

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

كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

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

Présenté par :

KHEIRA Messika

THEME

**Etude Ab-initio des propriétés physiques
des composés ternaires $A\text{Sc}_2\text{S}_4$ (A=Cd, Zn)**

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr.BENTRIA Bachir	Professeur	Président
Mr. MAABED Said	Maître –assistant A	Examineur
Mr.ARAR Rabie	Maître –assistant A	Examineur
Mr. HALIT Mohamed	Maître de Conférences A	Rapporteur

Année Universitaire 2017- 2018

Dédicace

À *Tous...*

Kheira

Remerciements

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

J'aimerais tout d'abord exprimer mes remerciements les plus vifs à mon encadreur de mémoire Monsieur HALIT Mohamed, Maître de Conférences-A à l'Université de Laghouat. Je lui exprime particulièrement toute ma reconnaissance pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, de ses qualités humaines et de sa constante disponibilité.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur BACHIR BEN TRIAA, professeur à l'Université de Laghouat, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire, et Monsieur RABIE ARAR Maître assistance -A à l'université de Laghouat, et MABAD SAID Maître assistant -A pour avoir bien voulu considérer et examiner ce travail.

J'adresse mes vives reconnaissances à tous les membres du laboratoire de Physique des matériaux de l'université de Laghouat,.

Mes plus sincères remerciements vont également à mes enseignants du Département DES SCIENCES DE LA MATIERE qui ont fortement enrichit ma formation. Sans oublier mes amis de la section 2^{ème} année Master physique des matériaux,

Enfin, je remercie ceux qui ont contribues de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Table des Matières

Liste des abréviations.....	i
Liste des figures.....	ii
Liste des Tableaux.....	iii
Introduction générale.....	01
<u>Chapitre I :Généralité sur la structure spinelle</u>	
I.1. Introduction.....	03
I.2. les matériaux chalcogénures.....	04
I.2.1 Structure spinelle	04
I.2.1.1 Spinelle ‘normal’	05
I.2.1.2 Spinelle ‘inversion’	05
I.2.2 structure de type NiAs.....	06
I.3. Application des matériaux chalcogénures.....	07
I.4. Propriétés structurales	07
I.5. Propriétés électroniques	08
I.5.1. Structure de bande.....	08
I.5.2. Gap direct – Gap indirect.....	08
I.6. Les propriétés élastiques.....	09
I.6.1. Tenseurs des constantes élastiques.....	09
I.6.1.1 Le tenseur des contraintes.....	09
I.6.1.2. Le tenseur de déformation.....	10
I.6.2. Elasticité et loi de Hooke des solides isotropes.....	10
I.2.3 .Elasticité des cristaux à symétrie cubique.....	12
I.2.4. Conditions de stabilité mécanique.....	13
I.2.5. Les grandeurs élastiques des solides.....	13
I.2.5.1. Le module de compressibilité.....	14
I.2.5.2 .Le module de cisaillement.....	15
I.2.5.3 .Le coefficient de Poisson.....	15
I.2.5.4. Le module de Young.....	15
I.2.6. Température de Debye et les vitesses d’ondes élastiques.....	16
I.2.7. Anisotropie du comportement élastique.....	16
I.7. Conclusion.....	17
<u>Chapitre II : LA METHODE AB-INITIO (DFT)</u>	
II.1. Introduction.....	18
II.2. L’équation de Schrödinger.....	18
II.3. L’approximation de Born-Oppenheimer.....	19
II.4. Les approximations Hartree et Hartree-Fock.....	20
II.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	21
I.5.1. Théorie de Hohenberg-Kohn-Sham.....	21
II.6. Les équations de Kohn-Sham.....	21
II.7 Fonctionnelle d’échange et de corrélation.....	22
II.7.1 L’Approximation de la densité locale (LDA).....	22
II.7.2 L’Approximation du gradient généralisé (GGA).....	23
II.7.3 Fonctionnelle hybride	23
II.8. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	23
II.9. Les fonctions de base.....	25
II.10.1. Fonctions de Slater.....	25
II.10.2. Fonctions gaussiennes.....	25

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1.Introduction.....	27
III.2.Le code CRYSTAL.....	27
III.3. Les paramètres d'entrée.....	28
III.4.Démarche de calcul	29
III.5.Choix des fonctions de base	30
III. 6.Propriétés structurales des composés $CdSc_2S_4$ et $ZnSc_2S_4$	31
III.6.1.convergence de l'énergie et NK-point.....	31
III.6.2.Optimisation de la géométrie.....	32
III.6.3. Equations d'état.....	33
III.7. Les propriétés électroniques des composés $CdSc_2S_4$ et $ZnSc_2S_4$	35
III.7.1 .Echantillonnage de la zone de Brillouin	35
III.7.2. Structure de bandes et la d'entité d'états électronique	36
III.7.3-Analyse de population de Mulliken.....	39
III.8. Les propriétés élastiques.....	41
III.8.1.Les constantes élastiques.....	42
III.8.2.Stabilité mécanique.....	43
III.8.3.Les modules d'élasticité.....	43
III.8.4.Anisotropie des matériaux $CdSc_2S_4$ et $ZnSc_2S_4$	44
III.8.5.Vitesses d'ondes élastiques.....	45
III.8.6.Température de Debye.....	45
III.9.Conclusion.....	46
Conclusion Générale.....	47

LISTE DES ABREVIATIONS

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

Liste des Figures

Chapitre I		
Figure I.1	Structure cristalline d'un spinelle AB_2C_4 . Les cations divalents se situent au centre des tétraèdres (bleus) et les cations trivalents se situent au centre des octaèdres (verts). La charpente anionique forme un réseau cubique face centré (rouges).	03
Figure I.2	Portion du tableau périodique montrant les deux familles de semi-conducteur chalcogénures.	04
Figure I.3	Maille primitive du composé $MgAl_2O_4$ avec les deux sites	05
Figure I.4	structure de type NiAs	05
Figure I.5	Structure cristalline du spinelle $MgAl_2O_4$ et Projection de la structure de $MgAl_2O_4$ suivant $[111]$.	07
Figure I.6	Structure de bande d'énergie du : A -gap indirect et B -gap direct.	09
Chapitre II		
Figure II.1	Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham	24
Chapitre III		
Figure III.1	Les différentes étapes de calcul en utilisant le code CRYSTAL09.	30
Figure III.2	La structure cristalline des composés $CdSc_2S_4$ et $ZnSc_2S_4$	31
Figure III.3	Variation de l'énergie en fonction du volume de composé $CdSc_2S_4$	34
Figure III.4	Variation de l'énergie en fonction du volume de composé $ZnSc_2S_4$	34
Figure III.5	Première zone de Brillouin d'un réseau cfc selon les points de haute symétrie indiquée.	36
Figure III.6	Structure des bandes d'énergie du $CdSc_2S_4$ et $ZnSc_2S_4$ calculée par GGA.	36
Figure III.7	Densité d'états électronique du $CdSc_2Se_4$ et $ZnSc_2S_4$ calculée par GGA.	38

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I		
Tableau I.1	Relation de passage de la notation tensorielle (ij,kl) vers la notation matricielle (I,J)	11
Tableau I.2	Le nombre des constantes élastiques indépendant pour différente structure cristalline.	12
Chapitre III		
Tableau III.1	Les paramètres d'entrée pour les composés CdSc ₂ S ₄ et ZnSc ₂ S ₄ .	29
Tableau III.2	Les valeurs de convergence des composés CdSc ₂ S ₄ et ZnSc ₂ S ₄ .	31
Tableau III.3	Les Valeurs des paramètres optimisées des composés CdSc ₂ S ₄ et ZnSc ₂ S ₄	33
Tableau III.4	Paramètres structuraux à l'équilibre pour les composés CdSc ₂ S ₄ et ZnSc ₂ S ₄	35
Tableau III.5	Les Valeurs du gap pour les composés CdSc ₂ S ₄ et ZnSc ₂ S ₄ avec les approximations LDA, GGA et B3LYP.	39
Tableau III.6	Résultats de l'analyse de population de Mulliken	41
Tableau III.7	Valeurs des C _{ij} (GPa) du CdSc ₂ S ₄ et ZnSc ₂ S ₄ avec les approximations LDA, GGA et B3LYP.	42
Tableau III.8	Les facteurs d'anisotropie (A), le module de Young (E), le module de cisaillement (G) et coefficient de Poisson (η) pour CdSc ₂ S ₄ et ZnSc ₂ S ₄ calculé par LDA, GGA et B3LYP	44
Tableau III.9	Les vitesses d'ondes suivant les directions principales [100], [110] et [111]	45
Tableau III.10	Densité ρ (en g/cm ³), vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne ($v_m; v_t; v_l$ en m/s), et température de Debye (θ_D en K)	46

I

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines.

Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, élastiques, mécaniques, ...

Les spinelles sont une grande classe de composés solides, qui sont généralement décrits par AB_2C_4 formule chimique où A et B sont soit cations divalents et trivalents ou tétravalents et divalents, respectivement. Et C est habituellement l'oxygène ou un chalcogène[1].

Le composé AB_2C_4 révèlent une grande variété de propriétés physiques selon la composition individuelle, ce qui en fait des matériaux candidats pour de nombreuses applications en optoélectronique, géophysique, magnétisme, catalyse et environnement[1].

Les calculs de structures électroniques effectués par les physiciens du solide ont d'abord constitué un outil très efficace de compréhension des relations existantes entre structures cristallographiques et propriétés physico-chimiques [2].

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

Nous avons utilisé le code CRYSTAL09 pour les calculs des propriétés physiques des matériaux. Ce programme permet de calculer l'énergie de l'état électronique fondamental, le gradient de l'énergie, la fonction d'onde électronique et la structure électronique des systèmes périodiques par les approches Hartre-Fock ou DFT avec la possibilité d'utiliser diverses fonctionnelles.

L'objectif de cette étude est la contribution à la détermination des propriétés structurales (paramètres du réseau, module de compressibilité), électroniques (structure de bande, densité d'états DOS, analyse de population de Mulliken), élastiques (les constantes élastiques...) des composés $CdSc_2S_4$ et $ZnSc_2S_4$ qu'ont des structures cubiques.

Le travail de recherche est organisé en trois grands axes:

Le premier chapitre est composé de deux parties. La première partie donne quelques généralités sur les propriétés physiques des composés $A\text{Sc}_2\text{S}_4$ ($A=\text{Cd}, \text{Zn}$) et la deuxième partie est consacrée aux propriétés élastiques de ces matériaux

Dans le deuxième chapitre, nous représentons la théorie sur laquelle sont basés les calculs de propriétés structurales, électroniques, élastiques à savoir la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

Le troisième chapitre est consacré la discussion des résultats obtenus par nos calculs. En premier lieu, nous présentons la structure cubique cristalline du matériau étudié et les détails de calcul.

Ensuite, nous présentons nos résultats et leurs interprétations relatives aux propriétés structurales, électroniques, élastiques des composés CdSc_2S_4 et ZnSc_2S_4 et nous comparons nos résultats avec ceux d'autres travaux expérimentaux et théoriques présents dans la littérature.

References

- [1].S. Jiang, T. Lu, Y. Long, J. Chen, Ab initio many-body study of the electronic and optical properties of MgAl₂O₄ spinel, Journal of Applied Physics 111 (2012) 043516.
- [2]. A.ROUABHIA. Thèse de Magister. Université d'Oran-Mohamed Boudiaf (2010)

C *hapitre I*

**GENERALITE SUR
LA STRUCTURE SPINELLE**

CHAPITRE I: Généralité sur la structure spinelle

I.1. Introduction

Les spinelles sont une grande classe de composés solides, qui sont généralement décrits par la formule chimique AB_2C_4 où A et B sont soit cations divalents et trivalents ou tétravalents et divalents, respectivement. La lettre C signifie habituellement l'oxygène ou un chalcogène en général (*figure (I.1)*). Les composés AB_2C_4 révèlent une grande variété de propriétés physiques selon la composition individuelle. Ce sont des matériaux qui sont candidats pour nombreuses applications en optoélectronique, géophysique, magnétisme, catalyse et environnement[1].

Une cinquantaine de sulfures ternaires de type $II-Ln_2-S_4$ ont été explorés, où $II = (Zn, Cd, Mg \text{ et } Ca)$ et $Ln = (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Y \text{ et } Lu)$. La structure de ces composés, s'ils ont été formés, a été étudiée avec des techniques de diffraction des rayons X en utilisant principalement les matériaux synthétisés sous forme de poudre. Les monocristaux ont ensuite été cultivés à partir des poudres pour plusieurs composés, y compris $ZnSc_2S_4$ et $CdSc_2S_4$ qui ont respectivement, des bandes interdites de 2,1 et 2,3 eV, à température ambiante[2].

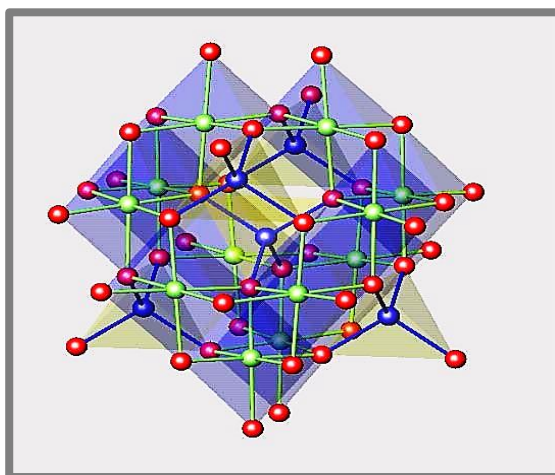


Figure (I.1): Structure cristalline d'un spinelle AB_2C_4 . Les cations divalents se situent au centre des tétraèdres (bleus) et les cations trivalents se situent au centre des octaèdres (verts). La charpente anionique forme un réseau cubique face centré (rouges).

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. Il est aussi produit lors de la dissociation des chalcogénures d'hydrogène ($H_2 X$) [3].

Un chalcogénure est donc généralement un composé chimique contenant au moins un élément chalcogène : oxygène, soufre, sélénium, Tellurium ou polonium.

