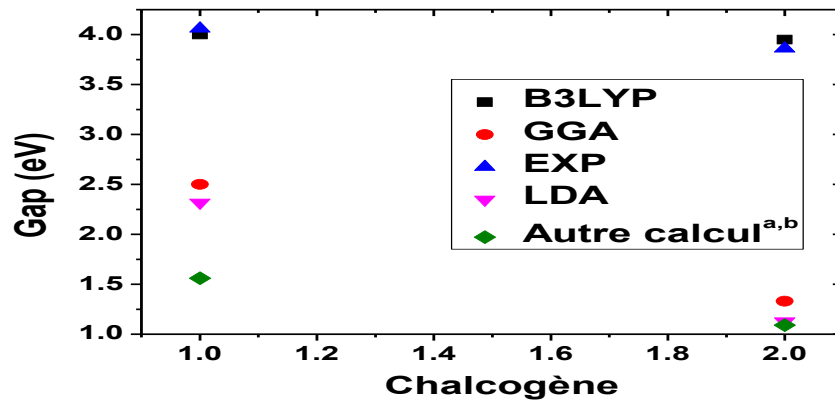


Figure (III.7) : Gaps théoriques et expérimental,

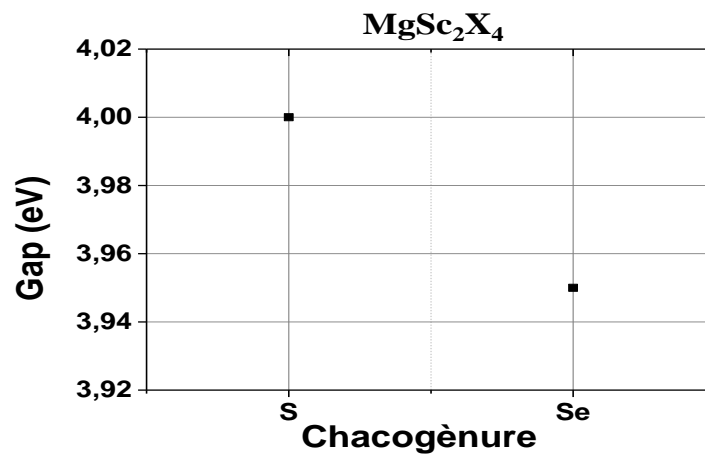
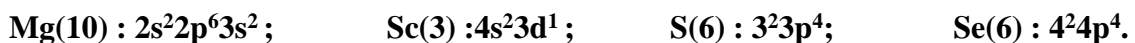


Figure (III.8) : Décroissance du gap inversement à la croissance du rayon atomique

Les électrons de valence de chaque élément dans ces composés sont :



Densité d'état totale électronique: Les densités d'état totale et partielles sont données sur les meme figuresque dans les structures de bande.

Pour le composé $MgSc_2S_4$:

Dans le cas des fonctionnelles LDA et GGA, les bandes de valence du composé étudiés peuvent être classées en deux groupes:

Un premier groupe situé juste au dessous de fermi et s'étend jusqu'à -5 eV.

Ce groupe contient deux sous groupes distingués: Bv1 et Bv2. Bv1 est formée d'une hybridation des orbitales d de l'atome Sc et et p de l'atome de S avec une participation négligeable des orbitales s et p de Mg . BV2 est dérive essentiellement des orbitales s et p de l'atome de Mg et l'orbitale p de l'atome de S .

Le deuxième groupe qui se trouve à environ -9eV est dominé par les orbitales s et p de Mg avec une domination de l'orbitale s de l'atome de S.

La bande de conduction est dominée par les orbitales s de Mg et de d de Sc avec une petite contribution de p de Mg.

Pour le composé MgSc_2Se_4 :

Dans le cas des fonctionnelles LDA et GGA, les bandes de valence du composé étudiés peuvent être classées en deux groupes:

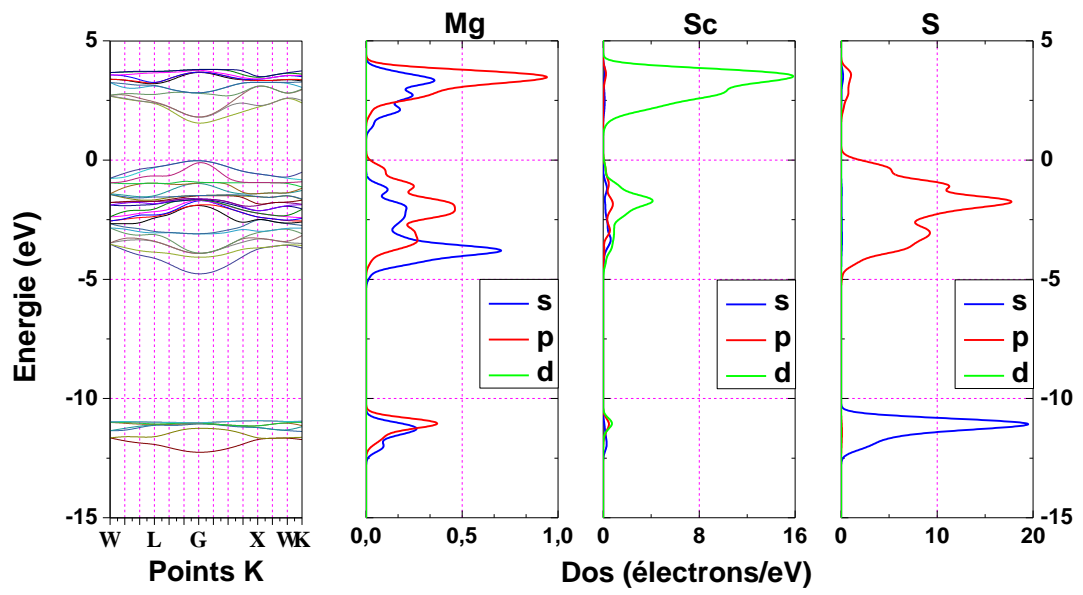
Un premier groupe situé juste au dessous de Fermi et s'étend jusqu'à -5eV . Ce groupe contient trois sous groupes distingués: Bv1, Bv2 et Bv3. Bv1 est dérivé essentiellement des orbitales p de l'atome de Se et avec une participation faible des orbitales s et p de Mg. Bv2 est formée des orbitales s, p et d des atomes de Mg et Sc respectivement avec une domination de l'orbitale p de l'atome de Se. Bv3 est dérivé d'une hybridation des orbitales s de Mg et p de Se.

Le deuxième groupe qui se trouve à environ -9eV est dominé par les orbitales s et p de Mg avec une domination de l'orbitale s de l'atome de Se.

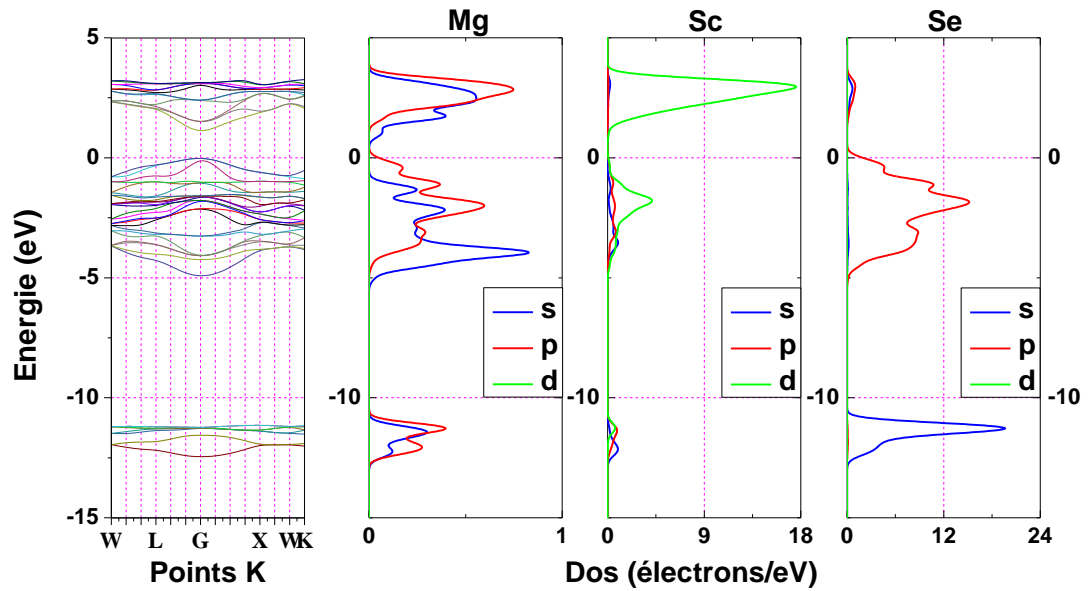
Le spectre énergétique de conduction est constitué par les états s et p de Mg, d de Sc et p de X. Alors que $X = \text{S, Se}$.

