

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° :



DOMAINE : science de la matière
FILIERE : physique
**OPTION : physique appliquée :
physique des matériaux intelligents**

**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique**

Par: LOGRAB LADMIA

Intitulé

**Calcul des propriétés électroniques et optiques
des semiconducteurs**

Soutenu le 07 /06 /2017 devant le jury composé de:

MEZRAG Fadila	MCA Université de M'sila	Président
SAIB Salima	Prof Université de M'sila	Rapporteur
BOUARISSA Nadir	Prof Université de M'sila	Examineur
DEGHFEL Bahri	Prof Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2016/2017

Remerciements

*Le remerciement infini avant tous est à Dieu le plus puissant
qui m'a comblé des bienfaits de l'Islam et de la Science.*

*J'exprime mes profonds remerciements à Mme **Saib Salima**,
encadreure de ce mémoire, pour son aide précieuse, sa confiance,
ses encouragements, sa patience et son soutien favorable pour
l'aboutissement de ce travail.*

*Je remercie vivement Mme **Mezrag Fadila** d'avoir accepté la
présidence du jury de ce mémoire, sa présence m'honore
grandement. Je le pris d'accepter mes remerciements.*

*Mes remerciements vont aussi à Monsieur professeur **Bouarissa
Nadir** et professeur **Deghfel Bahri** pour avoir accepté
d'examiner mon travail, qu'ils trouvent ici mes profonds
respects.*

*Enfin, je remercie toutes les personnes qui ont contribué de près
ou de loin à la réalisation de ce travail.*

Dédicace

Je tiens à dédier cet effort scientifique à :

*ma chère mère **Harzli Fatiha**.*

*et mon cher père **Omira**.*

*A mes frères **Mohamed, Khalil, Ahmed, Aymen**.*

*et mes sœurs **Meriem, Zahra, Zineb**.*

*A mes chère petits enfants : **Yousef, Wissal, Oussama**.*

*Tous mes amis en particulier : **Marwa, Mariam, Khadidja, Soumaya, Hadjer,***

***Khadidja, Khaiyra, Khadidja, Ahlem**.*

A tous mes amis de la promotion,

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin pour réaliser ce travail.

Ladmia

Liste des tableaux :

Tableaux	Titers	Pages
Tableau III-1	le paramètre de réseau α_0 et le module de compressibilité B et sa dérivée B' par rapport à la pression et l'énergie équilibre E_0 pour le composant Li_2S	29
Tableau III-2	le paramètre de réseau α_0 et le module de compressibilité B et sa dérivée B' par rapport à la pression et l'énergie équilibre E_0 pour le composant Li_2S	30
Tableau III-3	les gaps énergétiques de composé Li_2S	31
Tableau III-4	les gaps énergétiques de composé Na_2S	31

Liste de figures :

Figures	Titers	Pages
Figure I-1	Organigramme d'un calcul auto-cohérent en DFT	11
Figure I-2	le potentiel de tout- électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes.	15
Figure II-1	Les structures des bandes énergétiques: Métal, semi conducteur, isolant	21
Figure II-2	Structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct	22
Figure II-3	les transitions optiques directes et indirectes	23
Figure III-1	Les structures cristallines des Na₂S et Li₂S anti fluorine	28
Figure III-2	L'énergie en fonction de volume de la maille élémentaire de Li₂S	29
Figure III-3	L'énergie en fonction de volume de la maille élémentaire de Na₂S	30
Figure III-4	Structure de bandes électroniques de composé Li₂S	32
Figure III-5	Structure de bandes électroniques de composé Na₂S	32
Figure III-6	Densités d'états (DOS) total et partielles de Li₂S	34
Figure III-7	Densités d'états (DOS) total et partielles de Na₂S	35
Figure III-8	Les parties réelles de la fonction diélectrique (Li₂S et Na₂S)	38
Figure III-9	Les parties imaginaires de la fonction diélectrique (Li₂S et Na₂S)	39
Figure III-10	Le Coefficient d'absorption (Li₂S et Na₂S)	39
Figure III-11	La perte d'énergie (Li₂S et Na₂S)	40
Figure III-12	Parties réelle de l'indice de réfraction (Li₂S et Na₂S)	40
Figure III-13	Parties imaginaire de l'indice de réfraction (Li₂S et Na₂S)	41