La *figure (I.2)* montre une portion du tableau périodique montrant les deux familles de semi-conducteur chalcogénures.

1	H	Oxygen group VIA																He	
2	Li	Be	Sulphur																
3	Na	Mg	S																
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Jun	Juu	Luh	P						
s			d										p						
f			F																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

Figure (I.2): Portion du tableau périodique montrant les deux familles de semi-conducteur chalcogénures.

Les composés du type AB_2C_4 dans lesquels A et B sont des ions de métaux de transition et C est un chalcogène adoptent, généralement, soit la structure de NiAs défectueuse ou spinelle.

I.2.1 Structure spinelle

Dans le réseau d'anions cubiques serrés du réseau spinelle. Les ions métalliques occupent à la fois des interstices octaédriques et tétraédriques. La *figure (I.1)* montre une structure de type spinelle. Il existe deux types de structure spinelle :

I.2.1.1 Spinelles 'normal'

La structure spinelle dite normale correspond à un réseau dont les sites tétraédriques sont occupés par un seul type de cation A, et dont les sites octaédriques ne sont occupés que par des cations de type B. La structure spinelle $A\text{Sc}_2\text{S}_4$ ($A=\text{Cd}/\text{Zn}$), cristallise avec les anions dans un cubique à faces centrées (cF_c) (groupe d'espace, Fd3m). Cette configuration est due au rayon relativement élevé des ions de l'atome C(C=S) par rapport à celui des cations entrant dans la composition du spinelle. Dans les structures spinelles "normales", il est possible que les cations se distribuent sur les deux sites cristallographiques disponibles[4].

I.2.1.2 Spinelles 'inversion'

L'inversion d'un spinelle est influencée par le rayon des ions entrant dans la composition, par leur configuration électronique. Certains ions ont une préférence marquée pour la coordinence comme Zn^{2+} ou Cd^{2+} car leurs électrons 4s, 4p et 5s, 5p respectivement peuvent former des liaisons covalentes avec les électrons 3p de S constituant ainsi une hybridation de type sp^3 .

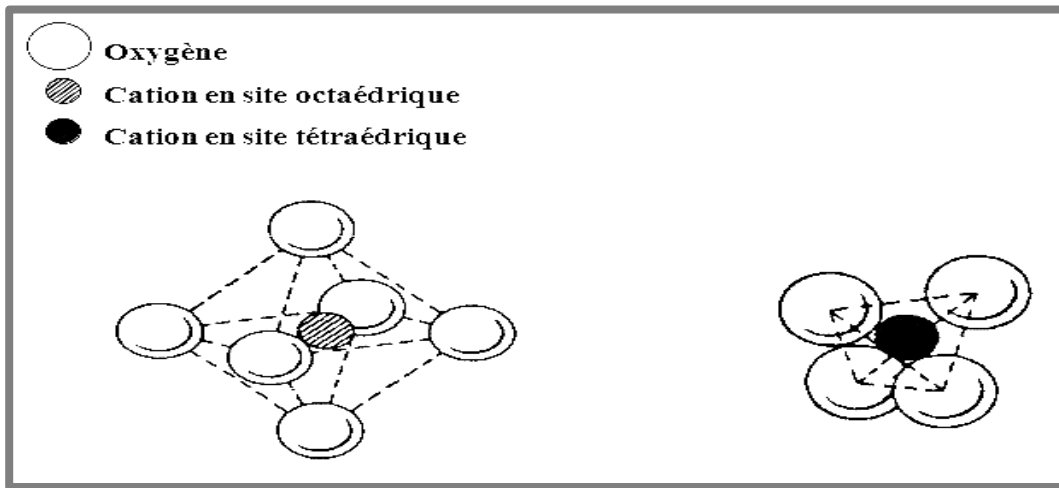
Peu de spinelles peuvent également présenter ce type "Inversion", comme observé expérimentalement par Gastaldi et al où une fraction d'ions A dans les sites d'échange 8a avec le B en 16d.

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



λ représente le taux d'inversion qui correspond à la fraction de cations divalents occupant des sites octaédriques.

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 [4].



Site interstitiel octaédrique

Site interstitiel tétraédrique

Figure (I.3): Maille primitive du composé $MgAl_2O_4$ avec les deux sites.

I.2.2 Structure de type NiAs

Cependant, dans le réseau presque hexagonal serré des structures de type NiAs, les ions métalliques n'occupent que des interstices octaédriques. Pour $C = O$, seule la structure spinelle est adoptée. La *figure (I.4)* montre la structure de type NiAs.

La formation du spinelle nécessite un type d'ion, par exemple Cu (II) $3d^9$, qui est stabilisé sur les sites tétraédriques, et un second ion, par exemple Ti (III) ($3d^1$), qui est stabilisé sur les sites octaédriques. Cependant, lorsque les deux ions métalliques sont stabilisés sur les octaèdres sites, la structure de type NiAs peut se former. En outre, l'augmentation de la polarisabilité anionique dans la séquence $S < Se < Te$ augmente la stabilisation du site octaédrique, ce qui favorise à son tour la structure de type NiAs sur le spinelle. Dans les spinelles un tiers des ions sont dans les sites tétraédriques et les deux tiers sont sur des sites octaédriques, tandis que dans les structures de type NiAs, tous les cations sont des sites octaédrique.

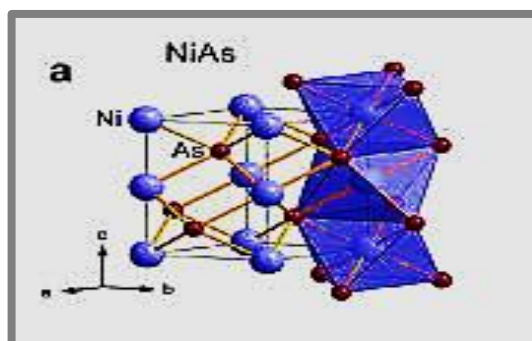


Figure (I.4): structure de type NiAs.

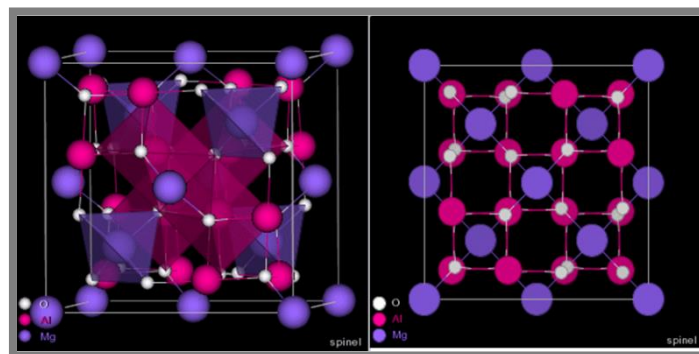
I.3. Application des matériaux chalcogénures

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) [5].

I.4. Propriétés structurales

La structure spinelle est nommée d'après la classe de spinelle minérale connu sous le nom MgAl_2O_4 . Plus généralement, la structure spinelle se réfère à la famille des matériaux avec la formule chimique AB_2C_4 , où A et B sont soit divalents (A $\frac{1}{4}$ Mg, Zn, Cd.) et trivalents (B $\frac{1}{4}$ Al, Ga, In.) ou tétravalents (A $\frac{1}{4}$ Si, Ge, Sn.) et les cations divalents (B $\frac{1}{4}$ Mg, Zn, Cd.) [4]. C signifie habituellement l'oxygène ou un chalcogène. Dans la structure spinelle AB_2C_4 , les anions C^{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 unitaire est une maille rhomboédrique. 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 par des cations métalliques. Une description simple de la structure consiste à diviser en 8 cubes, appelés octants d'arête $a/2$ [6]. Le cube primitif est d'arête a . La **figure(I.5)** montre les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents et les deux sites tétraédrique et Octaédrique

La plupart de ces composés cristallisent dans la symétrie cubique, avec le groupe d'espace 227 (Fd3m). Les matériaux ZnSc_2S_4 et CdSc_2S_4 appartiennent à la famille des spinelles[5].



Figure(I.5) : Structure cristalline du spinelle MgAl_2O_4 et Projection de la structure de MgAl_2O_4 suivant [111].

I.5. Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états[6].

I.5.1. Structure de bande

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

Les semi-conducteurs désignent les matériaux capables de relayer du courant électrique en ayant des propriétés physiques à mi-chemin entre le métal et l'isolant. La conductivité électrique est intermédiaire entre celle des conducteurs ($\sim 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et des isolants ($\sim 10^{-22}$ à $\sim 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Cette conductivité varie sous l'effet de la température, l'éclairement et la présence d'impuretés (dopage, défauts du réseau). Les matériaux solides peuvent être classés en trois groupes que sont les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs[7].

I.5.2. Gap direct – Gap indirect

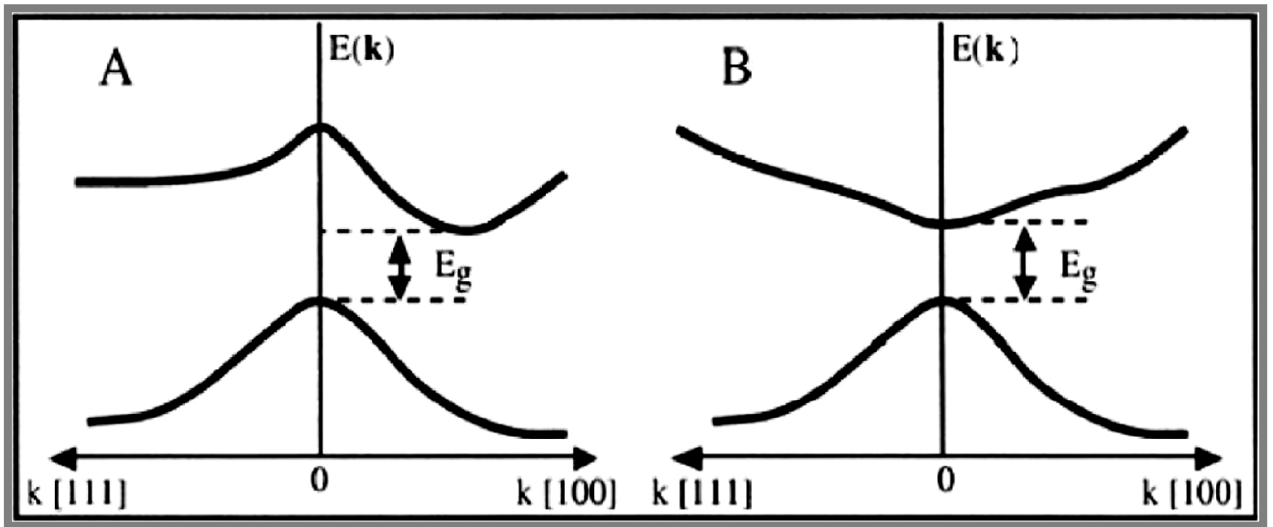
Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence.

Les structures de bande représentées dans la *figure(I.6)* font apparaître deux cas fondamentaux de semi-conducteurs:

Les semi-conducteurs à gap indirect: dont lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des k.

Les semi-conducteurs à gap direct: pour lesquels ces extrema sont situés au même point de l'espace des k (au centre de la zone de Brillouin, en $k=0$).

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[8]



Figure(I.6): Structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct.

I.6. Les propriétés élastiques

L'élasticité traite la relation entre déformations et contraintes d'un solide sous l'influence des forces externes. Elle est liée à plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide, telles que l'équation d'état (EOS), la chaleur spécifique, la dilatation thermique, la température de Debye et le point de fusion etc... [9].

I.6.1. Tenseurs des constants élastiques

I.6.1.1 Le tenseur des contraintes

La contrainte est par définition, la force qui s'exerce sur l'unité de surface du solide. Le tenseur des contraintes noté σ_{ij} est également représenté par une matrice de 9 Composantes comme suit[10] :

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (I.1)$$

Dans la notation de σ_{ij} , l'indice i indique la direction de la force et l'indice j réfère à la normale appliquée dans la direction x sur une surface unitaire d'un plan dont la normal est y .

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} et

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 O_x, O_y ou O_z . 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.

1.6.1.2. Le tenseur de déformation

La déformation est la modification du volume, ou la forme d'un solide sous l'action des forces extérieures sans que sa masse change. Les déformations sont mesurées à partir d'une position donnée initiale (position de repos), dans laquelle aucune force n'est appliquée à l'objet [11]. La déformation est un tenseur de second ordre symétrique $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ et on l'écrit généralement sous la forme matricielle :

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{XX} & \varepsilon_{XY} & \varepsilon_{XZ} \\ \varepsilon_{YX} & \varepsilon_{YY} & \varepsilon_{YZ} \\ \varepsilon_{ZX} & \varepsilon_{ZY} & \varepsilon_{ZZ} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (1.2)$$

Les éléments du tenseur des déformations ε_{ij} sont définis d'une façon générale par la relation suivante[10]:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_i}{\partial X_j} + \frac{\partial U_j}{\partial X_i} \right) \quad (1.3)$$

Les composantes diagonales du ε_{ij} représentent les allongements (ou les compressions), et expriment un changement de longueur dans les directions x, y ou z alors que les autres composantes sont les déformations de cisaillement ε_{ij} qui sont définies comme étant les variations d'angles entre les axes O_x, O_y et O_z . Les composantes de la déformation sont des rapports de longueurs et par conséquent ils n'ont donc pas de dimension..

1.6.2. Elasticité et loi de Hooke des solides isotropes

Les propriétés élastiques d'un matériau sont décrites par une relation constitutive liant les déformations et les contraintes. Une approximation très largement utilisée est celle de la réponse

linéaire introduite par Hooke[12] valable dans la limite des faibles déformations pour les matériaux isotropes .

En théorie de l'élasticité linéaire, il existe une relation linéaire entre σ et ε donnée par la loi de Hooke généralisée[13] :

$$\sigma_{ij} = C_{ij.kl} \varepsilon_{kl} \quad (I.4)$$

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

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

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (I.5)$$

S_{ijkl} : matrice l'inverse de matrice C_{ijkl}

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

Les symétries de σ et ε ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ et $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$), font en sorte que $C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk} = C_{jilk}$ (ainsi $S_{ijkl} = S_{jikl} = S_{ijlk} = S_{jilk}$), ce qui permet de réduire le nombre de composantes indépendantes de C_{ijkl} à 36 (matrice de 6×6 composantes).