Dans le cas de l'approximation B3LYP, les spectres de deux structures sont similaires alors que : En effet en examinant leurs structures de bandes, on s'aperçoit, qu'elles présentent un léger décalage l'une par rapport à l'autre. Dans chaque composé on distingue deux liaisons Mg-X et Sc-X, ($X = \text{S, Se}$). La contribution de l'atome Mg dans la première n'est assurée que par une très faible hybridation $2p^63s^2$ au intervalle énergétique $(-5, 0\text{eV})$, tandis que la contribution de l'atome Sc est assurée par les états $3d^1$. L'atome X contribue par les électrons np^4 . Le spectre énergétique de conduction est constitué par les états s et p de Mg, d de Sc et p de X. On note aussi l'indépendance

Des états $2s^2$ du Mg, ils sont énergétiquement localisés et stables.



(III.9): Structure des bandes d'énergie et Dos du $MgSc_2S_4$ calculés par LDA.



(III.10): Structure des bandes d'énergie et Dos du $MgSc_2Se_4$ calculés par LDA.

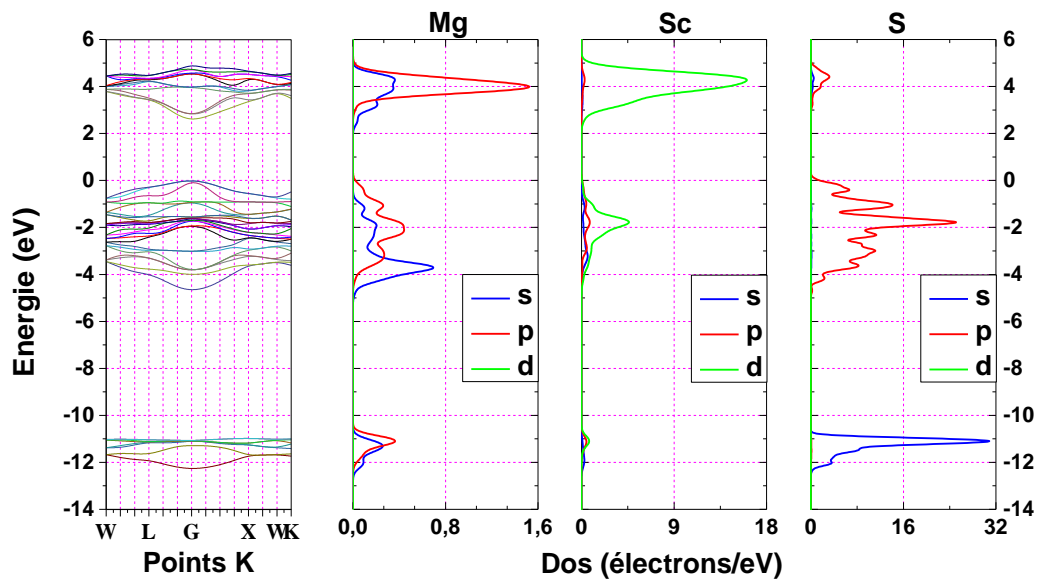


Figure (III.11): Structure des bandes d'énergie et Dos du $MgSc_2S_4$ calculés par GGA

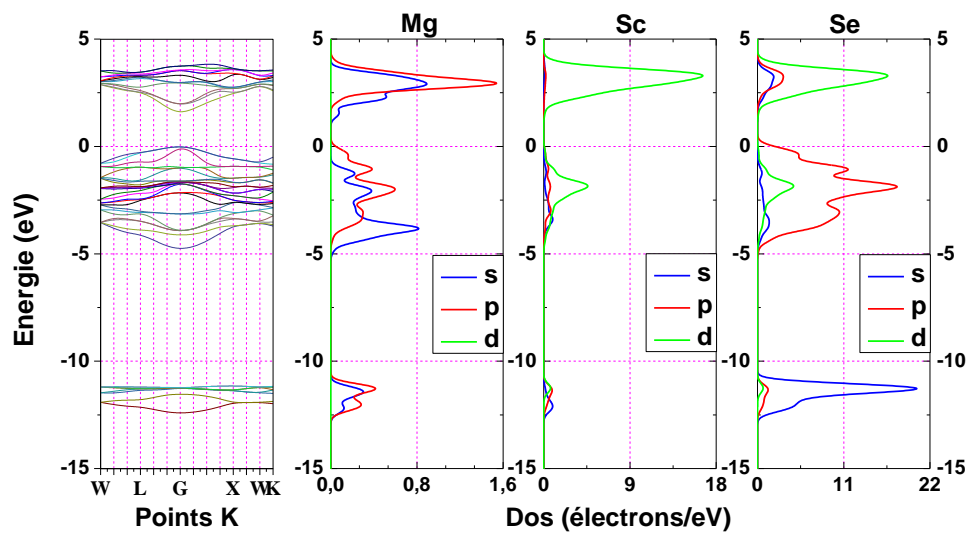


Figure (III.12): Structure des bandes d'énergie et Dos du $MgSc_2Se_4$ calculés par GGA.

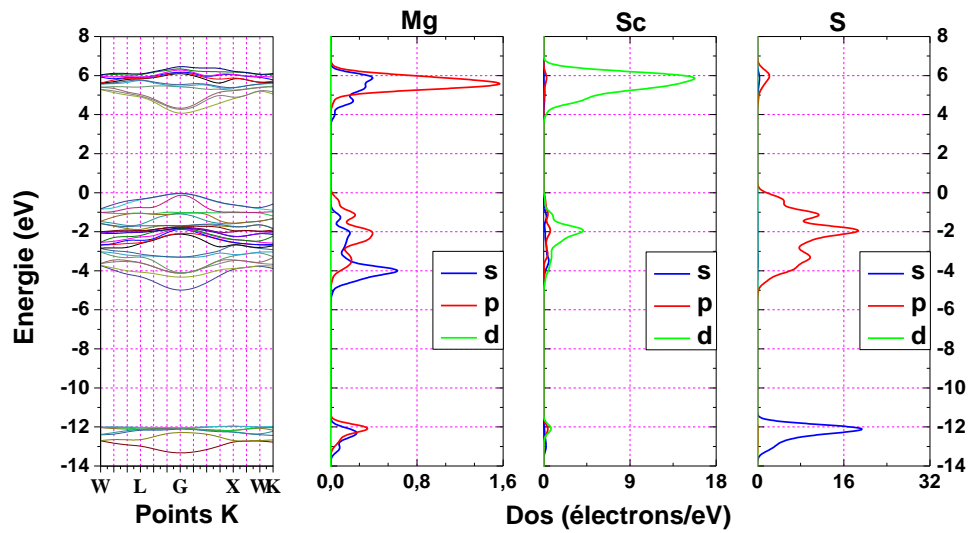


Figure (III.13): Structure des bandes d'énergie et Dos du $MgSc_2S_4$ calculés par B3LYP.

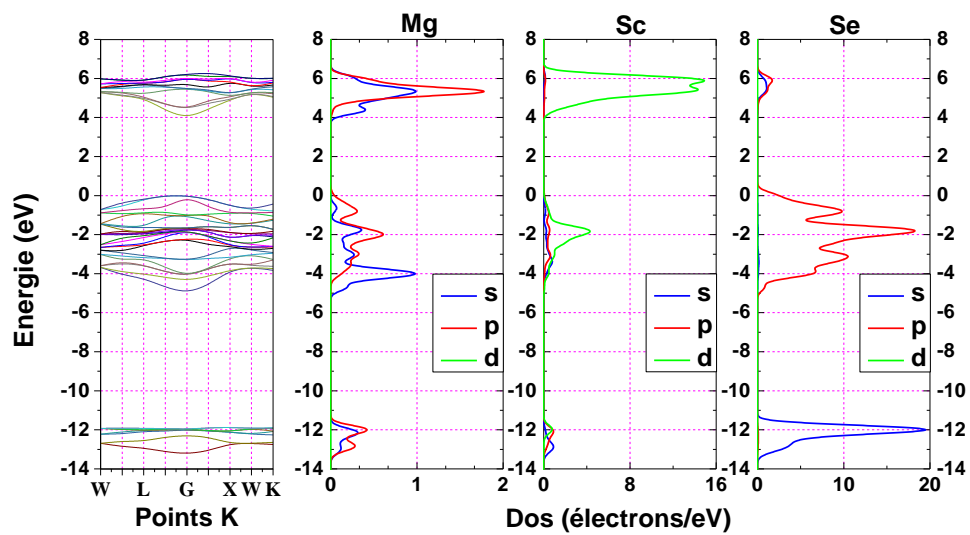


Figure (III. 14): Structure des bandes d'énergie et Dos du $MgSc_2Se_4$ calculés par B3LYP.