Table des matières

Dédicace	i
Remerciements.....	ii
Liste de tableaux	iii
Liste de figures	v
Introduction général	1
<i>Chapitre I:</i> Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et méthode de pseudo potentiel et ondes planes	
I-1-Introduction	3
I-2-Equation de Schrödinger à un électron	3
I-2-1-L'approximation de Born-Oppenheimer	5
I-2-2-L'approximation de Hartree-Fock	6
I-3-La théorie de la fonctionnelle de la densité	7
I-3-1-La densité électronique.....	7
I-3-2- Théorèmes de Hohenberg et Kohn	8
I-3-3-Les équations de Kohn et Sham	9
I-3-4- La fonctionnelle d'échange-corrélation	12
I-3-4-1-L'approximation de la densité locale (LDA)	12
I-3-4-2-L'approximation du gradient généralisé (GGA)	13
I-4-En pratique	14
I-4-1-Les pseudo potentiels	14
I-4-2-Méthodes des ondes planes	16
I-5-Conclusion	16
Références	17

***Chapitre II:* fondements théoriques**

II-1-Introduction	20
II-2-Définition d'un semi-conducteur	20
II-3-Les propriétés électroniques	20
II-3-1-La notion de bandes d'énergie dans un semi-conducteur	20
II-3-2-Bande interdite (gap énergétique)	21
II-3-3-Notion de gap direct et de gap indirect	22
II-4-Les propriétés optiques	22

II-5-Sulfure de lithium (Li_2S)	23
II-5-1-Description cristallographique	23
II-5-2-Comment les obtenir	23
II-5-3-Utilisations	23
II-6-Sulfure de sodium (Na_2S)	24
II-6-1-Description cristallographique	24
II-6-2-Comment les obtenir	24
II-6-3- Utilisations	25
Références	26

Chapitre III: Résultats et discussion

III-1-Détails de calcul	27
III-2- Les Propriétés structurales	28
III-3-Les Propriétés électroniques	31
III-4-Les Propriétés optiques	36
Références	42
Conclusion générale.....	43

Introduction général :

Les calculs de structures électroniques effectués par les physiciens du solide ont d'abord constitué un outil très efficace de compréhension des relations existant entre structures cristallographiques et propriétés physico-chimiques, et en particulier, les méthodes **ab-initio**, qui sont devenues aujourd'hui un outil incontournable dans le calcul des propriétés structurales, électroniques et optiques des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

Le Sulfure de Lithium a été considéré comme utilisé dans des batteries au lithium-soufre. Les avantages de la batterie lithium-soufre résident avant tout dans sa capacité de stockage (densité énergétique), mais ils sont aussi économiques et écologiques. Le soufre est en effet une matière première relativement bon marché et que l'on trouve partout, contrairement à des métaux coûteux comme le cobalt utilisé dans les batteries lithium-ion. Ce point est important, car le prix des matériaux représente une partie très importante de l'ensemble des coûts d'une batterie. Du point de vue écologique, la batterie lithium-soufre permet de se passer de métaux lourds et aucun produit chimique toxique n'est utilisé lors de sa fabrication.

Les batteries sodium-soufre sont en fort développement compte tenu de leurs applications au stockage de l'énergie à grande échelle et à leur utilisation dans les véhicules électriques. Leurs avantages sont une haute densité d'accumulation et de puissance, une longue durée de vie et un faible coût spécifique. Leur inconvénient est leur température d'utilisation de 300°C qui limite leur utilisation à des systèmes de grosse taille, plus faciles à maintenir à haute température.

Le but de ce travail est de calculer les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés Le Sulfure de Lithium (Li_2S) et Le Sulfure de Sodium (Na_2S).

Notre travail comprend trois chapitres :

-dans le premier chapitre, nous rappelons le principe de la densité fonctionnelle de la théorie (**DFT**). Cette simulation a été effectuée par la méthode des pseudo-potentiels dans le cadre de la théorie de la densité **DFT** (Density Functional Theory), en utilisant l'approximation du gradient généralisé (**GGA-PBE**).

-Dans le deuxième chapitre concerne l'étude bibliographique des propriétés physiques des composés (Li_2S et Na_2S) et leurs applications.

-Le chapitre trois a été consacré à la présentation des résultats de nos calculs concernant les propriétés structurales, électroniques et optiques, avec une discussion parallèle et une comparaison de ceux-ci avec les résultats d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

Chapitre I :

*Théorie de la fonctionnelle de densité
et méthode de pseudo potentiel et ondes
planes*

I-1-Introduction:

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique.

Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de **Schrödinger** extrêmement difficile, et comme l'a déclaré **Dirac** (en 1929) [1] le progrès dépend du développement des techniques approximées suffisamment précises.

Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité (**DFT**) avec l'approximation de la densité locale (**LDA**) et l'approximation du gradient généralisé (**GGA**) ont joué un rôle important dans la physique de la matière condensée.