Pour simplifier l'écriture matricielle des composantes des rigidités, Voigt[14] a proposé de remplacer les paires ij par I et kl par J , dont les deux indices I et J varient entre 1 et 6.

Le **tableau I.1** montre le passage de la notation tensorielle vers la notation matricielle

Tableau I.1: relation de passage de la notation tensorielle (ij,kl) vers la notation matricielle (I,J) [14].

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

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

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

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

Le nombre des constantes élastique C_{IJ} (ou S_{IJ}) indépendantes nécessaires à la description du comportement élastique d'un solide cristallin dépend de sa symétrie. Le **tableau I.2** donne les sept systèmes cristallins et le nombre de constantes d'élasticité indépendantes, nécessaires à la description de leur comportement élastique.

Tableau I.2: *Le nombre des constantes élastiques indépendant pour différente structure cristalline.*

Systèmes cristallins	Côtés de la maille	Angles	C_{IJ}
Triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90$	21
Monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90 \neq \gamma$	13
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	9
Rhomboédrique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90$	7-6
Tétragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	7-6
Hexagonale	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90 ; \gamma = 120$	5
Cubique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	3

I.2.3 .Elasticité des cristaux à symétrie cubique

Les matériaux possédant une symétrie cubique sont caractérisés par trois constantes élastiques indépendantes, $C_{11} = C_{12} = C_{44}$, avec $C_{11} = C_{22} = C_{33}$, $C_{12} = C_{23} = C_{31}$, $C_{44} = C_{55} = C_{66}$, et les autres constantes sont nulles.

Le tenseur des constantes élastiques s'écrit sous la forme suivante [15]:

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (I.8)$$

$$S_{ij} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{pmatrix} \quad (I.9)$$

Les C_{IJ} et S_{IJ} sont reliés entre eux par les relations suivantes [11]:

$$S_{11} = (C_{11} + C_{12}) / [(C_{11} - C_{12}) - (C_{11} + 2C_{12})]$$

$$S_{12} = (-C_{11}) / [(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})] = [-C_{12} / (C_{11} + C_{12})] S_{11}$$

$$S_{44} = 1 / C_{44} \quad (I.10)$$

$$C_{11} = (s_{11} + s_{12}) / [(s_{11} - s_{12}) - (s_{11} + 2s_{12})]$$

$$C_{12} = (-s_{11}) / [(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12})] = [-s_{12} / (s_{11} + s_{12})] C_{11}$$

$$C_{44} = 1 / s_{44} \quad (I.11)$$

I.2.4. Conditions de stabilité mécanique

Les conditions de stabilité mécaniques sont obtenues en imposant que les valeurs propres de la matrice (I.66) soient positives [15-17]. Pour un cristal à symétrie cubique, les conditions de stabilité mécaniques sont :

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

et le module de compression B doit satisfaire le critère :

$$C_{12} < B < C_{11}$$

I.2.5. Les grandeurs élastiques des solides

Pour obtenir les modules d'élasticité des solides polycristallins, on utilise deux approches définies par Voigt en 1928[14] et Reuss en 1929[16]. Le modèle de Voigt correspond à faire une moyenne sur la relation de Hooke (C_{IJ}) sur toutes les orientations possibles des grains. Il repose sur l'hypothèse que la déformation est uniforme dans chaque grain. Le modèle de Reuss

correspond à faire une moyenne sur la relation inverse (S_{IJ}). Il repose sur l'hypothèse que la contrainte est uniforme dans chaque grain.

Pour ces deux approches, on présente quelques modules qui caractérisent la réponse élastiques d'un matériau.

1.2.5.1. Le module de compressibilité

Le module de compressibilité B nous permet de quantifier la réponse d'un solide à un changement de volume sous pression hydrostatique.

Par définition le module de compressibilité s'exprime sous la forme suivante :

$$B = -V_0 \frac{\delta P}{\delta V} /_{V=V_0} \quad (\text{I.13})$$

Où P est la pression et V le volume. Pour une température constante T , ce module est appelé module de rigidité isotherme ou encore module de volume [18].

Le module de compressibilité B se simplifie selon la symétrie du cristal. Pour les systèmes cubiques, il s'exprime par :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{I.14})$$

Dans l'approche définie par Voigt pour un système à symétrie cubique :

$$B_v = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{I.15})$$

Dans l'approche de Reuss :

$$B_R = \frac{1}{3s_{11} + 6s_{12}} \quad (\text{I.16})$$

Hill [19] 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 la limite inférieure :

$$B_R \leq B \leq B_v \quad (\text{I.17})$$

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

$$B = \frac{1}{2}(B_R + B_v) \quad (I.18)$$

1.2.5.2 .Le module de cisaillement

Le module de cisaillement isotrope G d'un matériau polycristallin monophasé mesure la résistance au mouvement de glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans qui leurs sont parallèles. Dans le cas d'un système cubique, on choisit la méthode de Hill[19] pour trouver le module de cisaillement qui prend la forme suivante :

$$G = \frac{1}{2}(G_R + G_v) \quad (I.19)$$

avec G_R le module de cisaillement dans l'approche de Reuss définie par :

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (I.20)$$

et G_v est le module de cisaillement dans l'approche de Voigt définie par :

$$G_v = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (I.21)$$

1.2.5.3 .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 :

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (I.22)$$

1.2.5.4. Le module de Young

Le module de Young ou d'élasticité E caractérise la résistance du solide à la déformation uni-axiale. Ce module dépend de [11]:

- L'énergie des liaisons entre atomes.
- La nature des forces élastiques de rappel.
- La structure du matériau (amorphe, cristallin).

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

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (I.23)$$

I.2.6. Température de Debye et les vitesses d'ondes élastiques

Un des paramètres les plus importants qui détermine les propriétés thermodynamiques des matériaux (la chaleur spécifique et la température de fusion...ect.) est la température de Debye θ_D en règle générale, une valeur élevée de θ_D révèle une conductivité thermique et une vitesse d'ondes acoustiques isotropes qui sont reliées à leur tour aux modules d'élasticité isotropes[20] :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n N_A \rho}{4\pi M} \right]^{1/3} v_m \quad (I.24)$$

Où h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann, n est le nombre d'atomes par molécule, N_A est le nombre d'Avogadro, ρ est la densité du matériau et M est la masse moléculaire.

La vitesse moyenne d'onde du son v_m est donnée par l'équation suivante :

$$v_m = [(v_t^{-3} + v_l^{-3})/3]^{-\frac{1}{3}} \quad (I.25)$$

Dans laquelle v_t et v_l sont, respectivement, les vitesses d'ondes acoustiques longitudinales et transversales. Ces deux paramètres peuvent être estimés à partir des modules de compressibilité B et de cisaillement G via les équations de Navier[21] :

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad \text{et} \quad v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (I.26)$$

I.2.7. Anisotropie du comportement élastique

L'anisotropie élastique représente la dépendance de la réponse élastique d'un matériau cristallin vis-à-vis de la direction de sollicitation. Elle est définie par le facteur d'anisotropie universel qui s'exprime en fonction des modules B_V, B_R, G_V et G_R , comme [22]:

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (I.27)$$

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

Une autre manière utile et conviviale de quantifier l'anisotropie du comportement élastique d'un matériau consiste à représenter graphiquement la dépendance directionnelle de ces modules élastiques sous forme d'une surface fermée. Chaque point de cette surface est repéré par son vecteur position dont le module représente la valeur de la grandeur élastique mesurée dans la direction donnée par les cosinus directeur en coordonnées sphériques de ce vecteur. A titre d'exemple la dépendance directionnelle du module de Young E dans le cas d'un matériau à symétrie cubique est donnée par l'expression suivante[23] :

$$E = \left[s_{111} - 2 \left(s_{111} - s_{112} - \frac{s_{444}}{2} \right) (l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_3^2 l_1^2) \right]^{-1} \quad (I.28)$$

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

$$\begin{cases} l_1 = \cos \varphi \sin \theta \\ l_2 = \sin \varphi \sin \theta \\ l_3 = \cos \theta \end{cases} \quad (I.29)$$

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

$$\begin{cases} x = El_1 \\ y = El_2 \\ z = El_3 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} x = E \cos \varphi \sin \theta \\ y = E \sin \varphi \sin \theta \\ z = E \cos \theta \end{cases} \quad (I.30)$$

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

I.7. Conclusion:

Dans le premier chapitre, nous avons regroupé quelques propriétés générales des semi-conducteurs ternaires spécifiquement les composés $ZnSc_2S_4$ et $CdSc_2S_4$ et nous avons présenté les caractéristiques de ces matériaux. Nous avons aussi donné quelques concepts physiques en insistant spécialement sur les propriétés structurales et électroniques et élastiques.

References

- [1] A. Govindaraj, E. Flahaut, C. Laurent, A. Peigney, A. Rousset, C.N.R. Rao, An investigation of carbon nanotubes obtained from the decomposition of methane over reduced $Mg_{1-x}M_xAl_2O_4$ spinel catalysts, *Journal of materials research* 14 (1999) 2567-2576.
- [2] M.J. Rand, J.F. Roberts, Silicon Oxynitride Films from the $NO-NH_3-SiH_4$ Reaction, *Journal of The Electrochemical Society* 120 (1973) 446-453.
- [3] Popescu, M. A. Science, S.-S. & Library, T. (Éds.), *Non-Crystalline Chalcogenides*, Kluwer Academic Publishers, 2000.
- [4] A. Ingram, R. Golovchak, M. Kostrzewa, S. Wacke, M. Shpotyuk, O. Shpotyuk, Compositional dependences of average positron lifetime in binary As-S/Se glasses, *Physica B: Condensed Matter* 407 (2012) 652-655.
- [5] B. BUREAU, C. BOUSSARD, J.-L. ADAM, J. LUCAS, Les verres de chalcogénures et leurs applications, *Photoniques* (2002) 32-35.
- [6] R. Tressler, F. Hummel, V. Stubican, Pressure-Temperature Study of Sulfospinel, *Journal of the American Ceramic Society* 51 (1968) 648-651.
- [7] H. Mathieu, T. Bretagnon, P. Lefebvre, *Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques-Problèmes Résolus*, Dunod 2001.
- [8] S. Dehimi, Etude de lasers à base des composés semi-conducteurs (InP, GaAs, GaP), Université El Hadj Lakhdar de Batna 1, 2011.
- [9] N.F. BENHADDOUCHE, La Commande D'un Système Photovoltaïque D'un Satellite, 2013.
- [10] N. CHOUIT, Etude ab-initio des différentes propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des composés ternaires ($CaLiF_3$ et $SrLiF_3$) par la méthode FP-LAPW, Université Badji Mokhtar, Annaba, 1945.
- [11] G. Bruk, N. Kaduka, V. Parkhomenko, Air Contamination by Radionuclides as a Result of the Accident at the Chernobyl Power Station and its Contribution to Inner Irradiation of the Population (en russe). Materials of the First All-Union Radiological Congress (21-27 août), Moscou, Abstracts fin Russian), *hiscfikino* 11 (1989) 414-416.
- [12] C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide: maîtrise de physique*, (1972).
- [13] G. Ghislotti, C.E. Bottani, Brillouin scattering from shear horizontal surface phonons in silicon on insulator structures: Theory and experiment, *Physical Review B* 50 (1994) 12131.
- [14] H. Pursey, Ondes élastiques dans les solides by E. Dieulesaint and D. Royer, *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography* 31 (1975) 527-528.

- [15] w.voigt,lehbuch der kristallphysik,teubner,leipzig-berlin(1928),google scholar.
- [16] J.F. Nye, Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices, Oxford university press 1985.
- [17] A. Reuss, Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals, Z. Angew. Math. Mech 9 (1929) 49-58.
- [18] A. Zaoui, W. Sekkal, Pressure-induced softening of shear modes in wurtzite ZnO: A theoretical study, Physical Review B 66 (2002) 174106.
- [19] R. Hill, The elastic behaviour of a crystalline aggregate, Proceedings of the Physical Society. Section A 65 (1952) 349.
- [20] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, Universal elastic anisotropy index, Physical Review Letters 101 (2008) 055504.
- [21] Y. Adda, J. Dupouy, J. Philibert, Y. Quéré, Éléments de Métallurgie physique (6 tomes), INSIN (1987).
- [22] P. Wachter, M. Filzmoser, J. Rebizant, Electronic and elastic properties of the light actinide tellurides, Physica B: Condensed Matter 293 (2001) 199-223.
- [23] O.L. Anderson, A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants, Journal of Physics and Chemistry of Solids 24 (1963) 909-917.

C *h***apitre II**

**LA METHODE
AB-INITIO (DFT)**

CHAPITRE II : LA METHODE AB-INITIO (DFT)

II.1. Introduction

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

II.2. L'équation de Schrödinger :

Considérons un corps solide constitué de N noyaux et Ne électrons. L'équation qui décrit ce système quantique complexe dans son état fondamental est l'équation de Schrödinger (I.01) indépendante du temps[1, 2]:

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

Où E est l'énergie totale du système, ψ sa fonction d'onde et H est l'opérateur hamiltonien. Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons)[2]. L'hamiltonien s'écrit donc:

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

Avec:

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

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

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

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

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

e : la charge de l'électron.

m : Masse de l'électron.

M : Masse du noyau.

r_i, r_j : définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

R_k, R_l : définissent les positions des noyaux (k) et (l), respectivement.

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

Δ_i est le Laplacien de la $i^{ème}$ particule (électron ou noyau), défini de la manière suivante :

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

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

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

La résolution de l'équation de Schrödinger(II.03) est impossible car cette équation contient $3(z+1) N$ variables. Puisque un cm^3 d'un solide cristallin contient 10^{22} atomes, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée. On commence par la première approximation qui est celle de Born-Oppenheimer[3].