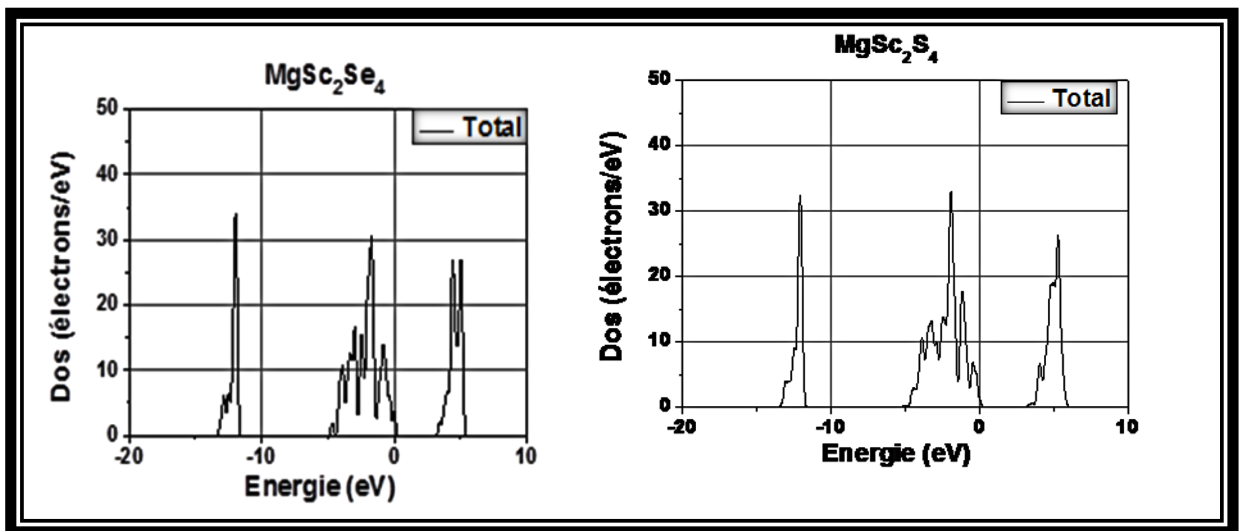
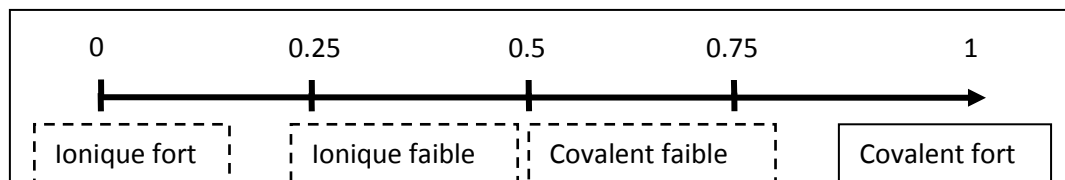


Figure (III.15) : Dos total du $MgSc_2S_4$ et $MgSc_2Se_4$ calculés par B3LYP.

III.6.2. Analyse des populations de Mulliken

L'analyse de population exprime la nature de liaison entre deux atomes, elle prend une valeur comprise entre 0 et 1. La tendance vers le 0 indique que la liaison ionique est dominante, et la tendance vers l'unité indique que la liaison est dominée par la nature covalente. L'intervalle intermédiaire présente une liaison mixte.

La figure (III.16) Donne la classification des liaisons selon leur population électronique.



Figure(III.16) : Classification des liaisons selon leur population électronique.

Pour distinguer la nature de liaison entre les atomes de $MgSc_2S_4$ et les atomes $MgSc_2Se_4$, nous avons calculé la charge transférée entre les cations et les anions en se basant sur l'analyse de population de Mulliken [13]. Les résultats de calcul de charges partielles des orbitales, de la charge totale pour chaque atome et la charge transférée entre les constituants de $MgSc_2S_4$ et $MgSc_2Se_4$ sont rassemblés dans le tableau (III.8) et (III.9).

Les calculs effectués, en utilisant la fonctionnelle LDA, GGA et B3LYP, ont montré que des charges sont transférées entre atomes. :

Pour $MgSc_2S_4$:

Dans le cas de l'approximation LDA, l'atome Mg et Sc transfèrent, une charge égale à 1.55e et à 1.722e, respectivement. L'atome S reçoit une charge de 1.249 de la charge totale transférée par les deux atomes Sc et de l'atome de Mg.

Dans le cas de GGA l'atome Mg et Sc transfèrent, une charge égale à 1.568e et à 1.742e, respectivement. L'atome S reçoit une charge de -1.236 de la charge totale transférée par les deux atomes Sc et de l'atome de Mg

Dans le cas de l'approximation B3LYP, l'atome Mg et Sc transfèrent, une charge égale à 1.567e et 1.1813e, respectivement. L'atome S reçoit une charge de -1.298 de la charge totale transférée par les deux atomes Sc et de l'atome de Mg.

Les résultats des calculs suggèrent les états de valence effectifs pour MgSc₂S₄ par LDA est Mg^{+1.55} Sc^{+1.722} S^{-1.249}, et par GGA est Mg^{+1.568} Sc^{+1.742} S^{-1.236}, et par B3LYP est Mg^{+1.567} Sc^{+1.813} S^{-1.298} et par conséquent, à partir de ces résultats, on déduit que les liaisons de ces matériaux, ne sont pas purement ioniques [14].

Pour MgSc₂Se₄ :

Dans le cas de l'approximation LDA, l'atome Mg et Sc transfèrent, une charge égale à 1.557e et à 2.1e, respectivement. L'atome Se reçoit une charge de 1.349 de la charge totale transférée par les deux atomes Sc et de l'atome de Mg.

Dans le cas de GGA l'atome Mg et Sc transfèrent, une charge égale à 1.663 e et à 2.44 e, respectivement. L'atome Se reçoit une charge de -1.636 de la charge totale transférée par les deux atomes Sc et de l'atome de Mg

Dans le cas de l'approximation B3LYP, l'atome Mg et Sc transfèrent, une charge égale à 1.575e et 2.154e, respectivement. L'atome Se reçoit une charge de 1.471 de la charge totale transférée par les deux atomes Sc et de l'atome de Mg.

Les résultats des calculs suggèrent les états de valence effectifs pour MgSc₂Se₄ par LDA est Mg^{+1.557} Sc^{+2.1} S^{-1.439}, et par GGA est Mg^{+1.663} Sc^{+2.44} S^{-1.636}, et par B3LYP est Mg^{+1.757} Sc^{+2.154} Se^{-1.471} et par conséquent, à partir de ces résultats, on déduit que les liaisons de ces matériaux, ne sont pas purement ioniques [14].

On peut remarquer que les liaisons formant le composé MgSc₂S₄ est plus courte que celles qui forme le composé MgSc₂Se₄.

En outre, les liaisons calculées par GGA sont grandes par rapport à celles calculées par LDA et B3LYP. Cette situation concerne les deux composés MgSc₂S₄ et MgSc₂Se₄

Tableau [III.8]: L'analyse de population de Mulliken pour le matériau MgSc₂S₄ avec les trois approximations LDA, GGA et B3LYP.

	<i>Atome A</i>	<i>Z</i>	<i>Charge total</i>	<i>Charge effective</i>	<i>Atome B</i>	<i>Distance entre A-B(Å)</i>	<i>recouvrement</i>
LDA	Mg	12	10.450	1.55	S	2.448	0.079
					Sc	2.406	0.000
	Sc	21	19.278	1.722	S	2.60	0.068
	S	16	17.249	-1.249	-	-	-
GGA	Mg	12	10.432	1.568	S	2.472	0.078
					Sc	4.449	0.00
	Sc	21	19.258	1.742	S	2.60	0.068
	S	16	17.263	-1.263	-	-	-
B3LYP	Mg	12	10.433	1.567	S	2.448	0.079
					Sc	4.406	0.00
	Sc	21	19.187	1.813	S	2.575	0.067
	S	16	17.298	-1.298	-	-	-

Tableau [III.9] : L'analyse de population de Mulliken pour le matériau $MgSc_2Se_4$ avec les trois approximations LDA, GGA et B3LYP.

	<i>Atome A</i>	<i>Z</i>	<i>Charge total</i>	<i>Charge effective</i>	<i>Atome B</i>	<i>Distance entre A-B(Å)</i>	<i>Recouvrement</i>
LDA	Mg	12	10.443	1.557	Se	2.55	0.065
					Sc	4.609	0.000
	Sc	21	18.90	2.1	Se	2.70	0.011
	Se	34	35.439	-1.439	-	-	-
GGA	Mg	12	10.337	1.663	Se	2.55	0.055
					Sc	4.609	0.000
	Sc	21	18.560	2.44	Se	2.70	0.011
	Se	34	35.636	-1.636	-	-	-
B3LYP	Mg	12	10.425	1.575	Se	2.55	0.066
					Sc	4.609	0.00
	Sc	21	18.846	2.154	Se	2.70	0.015
	Se	34	35.471	-1.471	-	-	-

III.7. Les propriétés élastiques :

Les propriétés élastiques jouent un rôle important en fournissant des informations précieuses sur les contraintes entre les plans atomiques adjacents. Le caractère anisotropie des contraintes et la stabilité structurale sont souvent définies par les constantes élastiques C_{ij} .

Ces constantes sont des grandeurs macroscopiques reliant, dans les solides homogènes, les contraintes aux déformations. Le comportement élastique d'un monocristal cubique se caractérise complètement par trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} .

- Selon les critères de stabilité mécanique, les critères de Born exprimés sont toutes satisfaites (voire les critères de stabilité dans le Chapitre I). La structure cubique des deux matériaux est donc mécaniquement stable.