I-2-Equation de Schrödinger:

Les propriétés physiques d'un système solide, illustré par l'image d'électrons légers en mouvement autour des noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique [2].

L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de **Schrödinger** [3] :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{I-1})$$

$\hat{H}$: est l'hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et potentielle), aussi bien ceux apportés par les noyaux que ceux apportés par les électrons.

E : est l'énergie totale du cristal.

Ψ : est la fonction d'onde du système; fonction des coordonnées des noyaux et des électrons et contient toute l'information du système.

$$\Psi = \Psi (r_1, r_2 \dots R_1, R_2 \dots) \quad (I-2)$$

r_i ($i = 1 \dots N_e$) représente les coordonnées des électrons, N_e est le nombre d'électrons. R_i ($i = 1 \dots N_\alpha$) sont les coordonnées des noyaux, N_α est le nombre d'atomes dans le système [4].

Cette équation de base, permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système .il est nécessaire de faire un certain nombre de simplifications.

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) [5].

$$H_{total} = Te + Tn + Vee + Vnn + Vne \quad (I-3)$$

L'opérateur hamiltonien comprend toutes les formes d'énergie notamment :

1) L'énergie cinétique totale des électrons:

$$\text{Avec } m \text{ la masse de l'électron.} \quad Te = \sum_{i=1}^{N_e} T_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \quad (I-4)$$

2) L'énergie cinétique totale des noyaux:

$$\text{Avec } M \text{ la masse du noyau} \quad Tn = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M} \right) \quad (I-5)$$

3) L'énergie d'interaction des électrons entre eux:

$$Vee = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (I-6)$$

4) L'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux:

$$Vnn = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} V_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} e^2 \quad (I-7)$$

$Z_\alpha Z_\beta$ Sont les charges des noyaux α et β .

5) L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons :

$$V_{ne} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} V_{i\alpha} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (I-8)$$

L'équation de **Schrödinger** pourra donc être représentée sous la forme :

$$(T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{ne}) \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2) = E \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2) \quad (I-9)$$

Cette équation contient $3(Z+1) N_\alpha$ variables, et puisque on trouve dans un cm^3 d'un solide cristallin près de 10^{22} atomes, il est plus qu'évident que l'on ne saurait obtenir une solution car il s'agit d'un problème à N corps qui n'est résolu moyennant un certain nombre d'approximations [6].

I-2-1-L'approximation de Born-Oppenheimer:

Suivant l'approximation de **Born** et **Oppenheimer** [7], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est plus de 1836 ordres de grandeur supérieure à celle des électrons.

Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique **T_n** des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux **V_{nn}** devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien total peut alors être remplacé par l'hamiltonien électronique suivant [8] :

$$H_{total} = T_e + V_{ee} + V_{ne} \quad (I-10)$$

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

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (I-11)$$

Avec Ψ_e et E_e : l'état propre et l'énergie propre du système de N_e électrons.

E_{total}: l'énergie totale du système est alors donnée par :

$$E_{total} = E_{nuc}(\vec{R}) + E_{elec}(\vec{R}) \quad (I-12)$$

Cette approximation est connue sous le nom de l'approximation adiabatique de **Born-Oppenheimer**.

Malgré ces simplifications, la résolution de cette équation reste extrêmement ardue car pour un système à **n** électrons elle dépend de **3n** coordonnées d'espace. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de **Hartree** [7].

I-2-2-L'approximation de Hartree-Fock:

En 1927, **Hartree** propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes poly électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes mono électroniques [9].

A chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonctions d'onde à une particule, orthogonales entre elles :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \cdot \Psi_3(r_3) \dots \Psi_n(r_n) \quad (I-13)$$

La fonction d'onde est appelée «Produit de **Hartree**»

En 1930, **Fock** a démontré que la méthode de **Hartree** ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde [10]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique.

La méthode de **Hartree-Fock** [11] permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à **n** électrons et **N** noyaux dans laquelle la fonction d'onde poly-électronique Ψ_{HF} est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin-orbital mono-électronique qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(x_1) & \dots & \Psi_N(x_1) \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \Psi_1(x_N) & \dots & \Psi_N(x_N) \end{bmatrix} \quad (I-14)$$

Où $\Psi_i(x) = \varphi_j(r_j) \alpha_j(\zeta_j)$

Avec ζ_j la variable de spin $(\pm \frac{1}{2})$ et les fonctions de spin sont orthonormées :

$$\int \alpha^*(\zeta_i) (\zeta_j) d\tau = \delta(\zeta_i, \zeta_j)$$

I-3-Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Au cours des trente dernières années, la théorie de la fonctionnelle de la densité **DFT (Density Functional Theory)**, venant compléter les méthodes **HF** et post **HF**, s'est révélée comme particulièrement performante. Cette approche présente plusieurs avantages qui facilitent son utilisation dans différents domaines, surtout en chimie et science des matériaux.