II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer[4] consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, ce qui est justifié par le fait que la masse des noyaux est bien supérieure à celle des électrons. Ces derniers se trouvent à tout moment dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux qui sont considérées immobile. En adoptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle et l'énergie d'interaction des noyaux devient constante. Compte tenu de ce que $T_N = 0$ et $V_{NN} = \text{cst}$, nous pouvons définir une fonction d'onde Ψ_e comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau hamiltonien. C'est un 'hamiltonien des électrons qui est donné par[5] :

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

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$H_e \Psi = E_e \Psi \quad (II.05)$$

E représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ électrique créé par les noyaux fixes. À ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (II.05) dont les premières sont celles de Hartree et Hartree-Fock[5].

II.4. Les approximations Hartree et Hartree-Fock

La résolution de l'équation (II.05) est impossible du fait qu'un grand nombre de particules est mis en jeu. Le traitement de cette équation consiste à réduire le problème de N_e corps à celui d'une seule particule, ce qui permet de considérer la fonction d'onde du système électronique Ψ_e comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule $\varphi_i(\vec{r}_i)$

$$\Psi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2)\varphi_3(r_3)\dots \varphi_n(r_n) \quad (\text{II.06})$$

Il faut noter que cette forme de la fonction d'onde électronique serait exacte pour un système d'électrons indépendants (d'un point de vue statistique). Alors l'équation (II.05) est transformée en un système d'équations mono-électroniques :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ext}(r, R) + V_{e-e}(r) \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r_i) \quad (\text{II.07})$$

Cette équation est appelée équation de Hartree. $V_{ext}(r, R)$ représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux :

$$V_{ee}(r_e) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.08})$$

V_{ee} est le potentiel de Hartree associé à l'interaction coulombienne avec les autres électrons.

Le fait d'écrire une relation telle que (II.07) va à l'encontre du principe d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire on introduit une interaction de chaque électron avec lui-même, ce qui est incorrect. Pour corriger ce défaut, Fock a proposé le principe d'exclusion de Pauli. Donc, la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [6] composé de spins orbitaux mono-électroniques qui respectent l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\varphi_e = \varphi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1)\varphi_1(r_2) \dots \dots \varphi_1(r_n) \\ \varphi_2(r_1)\varphi_2(r_3) \dots \dots \varphi_2(r_n) \\ \varphi_3(r_1)\varphi_3(r_2) \dots \dots \varphi_3(r_n) \\ \vdots \\ \varphi_n(r_1)\varphi_n(r_2) \dots \dots \varphi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.09})$$

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

Le système d'équation (II.09) 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 car elle néglige les corrélations entre les électrons.

II.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) décrit un système en considérant la densité $\rho(\mathbf{r})$ comme la grandeur de base. Les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas[6] et Fermi[7]. Notons, cependant, que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes exacts de Hohenberg et Kohn en 1964 qui relient l'énergie de l'état Fondamental et sa densité de façon unique[8].

I.5.1. Théorie de Hohenberg-Kohn-Sham

La formulation développée par Hohenberg et Kohn[9], 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 :

$$E_V[\rho_0] = F[\rho_0] + \int d\vec{r} V(\vec{r})\rho_0(\vec{r}) \quad (\text{II. 10})$$

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 $E_{ee}[\rho_0]$:

$$F[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] \quad (\text{II. 11})$$

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 variationnelle de la fonctionnelle énergie :

$$E_V[\rho_0] = \min E_V[\rho] \quad (\text{II. 12})$$

II.6. Les équations de Kohn-Sham

L'idée de Walter Kohn et Lu Sham en 1965 est de ramener le système de n électrons interagissant à un système fictif de n électrons indépendants de même densité électronique.

D'après Kohn et Sham, la résolution de l'équation de Schrödinger pour une seule particule s'écrit comme suit:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(r_i) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II. 13})$$

$$\text{Avec } V_{eff}(r_i) = V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (\text{II.14})$$

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

$$\rho(r) = \sum_{occup} \varphi_i^*(r)\varphi_i(r) \quad (\text{II.15})$$

Les fonctions 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.

$V_{xc}[\rho(r)]$ est le potentiel d'échange et de corrélation.

L'équation (II.13) peut être vue comme une équation de Schrodinger à une particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini en (II.14). Ces équations peuvent être résolues de façon itérative.

Le problème est que nous ne pouvons pas définir le terme d'échange et de corrélation $V_{xc}[\rho(r)]$ de manière exacte. On doit donc faire des approximations[8].

II.7 Fonctionnelle d'échange et de corrélation :

L'objectif premier de la DFT est de trouver une expression de la fonctionnelle d'échange –corrélation. Actuellement, les fonctionnelles les plus utilisées sont:

II.7.1 L'Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$. C'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante[10] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] dr^3 \quad (\text{II.16})$$

Où $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique dont la distribution est supposée uniforme. Le potentiel d'échange et corrélation $V_{xc}^{LDA}(r)$ devient :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.17})$$

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 Locale de Spin (LSDA: local spin Density Approximation). L'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] dr^3 \quad (\text{II. 18})$$

II.7.2 L'Approximation du gradient généralisé (GGA)

La simplicité de la LDA a donné des résultats fiables dans plusieurs cas mais 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 d'échange et de corrélation E_{xc} est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r), \nabla_p(r)] dr^3 \quad (\text{II. 19})$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations , parmi elles celle de Perdew et collaborateurs [11].

II.7.3 Fonctionnelle hybride

La troisième génération de fonctionnelles est celle des fonctionnels 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.[12]

II.8. Résolution des équations de Kohn-Sham :

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham écrites sous la forme :

$$\psi_i(r) = \sum C_{ij} \Phi_j(r) \quad (\text{II. 20})$$

Où les $\Phi_i(r)$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement. La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent illustré par

l'organigramme de la Figure (II.1). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

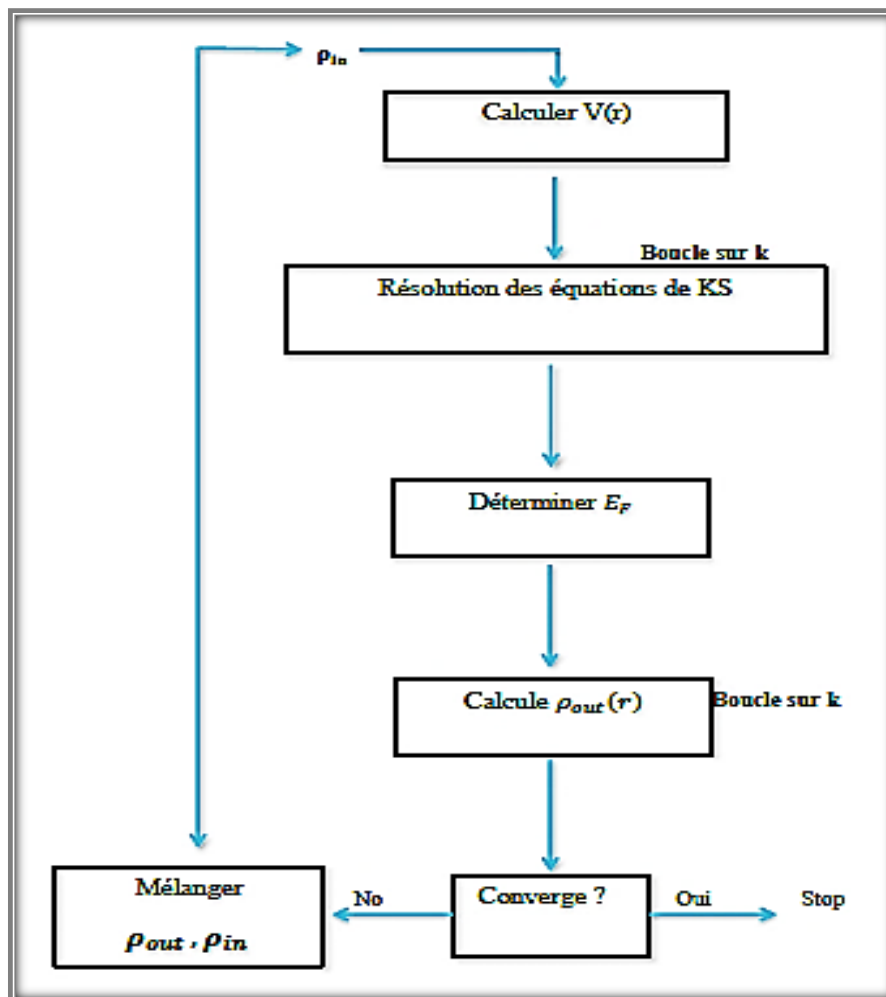
$$(H_{ei}S)C_i = 0 \quad (II. 21)$$

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

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (II. 22)$$

i représente la i^{ème} itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée[12].



Figure(II.1): Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham

II.9. Les fonctions de base :

Une fois la méthode de calcul choisie, il reste à définir la base de fonctions sur laquelle sera décomposée les orbitales moléculaires ou spin orbitales du système. En effet, si l'approche CLOA permet d'exprimer les orbitales moléculaires en fonction des orbitales atomiques des différents atomes du système, l'expression de ces dernières est loin d'être évidente. Pour cela, les logiciels de chimie quantique utilisent deux grandes classes de bases de fonction : les bases de Slater et les bases de fonctions gaussiennes[13]. 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, sans que parfois, le gain en précision soit remarquable.

II.10.1. Fonctions de Slater[13].

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

$$\chi_{nlm}^s(\vec{r}, s) = N Y_{lm}(\theta, \varphi) r^{n-1} \exp(-\zeta r) \quad (\text{II. 23})$$

Où n, l et m sont respectivement le nombre quantique principal, secondaire et magnétique associés à un électron de coordonnées spatiales \vec{r} et de spin s . $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 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, soit empiriquement à partir de 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.

II.10.2. Fonctions gaussiennes[13].

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 :

$$\chi_{nlm}^G(\vec{r}, s) = NY_{lm}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}\exp(-\zeta r^2) \quad (\text{II. 24})$$

References

- [1] H. Kragh, Erwin Schrödinger and the wave equation: the crucial phase, *Centaurus* 26 (1982) 154-197.
- [2] E. Schrödinger, Quantisierung als eigenwertproblem, *Annalen der physik* 385 (1926) 437-490.
- [3] S. TOUAM, Etude de 1 er principe des propriétés fondamentales des alliages quaternaires, BADJI MOKHTAR UNIVERSITY, 2015.
- [4] V. Belov, S.Y. Dobrokhotov, T.Y. Tudorovskiy, Operator separation of variables for adiabatic problems in quantum and wave mechanics, *Journal of Engineering Mathematics* 55 (2006) 183-237.
- [5] N. Lebga, Propriétés structurales, élastiques et optiques de semiconducteurs à grand gap: Les composés BV, les alliages $ZnxCd_{1-x}Se$ et $ZnSe_{1-x}Te$, le β -SiC, Paris 13, 2011.
- [6] L. Thomas, LH Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23, 542 (1927), *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 1927, pp. 542.
- [7] E. Fermi, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente, *Zeitschrift für Physik* 48 (1928) 73-79.
- [8] D.C. Langreth, J.P. Perdew, The exchange-correlation energy of a metallic surface, *Solid State Communications* 17 (1975) 1425-1429.
- [9] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Physical Review B* 46 (1992) 6671.
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Physical review* 136 (1964) B864.
- [11] J.P. Perdew, JP Perdew, JA Chevary, SH Vosko, KA Jackson, MR Pederson, DJ Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671 (1992), *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- [12] K.D. Eddine, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des chalcopyrites $CuInX_2$ ($X= S, Se, Te$), Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologie d'Oran, 2013.
- [13] S. Labouille, Etudes théoriques de nouvelles organométalliques: de la catalyse à l'or à la chimie des lanthanides divalents, Palaiseau, Ecole polytechnique, 2012.

C *hapitre III*

**RESULTATS
ET DISCUSSIONS**

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1.Introduction

Dans ce chapitre nous allons discuter et présenter les résultats de nos calculs des propriétés structurales, électroniques, et élastiques des composés CdSc_2S_4 et ZnSc_2S_4 qui ont des structures cubiques, Les calculs ont été réalisés en utilisant le code CRYSTALO9 [1]. basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et Hartre-Fock dans les trois approximations LDA, GGA et B3LYP.

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 les nanotubes mais il peut également être utilisé pour des molécules simples. Le programme a été développé conjointement par le groupe de chimie théorique à l'Université de Turin et le Groupe de la science des matériaux par modélisation au Laboratoire de Daresbury près de Warrington, dans le Cheshire, en Angleterre. La première version du code a été publiée en 1988, puis 6 versions actualisées se sont succédées CRYSTAL 92, 95, 98, CRYSTAL 03, 06, 09, 14. Nous avons utilisé la version CRYSTALO9.

Le code CRYSTAL permet de calculer l'énergie de l'état électronique fondamental, le gradient de l'énergie, la fonction d'onde électronique ; la structure électronique des systèmes périodiques, les propriétés élastiques, vibrationnelles et piézoélectrique. par les approches Hartre-Fock ou DFT avec la possibilité d'utiliser diverses fonctionnelles. Le programme est construit de plusieurs modules. Parmi ces modules, le module cristal et le module propriétés [1].

Le module cristal est utilisé pour les calculs:

- la convergence d'énergie.
- propriétés structurales (équation d'états, optimisation de paramètre de maille, optimisation de la fonction de la base.).
- propriétés élastiques ainsi que les propriétés vibrationnelles et piézoélectrique et photoélectrique.

Le module “Propriétés” permet de déterminer

- la structure de bande.
- le DOSS.
- la densité de charge.
- l'analyse de la population de Milliken.

Les principaux avantages du code de Crystal :

Ce code Crystal permet :

- d'exploiter en profondeur et optimisé de la symétrie et cela à tous les niveaux de calcul.
- La réduction significative du coût de calcul pour les structures périodiques.
- La réduction en générale de la symétrie à l'identité dans les grandes molécules et dans les grands systèmes cristallins montrant habituellement de nombreux opérateurs de symétrie.

III.3. Les paramètres d'entrée

Les données nécessaires pour effectuer un calcul de structure sont:

- La géométrie définie par

Le nombre atomique Z de chaque élément dans le matériau

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

Les paramètres de maille ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$).