La constante élastique C_{11} reflète la résistance du cristal à la compression unidirectionnelle suivant les directions principales, i.e. la résistance à la contrainte (compression ou traction) appliqué sur les plans $\{100\}$ suivant les directions $\langle 100 \rangle$. La constante C_{44} représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliqué sur le plan (100) suivant la direction [010]. La constante C_{12} n'a pas de signification physique simple mais son combinaison avec d'autres constantes fournit des informations supplémentaires au sujet du comportement élastique des matériaux cubiques.

Les valeurs de C_{11} , C_{12} , C_{44} et C' , calculées à 0 GPa, utilisant GGA, LDA et B3LYP sont énumérées dans le tableau [III.10]. Les matériaux étudiés sont caractérisés par une grande valeur de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44} , signifiant qu'ils sont plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement. Les valeurs élevées des constantes élastiques C_{11} reflètent la dureté de la liaison covalente Mg-S et Mg-Se qui se trouve suivant les directions principales [100], [010] et [001]. Il peut être remarqué que C_{11} décroît en valeurs lorsque l'on passe de MgSc_2S_4 à MgSc_2Se_4 , les valeurs des constantes élastiques obtenues par les calculs B3LYP sont relativement supérieures à celles obtenues par les calculs GGA et LDA pour les deux matériaux MgSc_2S_4 et MgSc_2Se_4 . Ceci s'explique par le fait que les valeurs des paramètres du réseau et les distances interatomiques calculées par la B3LYP sont relativement supérieures par rapport à celles calculées par GGA et LDA ; les constantes élastiques étant inversement proportionnelles aux paramètres de maille et ainsi les distances entre les atomes.

Les faibles valeurs de C_{44} pour le matériau MgSc_2Se_4 indiquent que ce matériau est moins résistant à un cisaillement dans les plans (100), (010) et (001) que le MgSc_2S_4 .

Tableau [III.10]: Les constantes élasticités C_{ij} des MgSc_2S_4 et MgSc_2Se_4 , calculées en utilisant les trois approximations B3LYP, LDA et GGA.

<i>Composés</i>	<i>Fonctionnelle</i>	<i>C₁₁(GPa)</i>	<i>C₁₂(GPa)</i>	<i>C₄₄(GPa)</i>	<i>C'(GPa)</i>	<i>A_Z</i>
<i>MgSc₂S₄</i>	B3LYP	101.989	56.90	43.212	22.5445	1.9167
	GGA	96.60	59.07	39.19	18.765	2.0884
	LDA	94.007	60.340	37.924	16.8335	2.2528
<i>MgSc₂Se₄</i>	B3LYP	93.69	50.52	38.50	21.585	1.783
	GGA	82.21	48.87	29.98	16.67	1.798
	LDA	79.52	48.63	28.04	15.445	1.815

Le tableau nous montre que les valeurs du coefficient d'anisotropie de Ziner, A_Z , obtenues à 0 GPa pour les deux matériaux $MgSc_2S_4$ et $MgSc_2Se_4$ par les trois approximations LDA, GGA et B3LYP sont différentes de 1 ($A_Z > 1$), indiquant ainsi qu'ils sont élastiquement anisotropes. Ce qui indiquant aussi que les deux composés $MgSc_2S_4$ et $MgSc_2Se_4$ sont plus rigides suivant les directions diagonales $\langle 111 \rangle$. Cette rigidité augmente en allant de $MgSc_2S_4$ vers $MgSc_2Se_4$.

➤ **Les modules d'élasticité :**

La connaissance des constantes élastiques nous permet de calculer les modules de compression **B**, de Young **E** et de cisaillement **G**, 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.

Le Tableau [III.11] regroupe les valeurs calculées des modules d'élasticité pour les composées $MgSc_2S_4$ et $MgSc_2Se_4$ par les trois approximations LDA, GGA et B3LYP.

Tableau [III.11] valeurs calculées des modules d'élasticité (GPa) pour les composées $MgSc_2S_4$ et $MgSc_2Se_4$ par les trois approximations LDA, GGA et B3LYP

<i>Composé</i>	<i>méthodes</i>	<i>B_H</i>	<i>B/G</i>	<i>G_H</i>	<i>E</i>	<i>ν</i>
<i>MgSc₂S₄</i>	B3LYP	71.93	2.16	33.28	86.50	0.30
	GGA	71.59	2.45	29.16	77.02	0.32
	LDA	71.56	2.61	27.38	72.84	0.33
<i>MgSc₂Se₄</i>	B3LYP	64.92	2.12	30.52	79.16	0.29
	GGA	59.99	2.53	23.69	62.81	0.32
	LDA	58.93	2.66	22.08	58.87	0.33

Nos résultats indiquent que $MgSc_2S_4$ et $MgSc_2Se_4$ sont plus résistants à une contrainte de compression hydrostatique qu'au cisaillement ($B > G$). Les modules élastiques isotropes ; B_H , G_H , et E décroissent en valeurs quand on passe de $MgSc_2S_4$ à $MgSc_2Se_4$. Si l'on compare les modules de compressibilité B des deux composés $MgSc_2S_4$ à $MgSc_2Se_4$ calculés à partir des C_{ij} avec ceux, des mêmes matériaux, obtenus à partir des équations d'états $E(V)$, on peut constater un parfait accord entre les valeurs de B dérivées en se basant sur ces les trois différentes méthodes.

Cette correspondance entre les valeurs de **B** calculées à partir des **C_{ij}** et celles calculées à partir des **EOS** donne une idée générale concernant la fiabilité et l'exactitude de nos calculs

Pugh propose le rapport B/G comme un critère de comportement à l'usinage [15]. Un rapport élevé est associé à la ductilité, tandis qu'une faible valeur indique la fragilité du matériau. La valeur critique qui sépare la ductilité de la fragilité est environ 1.75

Les valeurs du rapport B/G pour les deux spinelles sont supérieures à 1.75, donc, ces matériaux sont ductiles (malléable). Le coefficient de Poisson ν , mesure la stabilité du cristal contre le cisaillement, prend formellement des valeurs entre **-1** et **0.5**, qui correspondent, respectivement, à la limite **inférieure** où le matériau ne change pas sa forme et à la limite **supérieure** quand le **volume** ne change pas. Pour des systèmes avec une interaction interatomique, la valeur du ν est habituellement près de **0.25** [16]. Pour les matériaux covalents ν est petit ($\nu = 0.1$), tandis que pour les matériaux métalliques $\nu = 0.33$ [17]. Les valeurs de ν calculées pour les trois approximations sont supérieures à 0.1, ce qui montre que les liaisons chimiques sont **des liaisons ioniques**. Les petites valeurs de ν nous indiquent la stabilité mécanique de ces matériaux.

Les tableaux [III.10], [III.11] nous permettent de tirer quelques conclusions

- ✓ Le module de Young (**E**) calculé de MgSc_2Se_4 est **petit**, c'est à dire qu'il est **plus élastique** par rapport à celui de MgSc_2S_4 .
- ✓ Les valeurs de **E** et **G** de MgSc_2S_4 sont **plus grands** que ceux de MgSc_2Se_4 , donc MgSc_2S_4 est **plus résistant** à la traction et au cisaillement que MgSc_2Se_4 .
- ✓ La valeur de **B** (module de compressibilité) du composé MgSc_2S_4 est **plus grand** que celles d'autres composés. Donc MgSc_2S_4 est **plus compressible**

✚ Vitesses d'ondes élastiques :

Les valeurs calculées pour les vitesses d'ondes élastiques anisotropes pour MgSc_2S_4 , et MgSc_2Se_4 pour les trois approximations LDA, GGA et B3LYP sont données dans le **Tableau (III.12)**. On peut constater, à partir de ce tableau, que les ondes élastiques longitudinales sont plus rapides suivant la direction [111] comparé aux directions [110] et [100], confirmant ainsi qu'effectivement que [111] est la direction la plus rigide. Les ondes transversales se propagent plus rapidement suivant les directions [111] et [100] et elles sont plus lentes suivant [110] pour les deux matériaux.

En outre, il peut être aussi remarqué, que les vitesses d'ondes élastiques décroissent en valeurs de MgSc_2S_4 à MgSc_2Se_4 , i.e. décroissent dans le sens de l'augmentation du paramètre de réseau.