La théorie de la **DFT** a été à l'origine essentiellement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps)

et dans l'approximation de **Born-Oppenheimer**. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de **Thomas** [12] et **Fermi** [13].

-D'abord, elle inclut dans son formalisme une grande partie de la corrélation électronique.
-Elle peut être appliquée à des systèmes aussi différents que les matériaux covalents et ioniques.

-L'aspect mono-électronique permet de donner une interprétation "chimique" de la fonction d'onde. Dans le cas des méthodes **Hartree-Fock**, il s'agissait d'exprimer l'énergie du système en fonction de la fonction d'onde, alors que dans le cas de la **DFT**, l'énergie sera une fonctionnelle de la densité électronique (ρ) du système. Avant de passer aux fondements de la **DFT**, il nous faut d'abord définir ce qu'est la densité électronique (ρ). Cette théorie consiste à écrire l'énergie totale d'un système à N électrons en interaction, comme une fonctionnelle unique de la densité électronique.

I-3-1-La densité électronique:

Au cours de l'identification des différentes contributions à l'hamiltonien, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables.

En effet, un électron ne peut être localisée en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. Ces électrons sont essentiellement localisés au voisinage des noyaux. La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est une fonction positive dépendant

uniquement des 3 coordonnées (**x**, **y**, **z**) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut **N** lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace [14].

I-3-2-Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) est basé sur les deux théorèmes de **Hohenberg** et **Kohn**. [8]

-Premièrement, **Hohenberg** et **Kohn** ont montrés qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique **$\rho(\mathbf{r})$** permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit:

$$E = E [\rho (\mathbf{r})] \quad (\text{I-15})$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode **Hartree-Fock**, dans laquelle l'énergie totale du système est fonction de la fonction d'onde.

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers ce hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées.

-Deuxièmement, **Hohenberg** et **Kohn** ont montré que : pour un potentiel $\hat{V}_{ext}$ et un nombre d'électrons **N** donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité **$\rho(\mathbf{r})$** correspond à la densité exacte de l'état fondamental **$\rho_0(\mathbf{r})$** :

$$E (\rho_0) = \min E (\rho) \quad (\text{I-16})$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E [(\rho) \mathbf{r}] = F [\rho (\mathbf{r})] + \int V_{ext} (\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{I-17})$$

Où $\hat{V}_{ext}$ représente le potentiel externe agissant sur les particules et **F** [**$\rho(\mathbf{r})$**] représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (I-18)$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de **Hohenberg** et **Kohn** ne donne aucune indication de la forme de **F** [**$\rho(\mathbf{r})$**].

I-3-3-Les équations de Kohn et Sham:

Kohn et **Sham** ont eu l'idée, en 1965 [15] de considérer un système fictif de **N** électrons indépendants (**$V_{ee}=0$**) dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par **N** orbitales des électrons, et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction. L'équation de **Schrödinger** est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de **Kohn-Sham** [16] qui est en fait une équation de Schrödinger avec un potentiel effectif dans lequel des quasi-particules se déplacent. Les équations de **Kohn-Sham** sont couplées par la densité électronique.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \Psi_i(\mathbf{r})^* \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (I-19)$$

Ce couplage inclus dans la solution obtenue d'une manière itérative. Pour l'expansion d'orbitales en termes de base de fonctions d'ondes, différentes bases peuvent être utilisées. Une fois ce choix fixé, les orbitales sont utilisées pour trouver une meilleure densité **ρ**

à travers un cycle auto-cohérent. **Kohn** et **Sham**, ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto cohérente (self consistent) de l'ensemble des équations à une particule de type **Schrödinger** appelées équations de **Kohn** et **Sham**:

$$\left\{ \frac{-1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right\} \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (I-20)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (I-21)$$

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (I-22)$$

$V_{XC}(\mathbf{r})$: Le potentiel d'échange et de corrélation qui est donné par:

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})}$$

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$$

L'énergie totale est obtenue à partir de la résolution des équations de Kohn et Sham à l'aide de l'équation suivante:

$$E(\rho) = \sum \varepsilon_i - \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}(\rho) - \int V_{XC}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{I-23})$$