Les positions des atomes dans la maille élémentaire.

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

Les paramètres d'entrée pour les composés CdSc_2S_4 et ZnSc_2S_4 sont regroupés dans le

tableau III 1.

Tableau III 1 : Les paramètres d'entrée pour les composés CdSc_2S_4 et ZnSc_2S_4 .

	CRYSTAL input		La description
	CdSc_2S_4 [2]	ZnSc_2S_4 [3]	
1 - Donnée Géométriques	CdSc2S4 Crystal	ZnSc2S4 Crystal	titre
	0 0 0	0 0 0	le cristal en 3D
	227	227	Group d'espace
	10.7260	10.478	Paramètre de maille
	3	3	Nombre d'atomes
	48 (0.1250, 0.1250, 0.1250)	30 (0.3750, 0.3750, 0.3750)	Numéro atomique et les positions des atomes
	21 (0.5000, 0.5000, 0.5000)	21 (0,0,0)	
	16 (0.2601, 0.2601, 0.2601)	16 (0.2378, 0.2378, 0.2378)	
END	END	La fin de la partie de la géométrie	
2- Base set	dou_1998	86-411d31G_jaffe_1993	Pour Cd/Zn
	864-11G*_harrison_2006	864-11G*_harrison_2006	Pour Sc
	86-311G*_lichanot_1993	86-311G*_lichanot_1993	Pour S
	END	END	La fin de la partie de la BASE
3 -Méthode HF et DFT	Partie optionnelle (HF,DFT)		LDA/GGA/B3LYP
4 -SCF	SHRINK (kpt)		Le nombre de kpt dans la zone de Brillouin (à chaque fois modifié)
	8 8		
	Contrôle de scf		
	END		La fin de scf

III.4.Démarche de calcul

Dans notre travail nous utilisons le code CRYSTAL pour calculer les propriétés structurales, électronique et élastiques du nouveau matériau CdSc_2S_4 et ZnSc_2S_4 . Les étapes de calcul sont :

- Etude de la convergence qui nous permet d'obtenir l'énergie minimale de système
- Lorsque la convergence est vérifiée, nous optimisons les paramètres géométriques (paramètres de maille, les positions atomiques..) en utilisant les programmes de **FULLOPTG** et de **FINALRUN** [4]. Une nouvelle énergie minimale est obtenue pour

permettre de calculer toutes les propriétés physiques. La *figure.III.1* représente les différentes étapes de calcul en utilisant le code CRYSTAL09

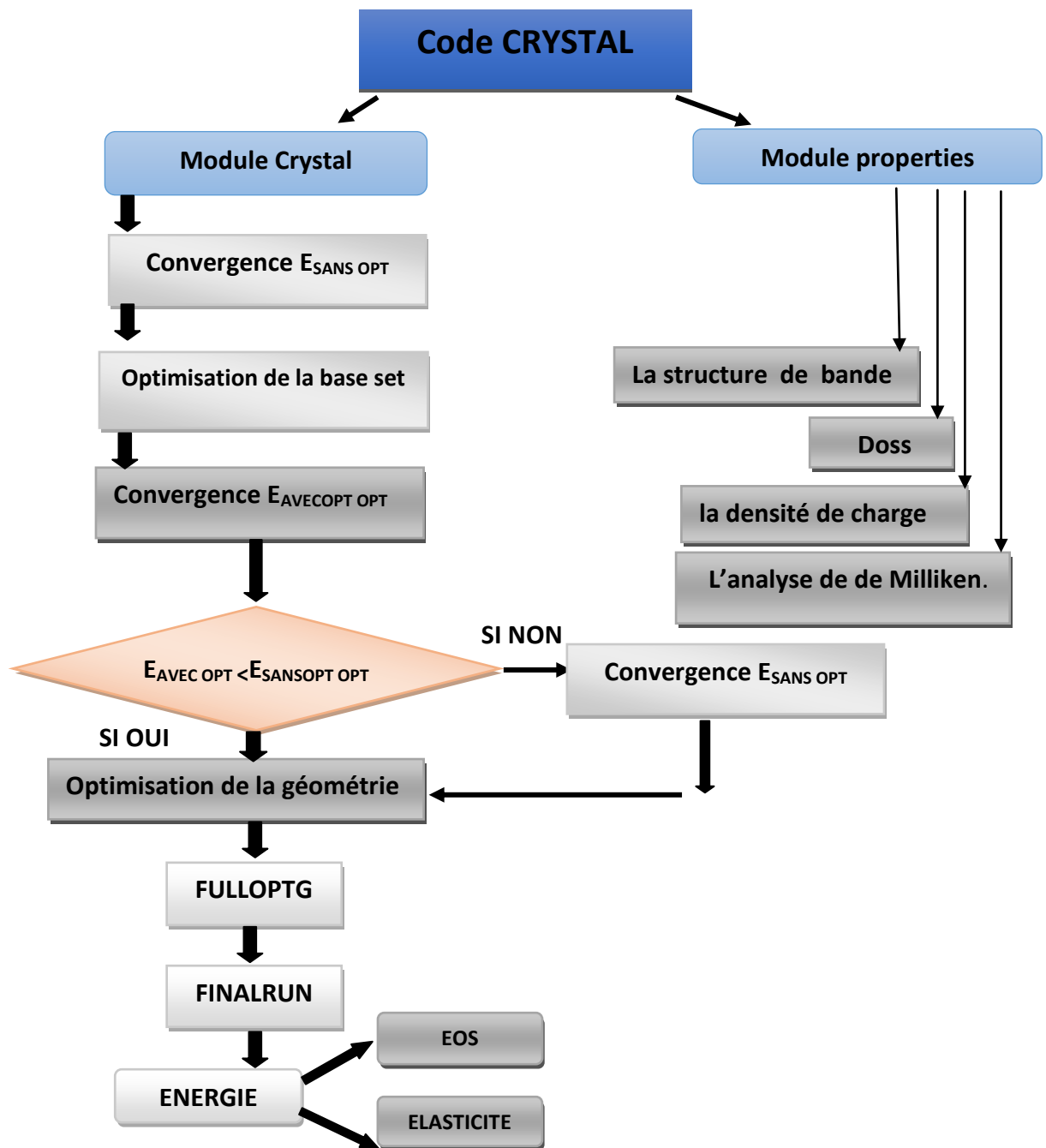


Figure.(III.1) Les différentes étapes de calcul en utilisant le code CRYSTAL09.

III.5.Choix des fonctions de base

Chaque atome possède, généralement, plusieurs fonctions atomiques. Donc, Le choix de la base est compromis entre l'exactitude de l'énergie minimale et le temps de calcul. Nous avons choisi la dernière option afin d'obtenir des bons résultats de calcul.

Les fonctions atomiques sont choisies à partir de la librairie de fonctions de base de CRYSTAL09 [1].

III. 6. Propriétés structurales des composés CdSc_2S_4 et ZnSc_2S_4

La structure cristalline des composés CdSc_2S_4 et ZnSc_2S_4 est représentée dans la *figure (III.2)*

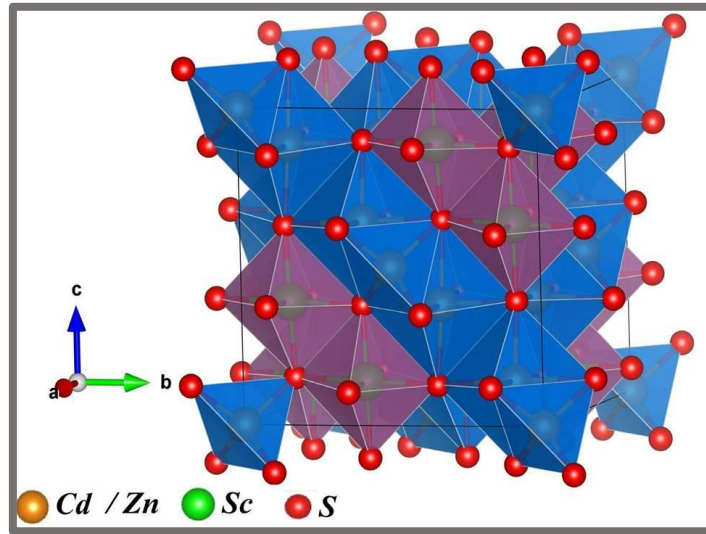


Figure. (III.2) : la structure cristalline des composés CdSc_2S_4 et ZnSc_2S_4

III.6.1. convergence de E et NK-point

Dans le 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 suffisants et un nombre de cycle inférieur à 20 cycles pour les semi-conducteurs, afin d'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** pour les deux composés CdSc_2S_4 et ZnSc_2S_4 et pour les trois fonctionnelle LDA GGA B3LYP.

Tableau III.2: Les valeurs de convergence des composés CdSc_2S_4 et ZnSc_2S_4 .

		NK point	Cycle	E_{tot} (Au)	ΔE (Au)	Px(Au)
CdSc_2S_4	LDA	88	16	-1.710951894874E+04	-4.23E-08	6.43E-05
	GGA	88	15	-1.716543808037E+04	-7.46E-10	2.01E-06
	B3LYP	88	18	-1.716335216577E+04	3.02E-09	1.11E-06
ZnSc_2S_4	LDA	12 12	17	-9.741641313382E+03	-2.80E-08	9.14E-05
	GGA	5 5	16	-9.788384345695E+03	-5.39E-08	9.17E-05
	B3LYP	10 10	19	-9.787203297979E+03	-1.65E-09	6.69E-05

Les conditions de convergence représentent

ΔE qui est l'écart d'énergie entre le cycle $i+1$ et le cycle i .

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

III.6.2.Optimisation de la géométrie

Par définition, un composé à l'équilibre possède l'énergie la plus basse. Une fois la base d'orbitales atomiques optimisée, le préalable à tout calcul de propriétés est la détermination de cette énergie, et donc la configuration la plus stable d'un système dans un environnement donné. L'optimisation de la géométrie est donc indispensable. La procédure de minimisation de l'énergie se fait par la technique du gradient conjugué, implémentée dans le programme CRYSTAL09 [5].

Quatre critères d'optimisation sont utilisés

- La force maximale appliquée pour déplacer chaque atome soit inférieure à $0.00045 \text{ Hartree } \text{Å}^{-1}$ ce qui peut être assimilé à une force nulle.
- L'écart type de la force appliquée pour déplacer chaque atome soit inférieur à $0.000300 \text{ Hartree } \text{Å}^{-1}$, ce qui peut être assimilé à une valeur nulle.
- Le déplacement maximal d'un atome entre deux itérations soit inférieur à 0.00180 Å
- L'écart type du déplacement des atomes entre deux itérations soit inférieur à 0.00120 Å .

Pour un système donné, le processus d'optimisation est répété de façon itérative jusqu'à satisfaction simultanément les 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 sont présentés dans le tableau

III.3 .

Tableau III.3: Valeurs des paramètres optimisées de composé CdSc₂S₄ et ZnSc₂S₄.

	NK point	a (Å)	Positions atomique			V ₀ (Å ³)	E ₀ (Au)	
			Cd/Zn	Sc	S			
CdSc₂S₄	LDA	88	10.8641	(0.125,0.125,0.125)	(-0.5,-0.5,-0.5)	(0.262,-0.237,0.237)	319.6945	-1.7109 E+04
	GGA	88	10.7653	(0.125,0.12, 0.125)	(-0.5,-0.5,-0.5)	(0.261,-0.238,-0.238)	312.4785	-1.7165E+04
	B3LYP	88	10.9671	(0.125,0.125,0.125)	(-0.5,-0.5,-0.5)	(0.262,-0.237,-0.237)	331.5466	-1.7163E+04
	Autres calculs [9]		10.7025	---			---	---
			10.5789					
			10.6847					
	EXP[9]		10.736	---			---	---
			10.733					
			10.736					
ZnSc₂S₄	LDA	12 12	10.5289	(0.375,0.125,0.125)	0,0,0	(0.243,0.243,0.243)	291.2417	-9.7416 E+03
	GGA	5 5	10.4998	(0.375,-0.125,-0.125)	0,0,0	(0.243,0.243,0.243)	288.4146	-9.7883 E+03
	B3LYP	10 10	10.6491	(0.375,-0.125,-0.125)	0,0,0	(0.243,0.243,0.243)	301.9162	-9.7871 E+03
	Autres calculs [9]		10.4070	---			---	---
			10.2856					
			10.4131					
	EXP[9]		10.478	---			---	---
			10.484					

On peut noter que la méthode GGA nous donne une meilleure énergie minimale pour les deux compose CdSc₂S₄ et ZnSc₂S₄.

Les valeurs des paramètres de maille obtenues par nos calculs sont, généralement, en parfait accord avec les résultats expérimentaux et les autres calculs théoriques.

Notons que les paramètres de maille obtenus par la méthode GGA sont plus proches de ceux obtenus théoriquement et expérimentalement et que ceux de B3LYP sont relativement supérieurs à ceux obtenues par les calculs GGA et LDA.

III.6.3. Equations d'état

Les équations d'état (EOS) établies pour les matériaux peuvent nous fournir une certaine information sur les propriétés mécaniques, mais à des conditions vibratoires zéro. Les grandeurs extraites de l'équation d'état sont le volume à l'équilibre, le module de compressibilité B et sa dérivée B' ainsi que l'énergie de cohésion, au voisinage de l'équilibre. La procédure utilisée consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du volume du réseau .Les résultats obtenus sont ajustés par l'équation d'état de MURNAGHAN [6] qui est donnée par l'expression suivante:

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B'_0(B'_0 - 1)} \left[B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] + E_0 \quad (\text{III. 1})$$

Le module de compression B est déterminé par:

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

Où V est le volume d'équilibre statique et E l'énergie totale de la maille primitive qui sont donnés, à l'état d'équilibre, par le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$.

B_0 est la dérivée du module de rigidité en fonction de la pression P pour une pression nulle

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

Les calculs sont effectués en utilisant les approximations LDA, GGA et B3LYP. Les courbes donnant la variation de l'énergie en fonction du volume pour les composés CdSc_2S_4 et ZnSc_2S_4 sont données dans les *figure.III.3 et III.4*.