Le Tableau [III.12] : les vitesses d'ondes en (km/s) suivant les directions principales [100], [110] et [111]

	méthode	V_l^{111}	V_l^{100}	V_l^{110}	V_t^{111}	V_t^{100}	V_t^{110}	V_t^{110}
MgSc₂S₄	LDA	6.836	5.997	6.636	3.022	3.809	2.538	3.809
	GGA	6.904	6.098	6.712	3.137	3.884	2.687	3.884
	B3LYP	7.122	6.319	6.930	3.395	4.113	2.971	4.113
MgSc₂Se₄	LDA	4.822	4.381	4.715	2.178	2.602	1.931	2.602
	GGA	4.940	4.381	4.715	2.178	2.602	2.017	2.602
	B3LYP	5.348	4.381	4.715	2.178	2.602	2.304	2.602

Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et température de Debye :

Un des paramètres les plus importants qui détermine les caractéristiques thermiques des Matériaux est la température de Debye θ_D . En tant que règle générale, une valeur élevée de θ_D Implique une conductivité thermique et une température de fusion associées élevées. La Température de Debye θ_D peut être dérivée à partir des vitesses d'ondes acoustiques isotropes Qui sont reliées à son tour aux modules d'élasticité isotropes (Voir le chapitre 1 les relations [I. (10.11.12.13)] Les résultats de nos calculs pour V_l , V_t , V_m sont récapitulés dans le tableau [III.13]. Sur ce dernier nous pouvons constater la décroissance des vitesses de propagation des ondes acoustiques de MgSc₂S₄ à MgSc₂Se₄, La température de Debye θ_D décroît aussi dans L'ordre croissant du paramètre de maille : $\theta_D(\text{MgSc}_2\text{S}_4) > \theta_D(\text{MgSc}_2\text{Se}_4)$. Cette décroissance peut être attribuée à l'abaissement des valeurs B et G dans le même sens.

Le Tableau [III.13] : Densité ρ (en g/cm³), vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne (V_m , V_l et V_t en km/s), et température de Debye (θ_D en K) pour, MgSc₂S₄ et MgSc₂Se₄ Utilisant GGA, LDA et B3LYP.

	méthodes	V_m (km/s)	V_l (km/s)	V_t (km/s)	(g/cm ³)	θ_D (K)
MgSc₂S₄	LDA	3.514	6.430	3.236	2.6136	615.54
	GGA	3.628	6.529	3.350	2.5981	635.51
	B3LYP	3.886	6.747	3.609	2.5543	680.71
MgSc₂Se₄	LDA	2.518	4.644	2.308	4.1431	441.07
	GGA	2.616	4.7473	2.404	4.0968	458.24
	B3LYP	2.956	5.097	2.7402	4.0644	517.80

III.8. Propriétés optiques

Lorsqu'une onde électromagnétique de puissance suffisante sur un matériau, elle induit des transitions électroniques entre les états occupés (au-dessous E_F) et les états inoccupés (au-dessus E_F). Il est clair que l'étude de ces transitions devait fournir une certaine compréhension des propriétés électroniques des matériaux comme la structure de bandes d'énergie.

Les deux matériaux MgSc₂S₄ et MgSc₂Se₄ cristallisent dans le système cubique, il appartient à la classe de symétrie $m\bar{3}m$, ils ont le même groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ numéro 227. Ce sont des

matériaux isotropes, c'est-à-dire que leurs propriétés optiques à savoir la constante diélectrique $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et la perte en énergie $L(\omega)$ ne dépendent pas de la direction de la propagation ou de la polarisation de l'onde électromagnétique qui traverse le matériau.

La fonction diélectrique:

Les figures [III (17.18.19.20)] donnent l'évolution de des parties réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon incident des deux matériaux MgSc_2S_4 et MgSc_2Se_4 dans les trois approximations LDA, GGA et B3LYP dans la gamme d'énergie [0.01-20eV], qui correspond en longueur d'onde à (124 – 0.06 μm). Selon ces illustrations, les fonctions diélectriques presque similaires pour les deux structures.

D'après les figures III (17.18): la partie réelle de la constante diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ calculé la fonctionnelle B3LYP a un comportement non similaire celle de LDA et GGA, puisqu'il y a déplacement des pics vers les hautes énergies dans le cas du fonctionnelle hybride. Ce qui s'explique par la réaction exacte (exchange) HARTEE FOCK du réactionnaire, ce rapport étant significatif dans les fonctions hybrides (PBE=20 %, B3LYP=25 %) et inexistantes pour les fonctionnelles non hybrides (LDA=%0, GGA=%0).

Dans le cas des deux approximations LDA et GGA nous avons noté l'existence d'un seul pic important qui correspond simultanément aux transitions électroniques situé dans la région des basses énergies 3 eV et 2.4 eV pour les matériaux MgSc_2S_4 et MgSc_2Se_4 respectivement. Ce pic est suivi par une diminution qui atteint respectivement 6 eV et 7 eV pour MgSc_2Se_4 et MgSc_2S_4 . Cette situation est aussi observée dans la fonctionnelle hybride B3LYP avec un déplacement des deux pics principales (clairement) vers les hautes énergies [4.8, 6.42eV] et [4.5, 5.9eV] pour les matériaux MgSc_2S_4 et MgSc_2Se_4 respectivement. Il a été suivi d'une diminution qui atteint 9 eV pour le composé MgSc_2S_4 et 8 eV pour le composé MgSc_2Se_4 .

L'indice de réfraction :

Les courbes $\varepsilon_1(\omega)$ montrent l'indice de réfraction n ainsi que le coefficient d'extinction k . On constate que le passage à zéro de $\varepsilon_1(\omega)$ c'est-à-dire, ou, $\varepsilon_1 = 0$ et qui reflète l'absence de la dispersion coïncide parfaitement avec le maximum d'absorption. Ce dernier est située dans les intervalles [7, 20eV] pour MgSc_2S_4 et [6.2, 20eV] pour MgSc_2Se_4 .

Dans ces intervalles la partie réelle de la fonction diélectrique est **négative**. Ce signifie que les deux matériaux ont une réflexion total dans cette zone où il y a un couplage du plasma (les ondes lumineuses) et formation quasi-particule appelé **polariton [18]**

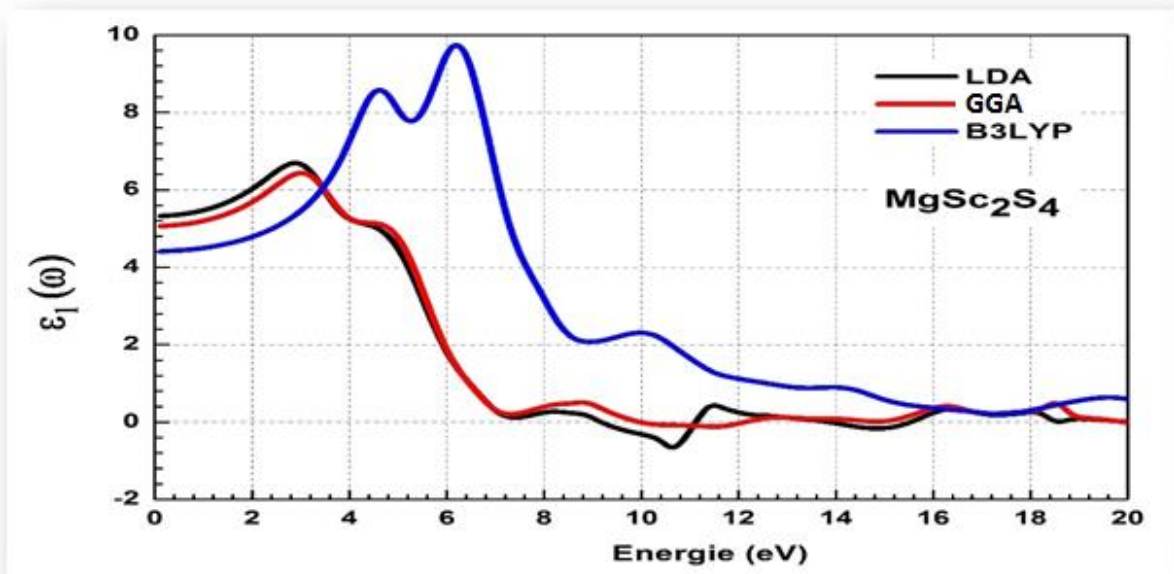
Les figures (III.17) et (III.18) nous renseigne dans l'intervalle de transparence des matériaux MgSc_2S_4 et MgSc_2Se_4 la dispersion est normale entre IR et UV, avec un indice de réfraction dans

la limite statique pour les trois approximations tableau [III.14]. Cette valeur d'indice est déduite de la constante diélectrique via la relation : $n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}$

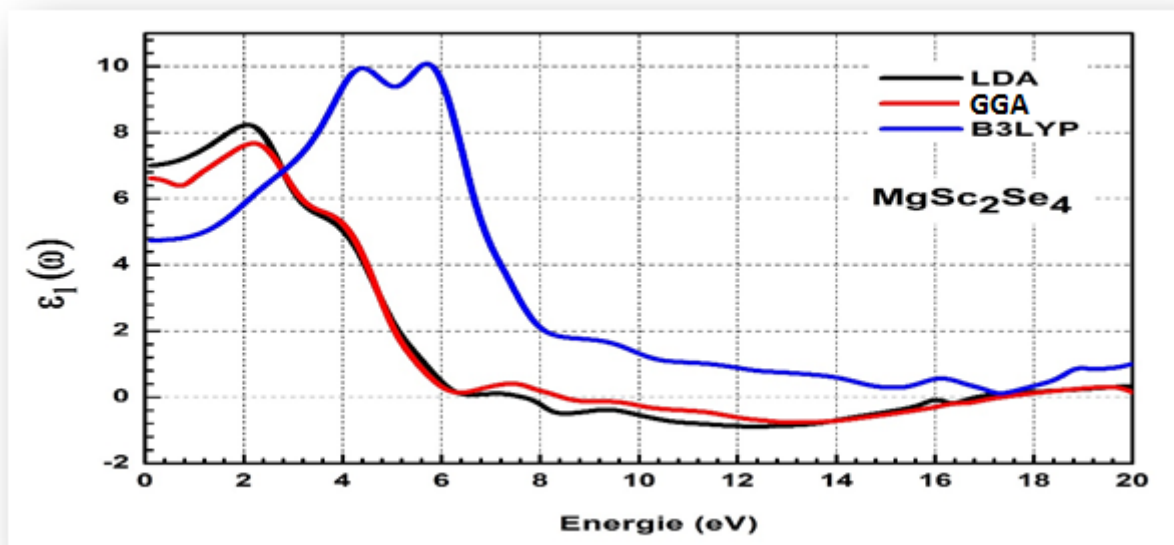
Les valeurs de $\varepsilon_1(0)$, ceci peut être expliqué par le model de Penn [19] donné par l'expression :

$$\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2 \quad (\text{III.1})$$

Où ω_p est la fréquence de résonance des oscillations du plasma. On note que les faibles valeurs du gap correspondent aux grandes valeurs $\varepsilon_1(0)$.