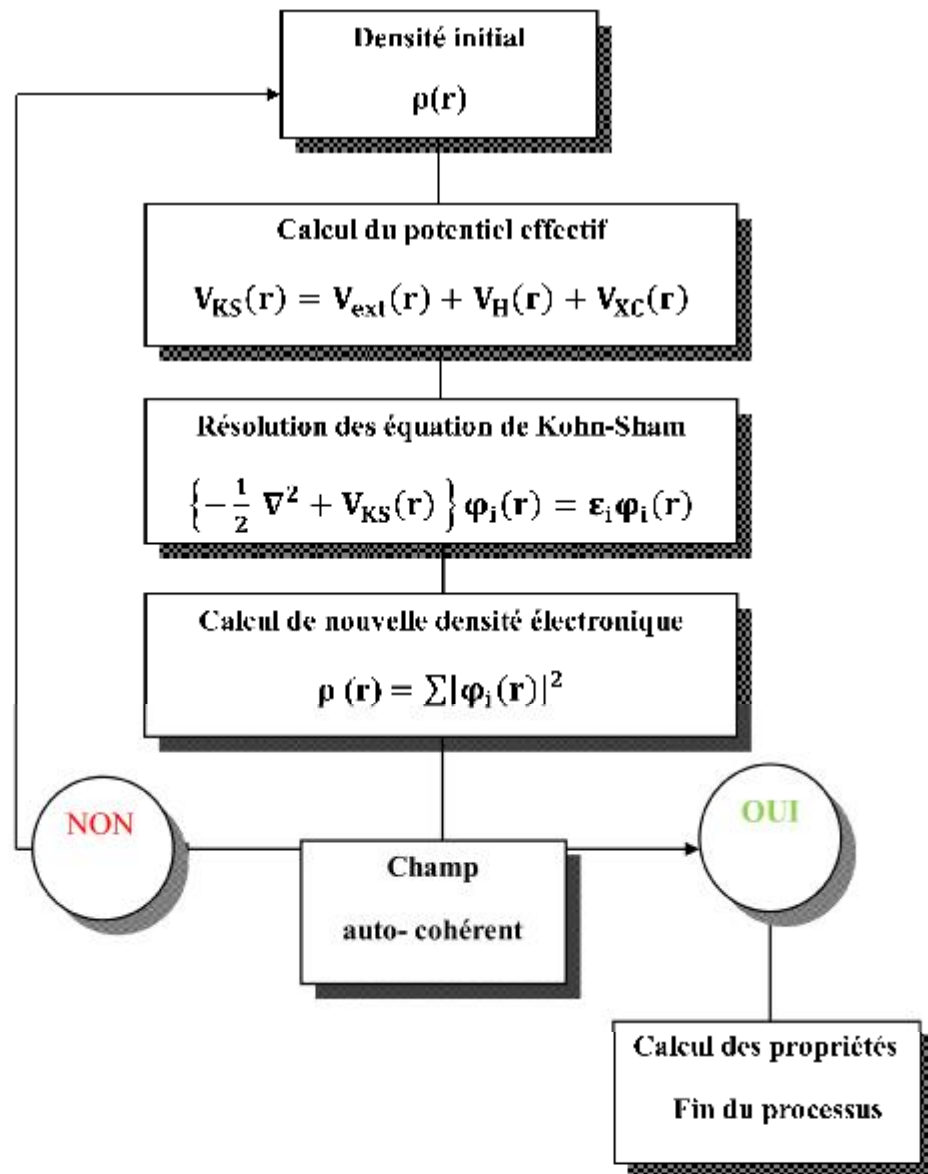


Figure I-1-Organigramme d'un calcul auto-cohérent en DFT

II-4-3-La fonctionnelle d'échange-corrélation :

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus du calcul auto-cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel.

Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations qui sont la **LDA** et la **GGA**. [17]

II-4-3-1-L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (connue sous le nom **LDA**) [18] permet de transformer la **DFT**, théorie à **N** corps exacte, en une théorie approchée mais très utile (et très utilisée).

Dans l'approximation de la densité locale, il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous forme d'un gaz uniforme. En d'autres termes, cette approche consiste à effectuer les deux hypothèses suivantes:

- 1- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point **r**
- 2- La densité **$\rho(\mathbf{r})$** est une fonction variant lentement vis-à-vis de **r**

Ainsi, l'hypothèse fondamentale contenue dans le formalisme de la **LDA** consiste à considérer que la contribution de **$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$** à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme. La fonctionnelle d'échange-corrélation **LDA** suppose que la partie d'échange - corrélation de l'énergie totale de l'état fondamental du système électronique peut s'écrire selon l'expression:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \epsilon_{xc}^{hom}(\rho = \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (I-24)$$

ϵ_{xc}^{hom} : Est l'énergie d'échange et de corrélation par électron appartenant à un gaz d'électrons de densité uniforme. Il existe également une version de la **LDA** qui permet de prendre en compte le spin électronique: c'est l'approximation de la densité de spin locale **LSDA**.