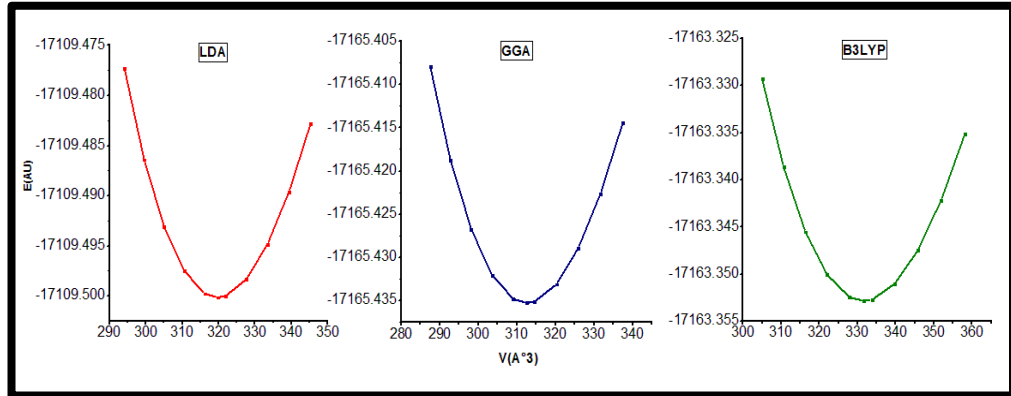


Figure. (III.3) : variation de l'énergie en fonction du volume de composé CdSc_2S_4 .

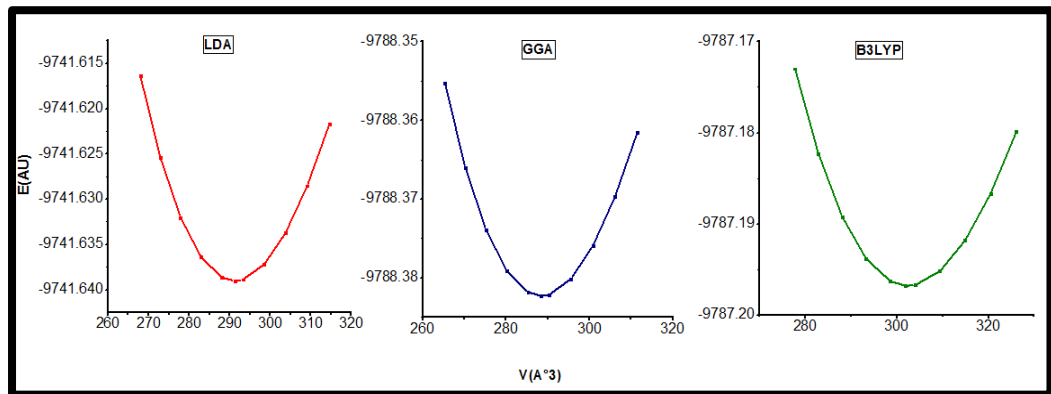


Figure.(III.4) :variation de l'énergie en fonction du volume de composé ZnSc_2S_4 .

Les résultats numériques obtenus pour les paramètres structuraux pour les trois approximations (LDA, GGA, B3LYP) des composés CdSc_2S_4 et ZnSc_2S_4 sont présentés respectivement dans le **tableau III.4.**

Tableau III.4 : Paramètres structuraux à l'équilibre pour les composés CdSc_2S_4 et ZnSc_2S_4

		Volume(\AA^3)	Module de rigidité B (GPA)	Dérivé du module de rigidité B'
CdSc₂S₄	LDA	319.6854	84.24	4.11
	GGA	312.5228	103.37	3.90
	B3LYP	331.6347	83.15	4.12
	Autres		7.34	4.05
	calculs		84.00	4.04
	[9]		77.22	
			4.24	
ZnSc₂S₄	LDA	291.2334	91.95	4.05
	GGA	288.4416	111.19	3.81
	B3LYP	302.3980	89.87	3.93
	Autres		82.86	4.04
	calculs		90.00	4.04
	[9]		82.3	4.17

Les valeurs de calcul théorique sur B et B' des matériaux considérés sont proches de nos résultats. Nous constatons que la valeur de B de la méthode GGA (corrélation) est plus grande que celle obtenue par les méthodes LDA et B3LYP pour les deux composés CdSc_2S_4 et ZnSc_2S_4 . Aucune valeur expérimentale n'a été trouvée pour comparaison nos résultats.

III.7. Les propriétés électroniques des composés CdSc_2S_4 et ZnSc_2S_4

III.7.1 .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» choisi pour échantillonner correctement la zone de Brillouin sont obtenus par la méthode de Monkhorst-Pack [7] :

$W (1/2, 1/4, 3/4)$
 $L (1/2, 1/2, 1/2)$
 $\Gamma (0, 0, 0)$
 $X (1/2, 0, 1/2)$
 $K (3/8, 3/8, 3/4)$

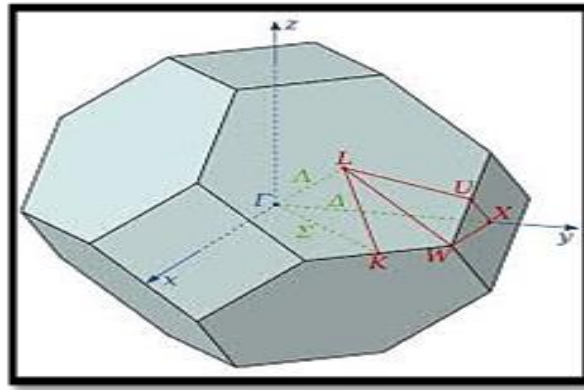


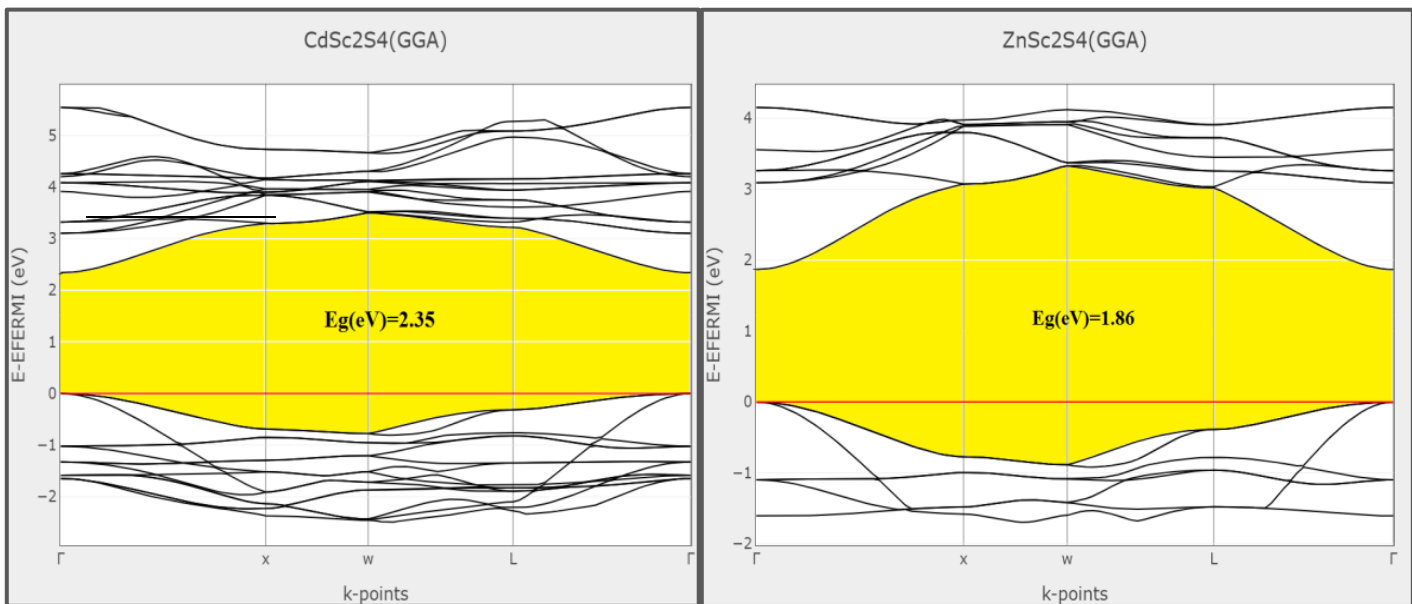
Figure. (III.5): Première zone de Brillouin d'un réseau cfc selon les points de haute symétrie indiquée.

III.7.2. Structure de bandes et la densité d'états électronique

les structures de bande et la densité d'état des deux composés $CdSc_2S_4$ et $ZnSc_2S_4$ obtenus par les trois méthodes LDA, GGA et B3LYP ont la même topologie. Nous avons choisi la méthode GGA qui donne des résultats plus proches que les valeurs expérimentales.

❖ Structure de bandes

La **figure (III.6)** représente les structures de bandes électroniques de $CdSc_2S_4$ et $ZnSc_2S_4$ suivant les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin associée à la structure CFC, calculées à 0 GPa.



Figure(III.6): Structure des bandes d'énergie du $CdSc_2Se_4$ et $ZnSc_2S_4$ calculée par GGA.

Notons 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 ($\Gamma^v - \Gamma^c$) de valeur 2.35eV pour le $CdSc_2S_4$ et 1.86 eV pour le $ZnSc_2S_4$. Le **tableau III.5** donne la valeur du gap pour les trois approximations LDA, GGA et B3LYP.

❖ *La densité d'états électronique*

Les densités d'état totales et partielles calculées sont présentées sur la *figure (III.7)*.

➤ *Pour le composé CdSc₂S₄*

Les états de valences Bv sont situés juste entre -2 eV et 0 eV. Ils sont principalement formés par les états p et d de **Cd** et p de **Sc** et de **S** avec une petite contribution de s de **Cd**. La contribution de p de **S** est dominante.

Les états de conduction Bc sont situés entre 2.35 eV et 6 eV. Ils sont principalement formés par les états s et p de **Cd** et de d de **Sc** et **S** avec une petite contribution de s de **Sc** et de **S**. La contribution de d de **Sc** est dominante.

➤ *Pour le composé ZnSc₂S₄*

Les états de valences Bv sont situés juste entre -2 eV et 0 eV. Ils sont principalement formés par les états p de **S** et de d de **Zn** avec une très petite contribution de p de **Zn** et de **Sc**. La contribution de p de **S** est dominante.

Les états de conduction Bc sont situés juste entre 1.86 eV et 4.4 eV. Ils sont formés des états d de **Sc** et s et p de **Zn** avec une petite contribution de s, d de **S**. La contribution de d de **Sc** est dominante.

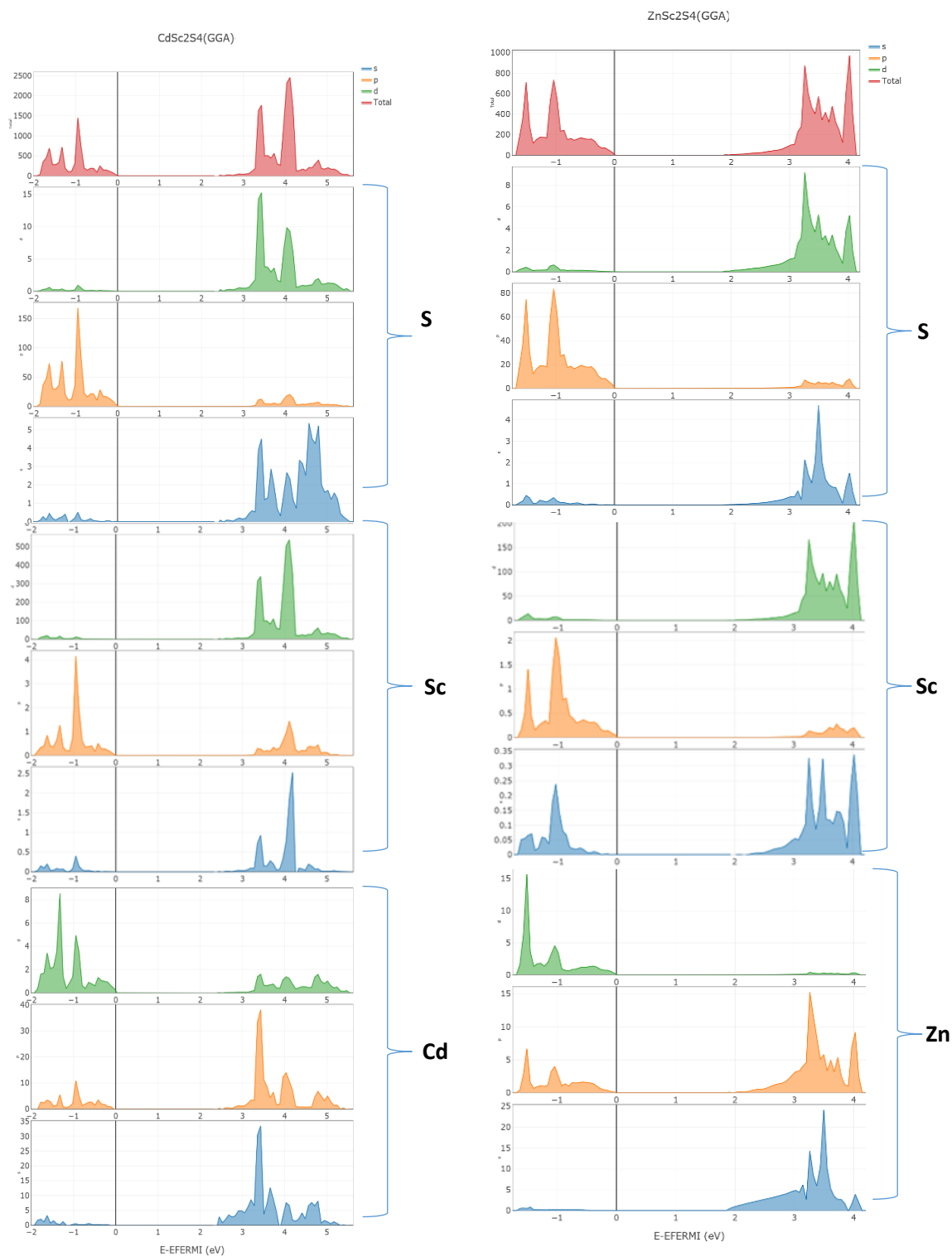


Figure (III.7): Densité d'états électronique du CdSc₂Se₄ et ZnSc₂S₄ calculée par GGA.