Figure(III.17): Les parties réelle ε_1 de la fonction diélectrique de MgSc_2S_4 dans LDA, GGA, B3LYP.



Figure(III.18): Les parties réelle ε_1 de la fonction diélectrique de MgSc_2Se_4 dans LDA, GGA et B3LYP.

Tableau [III.14]: Le constant diélectrique statique $\epsilon(0)$, et l'indice de réfraction $n(0)$ des composés $MgSc_2S_4$ et $MgSc_2Se_4$ pour les trois approximations LDA, GGA et B3LYP.

<i>composé</i>	<i>Résultats</i>	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$
<i>MgSc₂S₄</i>	LDA	5.4	2.302
	GGA	4.9	2.236
	B3LYP	4.4	2.097
<i>MgSc₂Se₄</i>	LDA	7	2.645
	GGA	6.6	2.56
	B3LYP	4.8	2.190

La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ est liée à l'absorption de la matière. Les pics observés dans $\epsilon_2(\omega)$ correspondent aux transitions électroniques entre la BV et la BC. Il faut noter que les fonctions diélectriques ϵ_1 et ϵ_2 sont étroitement liées au point chaque fluctuation dans la courbe ϵ_1 sera traduite par un pic dans la courbe ϵ_2 .

la partie imaginaire de La fonction diélectrique de $MgSc_2S_4$ et $MgSc_2Se_4$ presque sont similaires dans les deux approximations LDA et GGA. Alors que :

Les premiers points remarquables à 2.3, 2.5 eV et 1.13, 1.33 pour $MgSc_2S_4$ et $MgSc_2Se_4$ par LDA et GGA respectivement. il atteintes des pics majeurs Correspondent aux transitions électroniques des états s (Mg) et p(S) de la BV vers p(S) et d(Sc) de la bande de conduction.

D'autres pics sous forme d'épaulements accentués à 10.8, 13.6 eV et 8,8eV pour $MgSc_2S_4$ et $MgSc_2Se_4$ par LDA et GGA respectivement. Il correspond aux transitions des orbitales s, p(Mg) et s(S) de la BV vers p(s) et d(Sc) de la bande de conduction

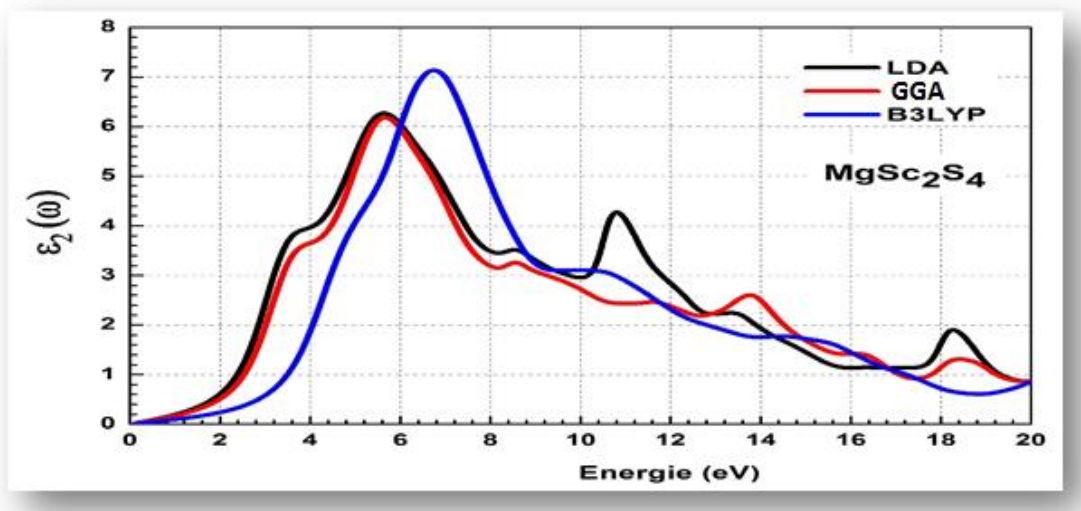
D'autres épaulement situés à environ 18.4eV obtenus par les deux méthodes LDA et GGA pour les deux matériaux respectivement. Ils reflètent les transitions des états 3s du soufre avec une légère contribution des états 2s et 2p du Mg, et les transitions des états 4p du sélénium avec une légère contribution des états 2s et 2p du Mg

Dans le cas de B3LYP :

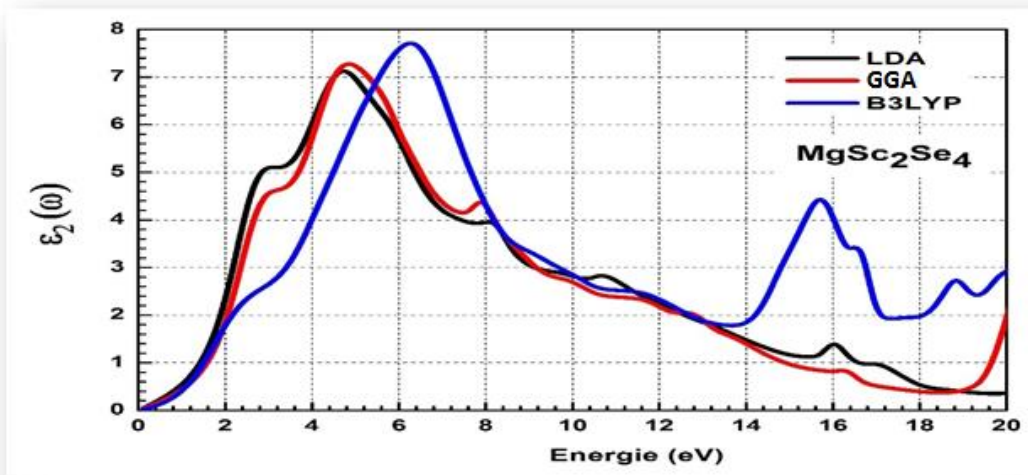
Notre analyse de spectre de l'absorption (la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$).

Les composés MgSc_2S_4 et MgSc_2Se_4 possèdent un domaine de transparence qui débute avant la limite du visible à $0.3 \mu\text{m}$ et qui s'étend jusqu'au mi-IR ($\approx 124 \mu\text{m}$). Ils commencent à être absorbants au-delà de 4 eV , 3.95 eV (l'énergie $(Gv - Gc)$ ($0.3 \mu\text{m}$)) ou il atteint un pic majeur à environ 7 eV , 6.4 eV ($0.17 \mu\text{m}$) d'une largeur de 3 eV et 2.5 eV à mi-hauteur pour MgSc_2S_4 et MgSc_2Se_4 respectivement. Ces pics sont dus essentiellement aux transitions électroniques des états $3d$ de la part de l'atome Scandium (Sc) et les états $3p$ de la part de l'atome Soufre (S) avec une très faible participation des états $3s$ et $2p$ de l'atome de Magnésium (Mg) Pour MgSc_2S_4 , et les états $3d$ de la part de l'atome Scandium (Sc) et les états $4p$ de la part de l'atome sélénium (Se) avec une très faible participation des états $3s$ et $2p$ de l'atome de Magnésium (Mg) Pour MgSc_2Se_4 , D'autres pics sous forme d'épaule situés à environ (11 et 15 eV), et (15.6 et 18.6 eV) pour les deux matériaux MgSc_2S_4 et MgSc_2Se_4 dont le premier reflète les transitions des états $3s$ du soufre avec une légère contribution des états $2s$ et $2p$ du Mg, et les transitions des états $4p$ du sélénium avec une légère contribution des états $2s$ et $2p$ du Mg pour les deux matériaux MgSc_2S_4 et MgSc_2Se_4 respectivement.