L'énergie d'échange et de corrélation E_{XC} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{XC}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) dr \quad (I-25)$$

Avec: $\varepsilon_{XC} = \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho(r))$

Le terme ε_{XC} est évalué à partir de calculs précis (Monte Carlo quantique) [19] et par des procédures de paramétrisation. Il existe différents schémas de paramétrisation pour ε_{XC} tels que ceux anciens de **Dirac** [20] et **Wigner** [21] ou d'autres plus récents, exemple Von **Barth** et **Hedin** [22] et **Vosko, Wilk** et **Nusair** [23]. Ils conduisent tous à des résultats similaires.

L'énergie ε_{XC} est divisée en:

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho) \quad (I-26)$$

ε_X Est l'énergie d'échange et ε_C est l'énergie de corrélation.

II-4-3-2-L'approximation du gradient généralisé (GGA):

L'approximation du gradient [24] va plus loin que l'approximation strictement locale de la **LSDA**. Dans l'approximation **LSDA**, le potentiel d'échange-corrélation ne dépend de r qu'à travers la densité $\rho(r)$. Dans l'approximation **GGA** cette dépendance est aussi bien à travers $\rho(r)$ que son gradient $\nabla \rho(r)$. Ainsi on écrit :

$$E_{XC}^{GGA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho(r), \nabla \rho(r)) dr \quad (I-27)$$

L'utilisation d'une fonctionnelle de type **GGA** permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la **LDA**.

A titre d'exemple ces dernières tendent à améliorer les énergies totales [25]. Les volumes d'équilibre et les modules d'incompressibilité des métaux de transition sont en meilleur accord avec l'expérience en **GGA** qu'en **LSDA**, le cas du fer en est un bon exemple, où la structure cubique centrée est la plus stable contrairement aux résultats **LSDA** [26].

I-4-En pratique :

Nous nous sommes placés dans le cadre de l'approximation de **Born-Oppenheimer** et nous avons vu qu'il était nécessaire d'utiliser une forme approchée de la fonctionnelle d'échange-corrélation afin de pouvoir appliquer la **DFT** en pratique.

Nous allons voir que le traitement numérique du problème conduit à une discrétisation des différentes grandeurs, ce qui introduit inévitablement des sources d'imprécisions supplémentaires. Il est néanmoins possible de contrôler les approximations que nous présenterons ci-dessous et d'effectuer des études de convergence. Si on désire comparer des résultats relatifs à des phases différentes, il est essentiel de choisir un jeu de paramètres commun.

I-4-1-Les pseudo potentiels :

Les électrons de valence déterminent presque toutes les propriétés physiques des matériaux en formant des liaisons chimiques et en se délocalisant dans le solide. L'interaction des électrons de valence avec les noyaux et électrons de cœur peut être remplacée par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau. Ce potentiel effectif est appelé un pseudo potentiel. [27]

La théorie du pseudo potentiel a été mise au point par **Herring** en 1940[28] Comme nous l'avons dit précédemment, le but est de réduire au maximum le nombre de variables à prendre en compte lors de la résolution du problème. Nous avons déjà retiré avec l'approximation de **Born-Oppenheimer** toutes les variables liées aux noyaux des atomes. Il reste encore à traiter le nombre important d'électrons. [29]

L'approche du pseudo potentiel est actuellement l'approche la plus utilisée pour la détermination des structures de bandes électroniques et d'autres propriétés telles que la bande interdite, la dépendance de la température et de la pression avec la structure électronique, les propriétés chimiques...etc. [27]

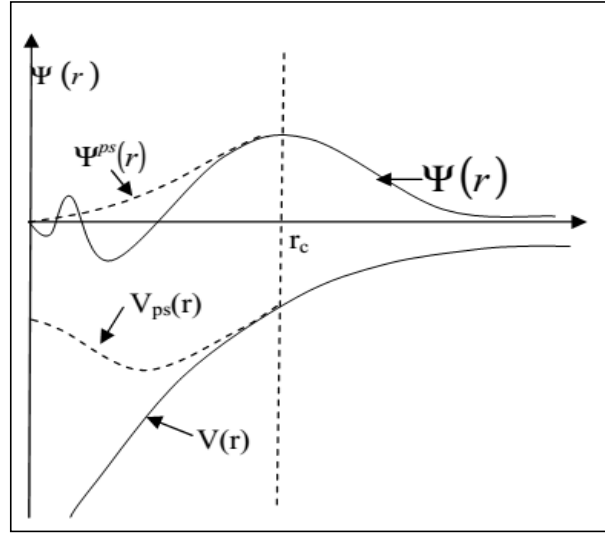


Figure I-2- le potentiel de tout- électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes.