Tableau III.5: Les Valeurs du gap pour les composés CdSc_2S_4 et ZnSc_2S_4 avec les approximations LDA, GGA et B3LYP.

		Eg (eV)
CdSc_2S_4	LDA	2.15
	GGA	2.35
	B3LYP	2.86
	<i>Autres calculs</i> [9]	1.84
	<i>Exp</i> [9]	2.3
ZnSc_2S_4	LDA	1.42
	GGA	1.86
	B3LYP	2.9
	<i>Autres calculs</i> [9]	1.44
	<i>Exp</i> [9]	2.1

On constate que nos calculs sont plus proches des résultats expérimentaux et améliorent les résultats théoriques.

III.7.3-Analyse de population de Mulliken

Nous avons utilisé trois approximations LDA, GGA et B3LYP pour distinguer la nature de liaison entre les atomes CdSc_2S_4 et ZnSc_2S_4 . Nous avons calculé la charge transférée entre les cations et les anions en se basant sur l'analyse de population de Mulliken. Les résultats de calcul de charges partielles des orbitales, de la charge totale pour chaque atome et la charge transférée entre les constituants de CdSc_2S_4 et ZnSc_2S_4 , sont rassemblés dans le **tableau III.6**.

Pour le composé CdSc_2S_4

- ❖ Dans le cas de l'approximation LDA, l'atome Cd et Sc transfèrent, une charge égale à 1.190e et 2.124e, respectivement. L'atome S reçoit une charge de 1.359 de la charge totale transférée par les deux atomes Cd et de l'atome de Sc.
- ❖ Dans le cas de GGA l'atome Cd et Sc transfèrent, une charge égale à 1.427e et à 2.444e, respectivement. L'atome S reçoit une charge de 1.579 de la charge totale transférée par les deux atomes Cd et de l'atome de Sc.
- ❖ Dans le cas de B3LYP l'atome Cd et Sc transfèrent, une charge égale à 1.304e et à 2.207e, respectivement. L'atome S reçoit une charge de 1.429 de la charge totale transférée par les deux atomes Cd et de l'atome de Sc.

Pour le composé ZnSc_2S_4

- ❖ Dans le cas de l'approximation LDA, l'atome Zn et Sc transfèrent, une charge égale à 0.897e et à 2.111e, respectivement. L'atome S reçoit une charge de 1.280 de la charge totale transférée par les deux atomes Zn et de l'atome de Sc.

❖ Dans le cas de GGA l'atome Zn et Sc transfèrent, une charge égale à 1.385e et à 2.451e, respectivement. L'atome S reçoit une charge de 1.572 de la charge totale transférée par les deux atomes Zn et de l'atome de Sc.

❖ Dans le cas de B3LYP l'atome Zn et Sc transfèrent, une charge égale à 0.916e et à 2.194e, respectivement. L'atome S reçoit une charge de 1.326 de la charge totale transférée par les deux atomes Cd et de l'atome de Sc.

Les résultats des calculs suggèrent les états de valence effectifs.

Pour le composé CdSc₂S₄: la méthode LDA donne Cd^{+1.190}(Sc^{+2.124})₂ (S^{-1.359})₄, GGA est Cd^{+1.427}(Sc^{+2.444})₂ (S^{-1.579})₄ et pour B3LYP est Cd^{+1.304}(Sc^{+2.207})₂ (S^{-1.429})₄.

Pour le composé ZnSc₂S₄: la méthode LDA est Zn^{+0.897}(Sc^{+2.111})₂(S^{-1.280})₄, GGA est Zn^{+1.385}(Sc^{+2.451})₂ (S^{-1.572})₄ et pour B3LYP est Zn^{+0.916}(Sc^{+2.194})₂ (S^{-1.326})₄.

Par conséquent, à partir de ces résultats, on déduit que les liaisons dans CdSc₂S₄ et ZnSc₂S₄, ne sont pas purement ioniques [8].

En outre, l'examen des charges de Mulliken permet en général d'analyser la nature des liaisons d'un système : une valeur positive de la population de recouvrement indique une liaison à caractère covalent, tandis qu'une valeur négative reflète le caractère ionique de la liaison. Dans une certaine mesure, l'analyse des charges de Mulliken [8] permet aussi de déterminer si la liaison est forte ou non forte. Le **tableau III.6** montre la population de recouvrement de Mullikan. Pour les trois approximations, les valeurs de la population de recouvrement sont positives pour les trois méthodes. Ce qui révèle un degré important de covalence pour les composés CdSc₂S₄ et ZnSc₂S₄.

On peut remarquer que les liaisons Cd-S et Zn-S sont petites pour les trois approximations. *et que les valeurs des liaisons formant les composés CdSc₂S₄ et ZnSc₂S₄ calculés par GGA sont inférieurs à celles obtenues par les méthodes LDA et B3LYP.*

Tableau III.6: Résultats de l'analyse de population de Mulliken

		Atome A	Z	Charge total	Charge effectif	Atome B	Distance Entre A-B(A°)	Recouvrement
CdSc₂S₄	LDA	Cd	48	46.810	+1.190	S	2.579	0.114
		Sc	21	18.876	+2.124	Sc	4.504	0.000
		S	16	17.359	-1.359	S	2.592	0.024
	GGA	Cd	48	46.573	+1.427	S	2.552	0.085
		Sc	21	18.556	+2.444	Sc	4.463	0.000
		S	16	17.579	-1.579	S	2.570	0.012
	B3LYP	Cd	48	46.696	+1.304	S	2.609	0.093
		Sc	21	18.793	+2.207	Sc	4.547	0.000
		S	16	17.429	-1.429	S	2.613	0.029
ZnSc₂S₄	LDA	Zn	30	29.103	+0.897	S	2.390	0.182
		Sc	21	18.889	+2.111	Sc	4.365	0.000
		S	16	17.280	-1.280	S	2.570	0.025
	GGA	Zn	30	28.615	+1.385	S	2.394	0.118
		Sc	21	18.549	+2.451	Sc	4.353	0.000
		S	16	17.572	-1.572	S	2.557	0.014
	B3LYP	Zn	30	29.084	+0.916	S	2.431	0.176
		Sc	21	18.806	+2.194	Sc	4.415	0.000
		S	16	17.326	-1.326	S	2.592	0.027

III.8. Les propriétés élastiques

Les constantes élastiques et le module de compressibilités ont calculés en employant L'algorithme ELASTCON de CRYSTAL09 [1]

. Le comportement élastique d'un monocristal cubique se caractérise complètement par trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} .

- 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} suivants 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 cubique.

III.8.1. Les constantes élastique

Les valeurs de C_{11} , C_{12} , C_{44} et C' , calculées à 0 GPa, utilisant LDA GGA et B3LYP sont énumérées dans le **tableau III.7**. 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 résistant à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement. Les valeurs élevées des constantes élastiques C_{11} reflètent la dureté de la liaison métalliques Cd-S et Cd-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 $ZnSc_2S_4$ à $CdSc_2S_4$. Les valeurs des constantes élastiques obtenues par les calculs GGA sont relativement supérieures à celles obtenues par les calculs B3LYP et LDA pour les deux matériaux $ZnSc_2S_4$ et $CdSc_2S_4$. Ceci s'explique par le fait que les valeurs des paramètres du réseau et les distance interatomiques calculées par la GGA sont relativement inférieures par rapport à celles calculées par B3LYP et LDA ; les constantes élastiques étant inversement proportionnelles aux paramètres de maille et ainsi aux distances entre les atomes.

On remarque que les valeurs C_{ij} calculés théoriquement sont proches de nos calculs.

Tableau III.7: Les valeurs des C_{ij} en (GPa) du $CdSc_2S_4$ et $ZnSc_2S_4$ avec les approximations LDA, GGA et B3LYP.

		C_{11}	C_{12}	C_{44}	C'	A_z	
$CdSc_2S_4$	LDA	98.64	5.323	2.2527	30.99	1.21	
	GGA	123.63	5.8997	3.1287	41.62	1.17	
	B3LYP	102.67	5.53141	3.0428	19.80	2.12	
	<i>Autres calculs</i> [9]		98.05	5.608/	2.736	---	---
			126.08	5.620	2.663		
$ZnSc_2S_4$	LDA	67.43	67.47	44.35	23.48	1.88	
	GGA	140.60	79.26	56.85	30.66	1.85	
	B3LYP	118.34	60.72	48.32	28.81	1.67	
	<i>Autres calculs</i> [9]		116.20	64.83	41.43	---	---
			126.08	70.107	42.71		

III.8.2. Stabilité mécanique

La stabilité mécanique d'un système cubique nécessite que les trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} obéissent aux conditions de Born suivantes (chapitre 1 équation.12). Les valeurs trouvées pour les C_{ij} de CdSc_2S_4 et ZnSc_2S_4 avec les trois approximations obéissent à ces conditions, indiquant ainsi la stabilité mécanique de la structure cubique pour CdSc_2S_4 et ZnSc_2S_4 .

III.8.3. Les modules d'élasticité

Les valeurs des modules de compressibilité, de Young, de cisaillement et le coefficient de poisson obtenues à partir des constantes élastiques des composés CdSc_2S_4 et ZnSc_2S_4 utilisant les formules présentées au chapitre I sont données dans Le tableau III.9 pour les matériaux CdSc_2S_4 et ZnSc_2S_4 en utilisant les trois approximations LDA, GGA et B3LYB.

- ✓ Les valeurs de B sont supérieures aux valeurs de G pour les deux composés. Par conséquent, les deux matériaux sont plus résistants à la compressibilité qu'au cisaillement
- ✓ La valeur B du composé ZnSc_2S_4 est plus grande à celle de composé CdSc_2S_4 .
- ✓ Le module de YOUNG calculé de CdSc_2S_4 est petit par rapport à celui de ZnSc_2S_4 . Donc le composé CdSc_2S_4 est plus élastique.
- ✓ Le coefficient de Poisson η mesure la stabilité du cristal contre le cisaillement et prend formellement des valeurs entre -1 et 0.5 , qui correspondent, respectivement, à la limite inférieure où le matériau ne change pas sa forme et à la limite supérieure quand le volume ne change pas. Pour des systèmes avec une interaction inter atomique, la valeur du η est habituellement près de 0.25 [10]. Pour les matériaux covalents η est petit ($\eta = 0.1$), tandis que pour les matériaux métalliques $\eta = 0.33$ [11]. Les valeurs de η calculées pour les trois approximations sont autour de 0.33 , ce qui montre que les liaisons chimiques sont des liaisons mixtes covalentes ioniques. Les petites valeurs de η nous indiquent la stabilité mécanique de ce matériau.

Dans le but de classifier les composés CdSc_2S_4 et ZnSc_2S_4 comme des matériaux fragiles ou ductile, Pugh, a proposé la relation empirique B/G avec la valeur critique qui sépare les comportements ductile/fragile = 1.75 (fragile < 1.75 < ductile).

D'après le tableau III.8, les valeurs du rapport sont supérieures à 1.75 pour les deux composés CdSc_2S_4 et ZnSc_2S_4 avec les trois approximations. Par conséquent ces systèmes peuvent être

ductiles. La valeur du rapport B/G de matériau CdSc₂S₄ est supérieure à celle du matériau ZnSc₂S₄. Par conséquent, le composé CdSc₂S₄ est plus dur.

On remarque que les valeurs théoriques des modules d'élasticité obtenues sont plus proches de nos résultats

Tableau III.8 : Les facteurs d'anisotropie (A), le module de Young (E), le module de cisaillement (G) et coefficient de Poisson (η) pour CdSc₂S₄ et ZnSc₂S₄ calculé par LDA, GGA et B3LYP.

		G_H	G_R	G_V	B_H	E	η	B/G
CdSc₂S₄	LDA	26.37	23.95	28.79	77.99	71.10	0.348	2.9575
	GGA	34.77	31.79	37.75	95.89	93.06	0.338	2.757
	B3LYP	31.07	29.01	33.14	76.27	82.07	0.321	2.454
	Autres	26.824			76.89	72.09	0.3438	2.87
	calculs	26.35			82.21	71.43	0.3552	3.11
	[9]							
ZnSc₂S₄	LDA	34.36	32.72	36.01	83.12	90.61	0.318	2.419
	GGA	44.38	42.38	46.38	99.71	115.94	0.306	2.246
	B3LYP	39.27	38.02	40.52	79.93	101.23	0.289	2.035
	Autres	34.20			81.95	90.07	0.3168	2.39
	calculs	36.06			88.76	95.27	0.3211	2.46
	[9]							

III.8.4. Anisotropie des matériaux CdSc₂S₄ et ZnSc₂S₄

Les valeurs du coefficient d'anisotropie de Zener, A_Z , obtenues à 0 GPa pour CdSc₂S₄ et ZnSc₂S₄ sont données dans le tableau III.10. Il a été trouvé que $A_Z \neq 1$ pour les trois approximations, indiquant ainsi qu'ils sont élastiquement **anisotropes**. Pour ces trois approximations $A_Z > 1$, ce qui indique que les composés CdSc₂S₄ et ZnSc₂S₄ sont plus **rigides** suivant les directions diagonales $\langle 111 \rangle$.

On constate aussi que le facteur d'anisotropie augmente en passant du composé CdSc₂S₄ au composé ZnSc₂S₄.

Comme on peut ce constater sur le tableau III.10. Il existe une bonne contribution entre les valeurs de η et B/G qui confirment la nature ductile des matériaux étudiés, il a été établi qu'une **valeur de $\eta > 0.25$ ($B/G > 1.75$)** indique un caractère ductile tandis qu'une valeur **$\eta < 0.25$ ($B/G < 1.75$)** indique un caractère fragile.