Les courbes de la partie imaginaire de la fonction diélectrique montrent que le nombre des points critiques contribuant à $\epsilon_2(\omega)$ augmentent brusquement indiquant le type de gap directe, par contre pour les gaps indirectes le nombre des points de $\epsilon_2(\omega)$ augmente longuement.



Figure(III.19): Les parties imaginaires ϵ_2 de la fonction diélectrique de MgSc_2S_4 dans LDA, GGA et B3LYP.



Figure(III.20): Les parties imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique de $MgSc_2Se_4$ dans LDA, GGA et B3LYP.

Les figures. (III. (21.22) présentent la variation du coefficient de réflexion ou la réflectivité en fonction de la fréquence de la lumière pour les deux matériaux $MgSc_2S_4$ et $MgSc_2Se_4$ dans le cas où l'incidence est normale à la surface du matériau, toute en assurant la continuité des champs électriques et magnétiques de l'onde lamineuse traversant le milieu. Dans le cas de l'approximation B3LYP, ce coefficient exhibe un maximum autour de la fréquence 6.4 eV avec une largeur à mi-hauteur de 4 eV et 6 eV pour $MgSc_2S_4$ et $MgSc_2Se_4$ respectivement. On constate que ce pic coïncide avec les pics majeurs de $\epsilon_2(\omega)$ pour les deux matériaux c'est à dire là où on a un maximum d'absorption. Dans cette situation le matériau absorbe l'énergie lumineuse, dont une partie contribue aux transitions électroniques, et ce qui reste va être réfléchi.

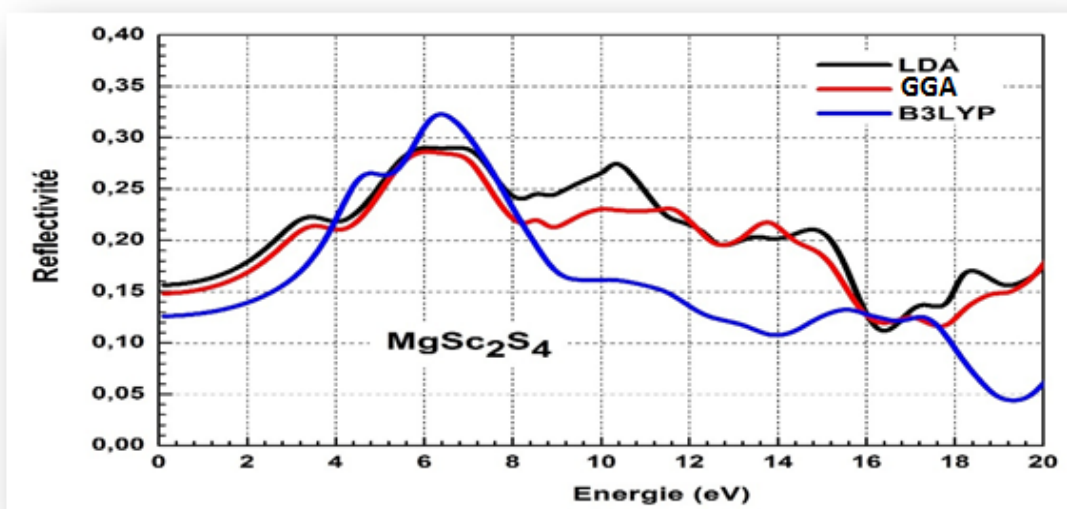


Figure (III.21): Les spectres de la réflectivité $MgSc_2S_4$ par les trois approximations LDA, GGA et B3LYP.

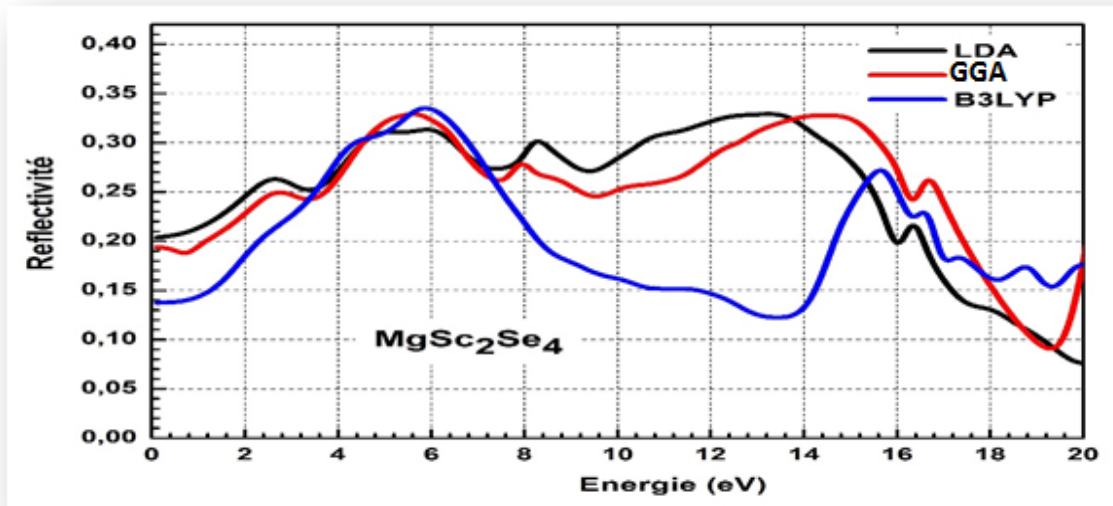


Figure (III.22): Les spectres de la réflectivité $MgSc_2Se_4$ par les trois approximations LDA, GGA et B3LYP.

Au-delà de cette zone qui est centrée autour de 6.4 eV, ce coefficient diminue, le matériau cesse de refléter la lumière toute en gardant un peu de son aspect absorbant. C'est cette partie d'énergie qui va être transformée en chaleur sous l'effet Joule, c'est une énergie perdue, d'où vient le terme anglophone (Loss energy). Les figures (III. 23) et (III. 24) montrent deux pics de cette énergie dans le cas d'approximation B3LYP, situés environ 18 et 24 eV pour $MgSc_2S_4$ et quatre pics en 13.6 eV, 17.2 eV, 22.8 eV et 24.5 eV pour $MgSc_2Se_4$.

Il faut noter que le coefficient de réflexion ou la réflectivité $R(\omega)$ et la perte d'énergie $L(\omega)$ sont étroitement liées au point que chaque fluctuation dans la courbe $R(\omega)$ est traduite par un pic dans la courbe $L(\omega)$.

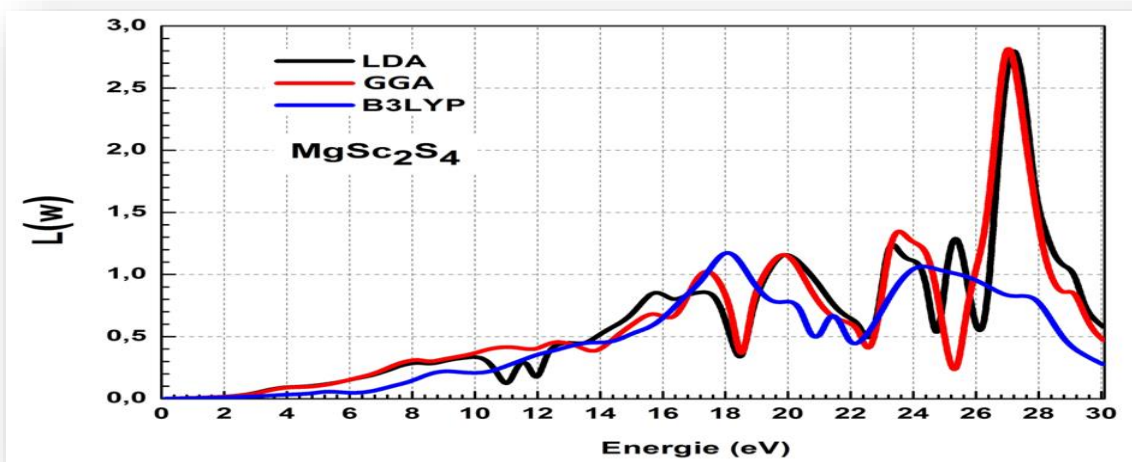


Figure (III.19): La perte d'énergie dans le cas $MgSc_2S_4$ par les trois approximations

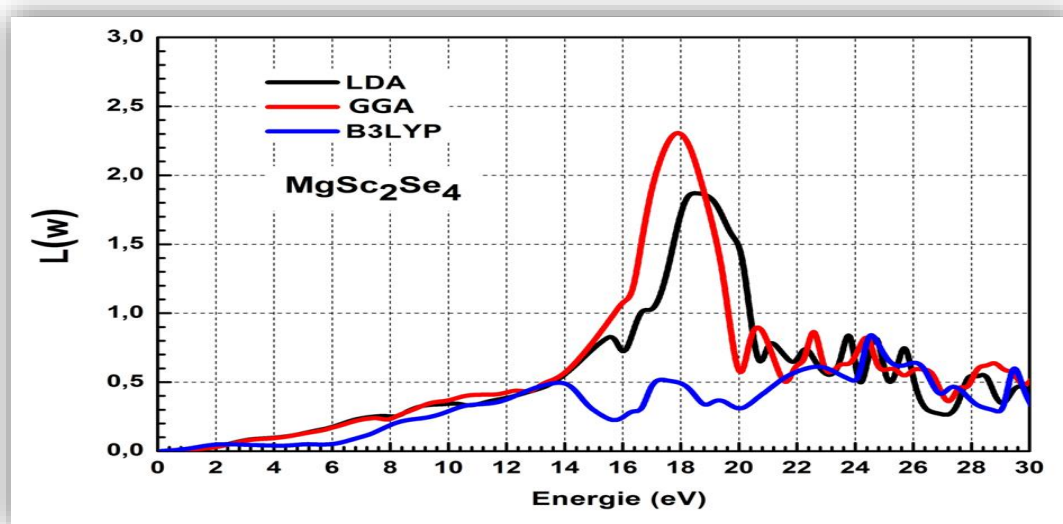


Figure (III.20): La perte d'énergie dans le cas MgSc₂Se₄ par les trois approximations.