En pratique, les fonctions d'onde $\Psi(\mathbf{r})$ représentant les électrons de valence sont remplacés par des pseudo-fonctions d'onde $\Psi^{ps}(\mathbf{r})$, l'égalité $\Psi^{ps}(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r})$ est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c autour de l'atome et à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'ondes.

On a plusieurs types de pseudo- potentiels par exemple :

1-Pseudo- potentiel de Troullier Martin: le pseudo-potential correspondant au moment orbital est obtenu en soustrayant les contributions dues aux électrons de valence dans le pseudo-potential écranté :

$$V_l^{PS}(\mathbf{r}) = V_{sc,l}^{PS}(\mathbf{r}) - V_H[n^{PS}(\mathbf{r})] - V_{XC}[n^{PS}(\mathbf{r})] \quad (\text{I-28})$$

Où $n^{PS}(\mathbf{r})$ désigne une pseudo-densité électronique construite à partir des pseudo-fonctions d'ondes.

2-Pseudo-potential Hartwigzen Geodecker Hutter:

La partie locale du pseudo-potential est donnée par [13]:

$$V_{loc}(\mathbf{r}) = \frac{-Z_{ion}}{r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}}\right) + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] * [C_1 + C_2\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + C_2\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^4 + \left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^6] \quad (\text{I-29})$$

I-4-2-Méthodes des ondes planes :

Cette méthode constitue la base d'un ensemble de méthodes dites des ondes planes telles que la méthode des ondes planes orthogonalités et celle des ondes planes augmentées. Pour résoudre l'équation de Schrödinger $\hat{H}\Psi = E\Psi$, en tenant compte de la périodicité du réseau cristallin, on choisit une forme particulière de la fonction d'onde établie par **Bloch**.

$$\Psi_K(\vec{r}) = u_K(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) \quad (\text{I-30})$$

Pour le calcul de la relation de dispersion $E_n(\mathbf{k})$ on fait appel à l'équation séculaire où la connaissance de l'expression décrivant le potentiel cristallin est nécessaire. D'autre part, ce calcul exige que le nombre d'ondes planes utilisées soit suffisamment grand ce qui rend la tâche difficile, d'où on obtient une faible convergence. [30]

I-5-Conclusion :

Ce chapitre présente les principaux fondements de la **DFT** et les différentes approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation. La **DFT** utilise les équations de la mécanique quantique pour développer un modèle auto-cohérent de résolution de l'équation de Schrödinger à l'état fondamental. Dans cette étude, les calculs **DFT** ont été réalisés à l'aide d'une approche de type pseudo potentiel. Ses fondements et ses différents exemples ont été décrits. [31]

Références:

- [1] P.A.M.Dirac, Proc.Roy.Soc (London) 123, (1929) 714
- [2] M. Adel F. Al Alam, Thèse de Doctorat « Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques ».Université Bordeaux I École Doctorale des Sciences Chimiques (2009).
- [3] P. Kireev, La physique des semi conducteurs, 2^e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [4] L.Noudjoud, Thèse de Doctorat « Propriétés structurales, élastiques et optiques de semi conducteurs à grand gap: Les composés B-V, les alliages $Zn_x Cd_{1-x} Se$ et $ZnSe_{1-x} Te_x$, le β -SiC »Université Ferhat Abbas-Sétif (2011).
- [5] E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, (1926) 361.
- [6] G.Fayrouz, Mémoire de fin d'étude en Master «Étude ab-initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés III- P» Université Med Khider- Biskra (2014).
- [7] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Phys, 84, 87(1927) 457.
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., 136, (1964) B864.
- [9] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [10] V. Fock, Z. Physik 61 (1930) 126-148.
- [11] J.L. Rivail, Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, 2ième éd., CNRS Edition (1999).
- [12] Thomas, L.H.proc.Camb.Phil.Soc.23 (1927) 542.
- [13] Fermi, E.Z. Phys. 48, 73 (1928). 140.
- [14] OUENDADJI.Salima, Thèse de Doctorat «Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés binaires semi conducteurs CdS, CdSe et CdTe et leurs alliages ternaires par la méthode des ondes planes linéarisées (FPLAPW)» Université Mokhtar Badji –Annaba 2010.