III.8.5. Vitesses d'ondes élastiques

Les valeurs calculées pour les vitesses d'ondes élastiques anisotropes pour les composés CdSc_2S_4 et ZnSc_2S_4 pour les trois approximations sont données dans le **tableau III.9**. On peut constater, à partir de ce tableau, que les ondes élastiques longitudinales sont plus rapides suivant la direction [111] comparées 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 [110] et [100] mais elles sont plus lentes suivant [111].

Les valeurs des vitesses longitudinales et transversales obtenues par les méthodes LDA, GGA et B3LYP ressemblent aux valeurs calculées théoriquement.

Tableau III.9. Les vitesses d'ondes suivant les directions principales [100], [110] et [111]

		v_l^{100}		v_l^{110}		v_l^{111}		
		v_l^{100}	v_{t1}^{100}	v_l^{110}	v_{t1}^{110}	v_{t2}^{110}	v_l^{111}	v_{t1}^{111}
CdSc_2S_4	LDA	5.323	3.289	5.891	3.289	2.110	6.068	2.564
	GGA	5.900	3.716	6.539	3.716	2.421	6.738	2.917
	B3LYP	5.531	3.539	6.101	3.539	2.429	6.279	2.848
	<i>Autres</i>	5.232	2.736	5.698	3.087	2.104	5.845	2.475
	<i>calculs</i>	5.316	3.080	5.757	3.080	2.144	5.897	2.495
	[9]							
ZnSc_2S_4	LDA	5.950	3.705	6.470	3.705	2.695	6.635	3.069
	GGA	6.568	4.177	7.154	4.177	3.068	7.339	3.477
	B3LYP	6.171	3.943	6.660	3.943	3.045	6.815	3.371
	<i>Autres</i>	5.896/	3.521	6.283	3.521	2.772	6.407	3.042
	<i>calculs</i>	6.035	3.512	6.377	3.512	2.843	6.487	3.082
	[9]							

III.8.6. Température de Debye

La température de Debye θ_D qui détermine les caractéristiques thermiques du matériau, peut être estimée à partir de la vitesse moyen du son dans un matériau isotrope. Les valeurs obtenues des vitesses du son longitudinal et transversal ainsi que les vitesses sonores moyennes et la température de Debye θ_D pour CdSc_2S_4 et ZnSc_2S_4 sont rassemblés dans le **tableau III.10**.

La valeur de θ_D pour ZnSc_2S_4 est supérieure à celui de CdSc_2S_4 ; ce résultat est attendu au fait que ZnSc_2S_4 est plus rigide que CdSc_2S_4 .

Tableau III.10: Densité ρ (en g/cm³), vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne ($v_m ; v_t ; v_l$ en km/s), et température de Debye (θ_D en K)

		$\rho(\text{g/cm}^3)$	$V_l(\text{km/s})$	$V_t(\text{km/s})$	$V_m(\text{km/s})$	$\theta_D(\text{K})$
CdSc₂S₄	LDA	3.4811	5.323	2.7523	3.2886	576.06
	GGA	3.5519	5.8997	3.1287	3.7153	650.8
	B3LYP	3.3556	5.53141	3.0428	3.5391	619.94
	<i>Autres</i>		5.608	2.736	3.681	391.76
	<i>calculs[9]</i>		5.620	2.663	3.602	388.03
ZnSc₂S₄	LDA	3.2319	5.9503	3.2748	3.7043	648.8
	GGA	3.2591	6.5681	3.6901	4.1765	731.59
	B3LYP	3.1082	6.1703	3.5544	3.9428	690.6
	<i>Autres</i>		6.178	3.199	4.252	465.37
	<i>calculs [9]</i>		6.287	3.227	4.297	475.91

III.9. Conclusion

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques des composés CdSc₂S₄ et ZnSc₂S₄ par les trois approximations (LDA, GGA et B3LYB) dans le cadre de la DFT implémentée par le code CRYSTAL09. Un sommaire de nos résultats est comme suit :

1. Propriétés structurales

- ✓ Nous avons calculé le paramètre de maille, le volume et le module de compressibilité

2. Propriétés électroniques

- ✓ Nos calculs montrent que CdSc₂S₄ et ZnSc₂S₄ sont de gap direct
 - ✓ L'analyse de Mulliken montre la nature de liaison mixte covalente ionique pour les deux composés CdSc₂S₄ et ZnSc₂S₄

3. Propriété élastiques

- ✓ Nous avons calculé les constantes élastiques
 - ✓ Nous avons constaté que nos matériaux CdSc₂S₄ et ZnSc₂S₄ sont durs.
- ✓ Nous avons donné une prédiction des températures de Debye de ces composés.

References

- [1].Saunders, V. R., Dovesi, R., Roetti, C., Orlando, R., Zicovich-Wilson, C. M.
- [2] S. Reil, H.-J. Stork, H. Haeuseler, Structural investigations of the compounds ASc S (A 2 4 5Mn, Fe, Cd),Laboratorium f ur Anorganische Chemie " , Universitat Siegen, Adolf-Reichwein StraÙe 9, , Germany,Received 20 June 2001.
- [3] Tressler R.E., Hummel F.A., Stubican V.S.: <i>Pressure-temperature study of sulfospinels</i>. Journal of the American Ceramic Society 51 (1968) 648-651.
- [4].R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush,P. D'Arco, M. Llunell, CRYSTAL2006 User's Manual, University of Torino, University of Torino, Torino, Italy, 2006.
- [5].Schlegel, H. B.; *J. Comp. Chem.* 3, 214, 1982.
- [6].R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 ~1955.
- [7].Gerald Bastard, Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures, Les éditions de physique, paris, (1988).
- [8].F. Birch, *J. Geophys. Res. B* 83 (1978) 1257.
- [9].A.Bouhemadou, M.A.Ghebouli,Elastic and thermodynamic properties of ZnSc₂S₄ and CdSc₂S₄compounds under pressure and temperature effects . *Rev. B* 17(2013).
- [10]. D. Pettifor, *Mat. Sci. Technol.* 8 (1992) 345.
- [11]. S.-H. Wei, S.B. Zhang, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 045112.

C **ONCLUSION GENERALE**

CONCLUSION GENERALE

Nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques (structure de bandes, densité d'états) et élastiques (les constantes élastiques, les modules d'élasticité, la température de Debye) des matériaux ternaires chalcogénures appartenant à la famille des spinelle $A\text{Sc}_2\text{S}_4$ ($A=\text{Cd}, \text{Zn}$) qui ont des structures cubiques.

Dans toute l'étude, une méthodologie de simulation a été euvre.

Nous avons utilisé un calcul ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de la Densité (DFT). Les équations de Kohn et Sham ont été résolues d'une manière Self-consistent en utilisant des fonctions de base de type gaussienne implémentée dans le code CRYSTAL09. Trois approximations ont été utilisées : LDA, GGA et 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 cubiques et optimisation des paramètres de maille et des positions atomiques. Les résultats trouvés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

Les calculs effectués sur la structure électronique confirment la nature gap direct ($\Gamma-\Gamma$) des composés $A\text{Sc}_2\text{S}_4$ ($A=\text{Cd}, \text{Zn}$). Les valeurs des gap obtenues par les approximations GGA sont en excellent accord avec l'expérience.

En se basant sur l'analyse des populations de Mulliken, le caractère mixte covalent et ionique de la liaison est mis en évidence pour les deux composés.

Le calcul des constantes élastiques a montré que les composés $A\text{Sc}_2\text{S}_4$ ($A=\text{Cd}, \text{Zn}$) résistent à la compression qu'au cisaillement. Les constantes élastiques obtenues à 0 GPa, obéissent aux conditions de stabilité mécanique de Born indiquant ainsi que la structure cubique est stable pour les deux composés.

Les résultats obtenus pour les modules d'élasticité isotropes ; module de compressibilité B , module de cisaillement G et module de Young E ont montré la décroissance de leurs valeurs en passant de ZnSc_2S_4 à CdSc_2S_4 .

Le comportement élastique de ces matériaux indique qu'ils sont pratiquement anisotropes.

Les rapports B/G montrent que les composés sont considérés comme des matériaux ductiles.

L'approximation GGA donne des meilleurs résultats par rapport à celle donnée par LDA et B3LYP.

Enfin, les résultats obtenus dans toutes les parties de ce travail sont cohérents et en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature, ce qui encourage la poursuite de ce travail à l'avenir sur cette ligne de recherche.

Annexes

Les bases sets des éléments (Cd,Zn,Sc,S)

Cd_dou_1998

48 9
0 0 9 2.0 1.0
3806666.0 0.0000487
569411.9375 0.000383
123127.648438 0.00225
31268.371094 0.0112
8980.700195 0.0465
2854.445801 0.1554
1009.196594 0.3515
399.020874 0.4266
166.670609 0.1854
0 1 7 8.0 1.0
11112.272461 -0.000306 0.00103
2561.287109 -0.00635 0.00954
781.066467 -0.0543 0.0567
275.585419 -0.1473 0.2179
110.071716 0.1462 0.4549
50.098621 0.6198 0.43
24.000904 0.4052 0.1757
0 1 6 8.0 1.0
240.497849 0.00642 -0.0146
93.222374 -0.0339 -0.0698
39.301212 -0.3249 0.0368
17.460880 0.0259 0.8806
8.100710 0.9324 1.2846
3.815374 0.4064 0.4154
0 3 6 10.0 1.0
331.966 0.0123
98.8574 0.0861
36.9351 0.2829
15.2038 0.4621
6.5373 0.3394
2.6577 0.0612
0 1 3 8.0 1.0
6.2065 -4.4517 -0.073
2.9451 1.9018 0.5548
1.2793 9.8763 0.8933
0 1 1 2.0 1.0
0.5375 1.0 1.0
0 1 1 0.0 1.0
0.1739 1.0 1.0
0 3 3 10.0 1.0
4.6812 0.1891
1.8023 0.4956
0.6875 0.4544
0 3 1 0.0 1.0
0 2588 1 0

Zn_86-411d31G_jaffe_1993

30 8
0 0 8 2.0 1.0
417016.5 0.00023
60504.2 0.00192
12907.9 0.01101
3375.74 0.04978
1018.11 0.16918
352.55 0.36771
138.19 0.40244
57.851 0.14386
0 1 6 8.0 1.0
1079.2 -0.00620 0.00889
256.52 -0.07029 0.06384
85.999 -0.13721 0.22039
34.318 0.26987 0.40560
14.348 0.59918 0.41370
4.7769 0.32239 0.34974
0 1 4 8.0 1.0
60.891 0.00679 -0.00895
25.082 -0.08468 -0.03333
10.620 -0.34709 0.08119
4.3076 0.40633 0.56518
0 1 1 2.0 1.0
1.6868 1.0 1.0
0 1 1 0.0 1.0
0.62679 1.0 1.0
0 1 1 0.0 1.0
0.15033 1.0 1.0
0 3 4 10.0 1.0
57.345 0.02857
16.082 0.15686
5.3493 0.38663
1.7548 0.47766
0 3 1 0.0 1.0
0.51592 1.0

Sc_864-11G*_harrison_2006

21 6

0 0 8 2. 1.

208000. 0.000225

29700. 0.001927

6280.0 0.011094

1642.0 0.04997

494.64 0.17014

170.62 0.3688

66.62 0.4029

27.72 0.1449

0 1 6 8. 1.

499.4 -0.00558 0.00851

118.53 -0.0738 0.06021

39.01 -0.1160 0.2129

15.20 0.2493 0.3847

6.511 0.6985 0.4028

1.998 0.323 0.183

0 1 4 8. 1.

25.09 0.0016 -0.0331

S_86-311G*_lichanot_1993

16 6

0 0 8 2.0 1.0

109211.0 0.0002520

16235.206 0.0019934

3573.0286 0.0111177

943.23811 0.0498945

287.26179 0.1661455

99.914226 0.3627018

38.602137 0.4108787

15.531224 0.1457875

0 1 6 8.0 1.0

281.22171 -0.0057780 0.0081427

67.106575 -0.0665855 0.0565570

21.794135 -0.1203552 0.2039582

8.2097646 0.2741310 0.3973328

3.4178289 0.6463829 0.3946313

1.5452225 0.2925792 0.1544345

0 1 3 6.0 1.0

4.3752432 -0.1750000 -0.0613439

1.8096201 -0.5938952 0.1272251

0.6833985 0.8298996 1.2215893

0 1 1 0.0 1.0

0.2413 1.0 1.0

0 1 1 0.0 1.0

0.106 1.0 1.0

0 3 1 0. 1.

0.383 1.0

المخلص

في هذا البحث قدمنا دراسة نظرية للخصائص البنيوية الالكترونية والمرونية في اطار نظرية دالية الكثافة الالكترونية (DFT) للمركبات المعرفة باسم السبينال (spinnelle) ذات الطور المكعب ASc_2S_4 حيث يوافق A احد العناصر الكيميائية Zn, Cd و ذلك باستعمال برنامج CRYSTAL09 مع التقريبات LDA و GGA و B3LYP. النتائج المحصل عليها على توافق جيد مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة. تبين هذه الدراسة ان المركبات المدروسة أكثر 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 روابط ذات طبيعة مختلطة ما بين التساهمية والايونية.

.الكلمات المفتاحية, السبينال CRYSTAL09 DFT, الخصائص الالكترونية والمرونية .

Résumé

Avec le formalisme de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code CRYSTAL09, une étude systématique des propriétés structurales, électroniques, et élastiques de la phase cubique des spinelle ASc_2S_4 (A = Cd, Zn) a été faite en utilisant les trois approximations LDA, GGA et B3LYP. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles. L'investigation structurale 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 : spinelle, code CRYSTAL09, DFT, propriétés électroniques et élastiques.

Abstract

We have performed first principle calculation within the density functional theory (DFT), for structural, electronic, and elastic properties of the cubic spinelle compounds ASc_2S_4 (A = Cd, Zn) Using the CRYSTAL09 package, We have used three approximations LDA, GGA and B3LYP.

Our results are in good agreement with the available experimental and theoretical results.

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 Word: spinelle, DFT, CRYSTAL09, properties electronic and elastic.