References

- [1] Saunders, V. R., Dovesi, R., Roetti, C., Orlando, R., Zicovich-Wilson, C. M
- [2] Crystal09 software www.crystal.unito.it
- [3] Monkhorst, H. J., Pack, J. D.; *Phys. Rev.* 13, 5188, 1976
- [4] Schlegel, H. B.; *J. Comp. Chem.* 3, 214, 1982
- [5] Doll, K., Harrison, N. M., Saunders, V. R.; *Int. J. Quantum Chem.* 82, 1, 2001
- [6] Orlando, R., Saunders, V. R., Dovesi, R.; unpublished
- [7] LoptCG (Shell Procedure for numerical gradient optimisations) written and developed by
- [8] J. Flahaut, M. Guittard, M. Patrie, M. P. Pardo, S. M. Golabi, and L. Domange, *Acta Cryst.*, 19, 14 (1965); J. Flahaut, in "Progress in the Science and Technology of the Rare Earths," Vol. 3, L. Eyring, Editor, Pergamon Press, New York (1968).
- [9] TAIFOURI.CH, DEGDAGUIDJ, Mémoire de Master, "Etude Ab initio des propriétés structurales, électroniques et élastiques des s/c à base de bore BX (X=As, Bi)" UNIVERSITE AMAR TELIDJI – LAGHOAT, 2014
- [10] F. D. Murnaghan, *N. Acad. Sci. U. S. A.* 30, 5390 (1994).
- [11] Wang, C. S.; Pickett, W. E. Density-Functional Theory of Excitation Spectra of Semiconductors: Application to Si. *Phys. Rev. Lett.* 1983, 51, 597–600.
- [12] Chevrier, V. L.; Ong, S. P.; Armiento, R.; Chan, M. K. Y.; Ceder, G. Hybrid density functional calculations of redox potentials and formation energies of transition metal compounds. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2010, 82, 75122.
- [13] F. Birch, *J. Geophys. Res.* B 83 (1978) 1257.
- [14] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnádi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov, L. Hultman. *Phy. Rev. B* 79 (2009) 125122
- [15] S. F. Pugh, *Phil. Mag.* 1954, 45 (367), 823.
- [16] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnádi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov, L. Hultman. *Phy. Rev. B* 79 (2009) 125122.
- [17] J. Haines, J. Leger, G. Bocquillon. *Annu. Rev. Mater. Res.* 31 (2001) 1.
- [18] these de master touil zoulikha université laghoat 2017.
- [19] D. R. Penn, *Phy. Rev.* 1962, 128 (5), 2093.

Conclusion Générale

Conclusion général :

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques Optiques, des matériaux chalcogénures notamment MgSc_2S_4 et MgSc_2Se_4 .

Le présent travail nous a permis en un premier lieu de conduire des calculs ab-initio par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Implémentés dans le code CRYSTAL 09. Les diverses propriétés étudiées ont été calculées dans l'approximation du gradient généralisé pour le traitement du terme d'échange et de la corrélation et la fonctionnelle hybride B3LYP.

Après tests de convergence, les propriétés structurales ont été déterminées dans un processus itératif de minimisation de l'énergie totale par relaxation des structures et optimisation des paramètres de maille et des positions atomiques. Les résultats trouvés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles. Le calcul porte sur l'optimisation des structures cristallines (les paramètres de maille a_0 , module de compressibilité B_0 ainsi que sa dérivé B'_0),

Les constants élastiques calculés confirment la stabilité mécanique des deux matériaux dans la structure cubique à face centre (F-43m N° : 227). Ont montré que les deux matériaux résistent à la compression qu'au cisaillement. Les constants élastiques obtenus à 0 GPa avec les trois approximations LDA, GGA, et B3LYP. Les résultats indiquent que MgSc_2S_4 et MgSc_2Se_4 sont plus résistants à une contrainte décompression hydrostatique qu'au cisaillement ($B > G$). Les modules élastiques isotropes ; B_H , G_H , et E décroissent en valeurs quand on passe de MgSc_2S_4 à MgSc_2Se_4 . Le rapport B/G et le module de Poisson montrent un comportement ductile. L'indice d'anisotropie universel calculé et la dépendance directionnelle des modules de Young et de la compressibilité linéaire des deux matériaux indiquent un comportement élastique anisotrope

Les calculs effectués sur la structure électronique, ont montré que les deux composés spinelles étudiés sont des semi-conducteurs à gap directe (Gv-Gc). Alors que la dispersion de la structure des bandes d'énergies dans les deux composés sont identiques, une meilleure séparation des bandes est constatée dans l'approche de la fonctionnelle hybride B3LYP et GGA

L'emploi de la fonctionnelle hybride B3LYP a considérablement amélioré les valeurs des gaps qui sont en excellent accord avec l'expérience. En se basant sur l'analyse des populations de Mulliken, le caractère covalent et ionique mixte de la liaison Mg-S est mis en évidence. L'analyse des

spectres des densités d'états électroniques (PDOS), nous a permis d'interpréter les spectres de la réponse optique des matériaux étudiés dans une large gamme de fréquences spectrales

Pour étudier le comportement des semi-conducteurs vis-à-vis la lumière, nous avons calculé leurs propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, la réflectivité, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, la perte d'énergie ...)

Et concernant les propriétés électroniques et optiques. L'influence de l'atome chalcogène sur la structure électronique et le spectre énergétique du matériau affecte les autres propriétés. L'électronégativité décroît et la polarisabilité augmente en partant de soufre au sélénium dans la colonne des chalcogènes, c'est la cause de la décroissance du gap énergétique, et par conséquent la transparence du matériau se déplace vers l'infra-rouge. L'indice de réfraction est inversement proportionnel au gap, ce qui traduit la bonne activité optique non linéaire de ces matériaux en vers GSH.

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

المخلص :

الهدف من قيامنا بهذا العمل هو البحث عن البنية البلورية المثلى و حساب الخصائص الالكترونية، الميكانيكية المرونية و الضوئية للمركبين $MgSc_2S_4$ و $MgSc_2Se_4$ باستعمال النظرية الدالية للكثافة المدرجة في برنامج CRYSTAL09 مع التقريبات LDA و GGA و B3LYP

النتائج المتحصل عليها على توافق كبير مع النتائج التجريبية للخصائص البنيوية. تبين هذه الدراسة ان المركبات المدروسة اكثر مقاومة للضغط كما تجدر الاشارة الى انها اشباه موصلات ذات فجوة طاقة مباشرة. من خلال دراستنا لطبيعة الروابط باستعمال تحليل (population de Millikan) أثبتنا أنها ذات طبيعة مختلطة ما بين التساهمية و الايونية .

الكلمات المفتاحية : , DFT , CRYSTAL09 , اشباه موصلات, .

Abstract:

The aim of this work is the optimization of the crystal parameters and the calculation of electronic structures, elastic and optical properties of $MgSc_2S_4$ and $MgSc_2Se_4$ using the Density Functional Theory methods (DFT) applicable in a program CRYSTAL09

We have used three approximations LDA, GGA and B3LYP. The obtained results are in good compatibility with the experimental structural characteristics. Investigation shows that the compounds studied more resistant to pressure, it should also be noted as compounds reveal a semiconducting behavior with direct gaps. Furthermore the population analysis shows that bonds in our compound have mixed ionic-covalent character.

Key words: DFT, CRYSTAL, semiconductor.

Résumé:

Le but de ce travail est l'optimisation des paramètres cristallins et le calcul des structures électroniques, propriétés élastiques et optiques des deux matériaux $MgSc_2S_4$ et $MgSc_2Se_4$ par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT "Density Functional Theory" implémentées dans la code CRYSTAL09 avec les trois approximations LDA, GGA et B3LYP. Les résultats obtenus sont en bonne compatibilité avec les résultats expérimentaux. L'investigation structurelle montre que les composés étudiés sont résistants à la pression, de plus on a constaté qu'ils sont des semi-conducteurs à gaps direct. L'analyse des populations de Mulliken dévoile la nature mixte (covalent-ionique) des liaisons.

Mots clés : code CRYSTAL09, DFT, semi-conducteurs