- [15] W.Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A1133 (1965).
- [16] J.C.Slater, Phys. Rev. 81 (1951) 385.
- [17] A.ROUABHIA, Thèse de Magister « Étude ab initio des propriétés structurales et Magnétiques des antipérovskites Fe_3MC ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{et Sn}$) ». Université des Sciences et de la Technologie d'Oran- Mohamed Boudiaf, (2010).
- [18] R.G. Parr and W.Yang, «Density Functional Theory of atoms and molecules», Oxford University Press, New York (1989).
- [19] D.M. Ceperley and B.J.Alder, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
- [20] R.O.Jones and O.Gunnarson, Reviews of Modern Physics 61 (1989) 689.
- [21] J.Kübler and V. Eyert, Electronic structure calculations in: Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics (K.H.J.Buschow VCH Verlagsgesellschaft), Weinheim, (1992).
- [22] P.A.M. Dirac. Proc. Cambridge Philos. Soc. 26 (1930) 376.
- [23] E.Wigner, Phys. Rev. 46 (1934) 1001.
- [24] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett 55, (1985) 1665.
- [20] J.P. P Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, (1992) 6671.
- [26] P.Bagno, O. Jepsen, and O. Gunnarsson. Phys. Rev. B40, (1989) 1997.
- [27] A.BECHIRI, thèse Doctorat d'état «effets du désordre et du substrat sur la structure électronique dans les alliages semi-conducteurs III-V». Université Mentouri-Constantine. (2006)
- [28] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [29] C. Fiolhais, F. Nogueira, M.A.L. Marques, A Primer in Density-Functional Theory, Lecture notes in Physics, Vol. 620, Springer, Berlin, (2003), Chapitre 1 et 6.

[30] Gerald Bastard, Wave mechanics applied to semi-conductor heterostructures, Les éditions de physique, Paris, (1988).

[31] Soumia LARDJANE, Thèse de Doctorat « Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué: ZnO dopé au Cobalt » Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen (2013).

Chapitre II :

fondements théoriques

II-1-Introduction:

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. Ce sont des éléments essentiels de l'électronique et de l'informatique modernes puisqu'ils permettent de contrôler à la fois la direction du courant et son intensité.

La famille des semi-conducteurs est très vaste puisqu'elle va des éléments de la colonne du tableau périodique IV, Si et Ge aux composés de plusieurs colonnes tels que : binaires ternaires, et quaternaires.

Dans ce chapitre, nous allons rappeler des quelques propriétés physiques des matériaux semi-conducteurs : Sulfure de Lithium et le Sulfure de Sodium.

II-2-Définition d'un semi-conducteur:

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité électrique est intermédiaire entre celle des conducteurs et des isolants. Cette conductivité varie sous l'effet de la température, l'éclairement et la présence d'impuretés (dopage, défauts du réseau) [1].

II-3-Les propriétés électroniques :

II-3-1-La notion de bandes d'énergie dans un semi-conducteur:

Le comportement électrique des semi conducteurs est généralement modélisé à l'aide de la théorie des bandes ; modèle quantique en physique des solides, qui détermine les énergies permises des électrons dans un solide et permet de comprendre la notion de conductivité électrique, elle est issue de la théorie des orbitales moléculaires.

Ce modèle stipule qu'un électron peut prendre des valeurs d'énergie qu'on les nomme bandes permises, séparées par d'autres bandes appelées bandes d'énergies interdites.

Les bandes de faible énergie pleines, correspondant à des électrons participant au maintien de la structure cristalline ; ce sont des bandes dites de valence.

Les bandes de haute énergie vides, correspondant à des électrons participant à la conduction électrique, sont appelées bandes de conduction [2].

II-3-2-Bande interdite (gap énergétique):

Dans un semi conducteur comme dans un isolant, l'écart énergétique entre la bande de conduction et la bande de valence est appelé largeur de bande interdite (Energy band gap), ou tout simplement gap noté E_g , dans le quel, un porteur de charge ne peut se retrouver.

C'est un paramètre fondamental, déterminant les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs et évaluant ainsi, leur domaine d'application.

Dans les isolants, cette valeur de bande interdite est si grande que les électrons ne peuvent pas passer de la bande de valence à la bande de conduction.

Alors que pour les semi-conducteurs, cette bande est suffisamment petite pour qu'une excitation adéquate, permette aux électrons de la bande de valence de rejoindre la bande de conduction, ainsi le semi-conducteur peut transporter de l'électricité et donc devenir conducteur.

Par contre dans les métaux, on rencontre un chevauchement des bandes, les électrons peuvent passer directement de la bande de valence à la bande de conduction et circulent dans tout le solide [3].

Une structure de bandes comparative des trois types de matériaux métal, semi-conducteur et isolant est représentée sur la figure (II-1).

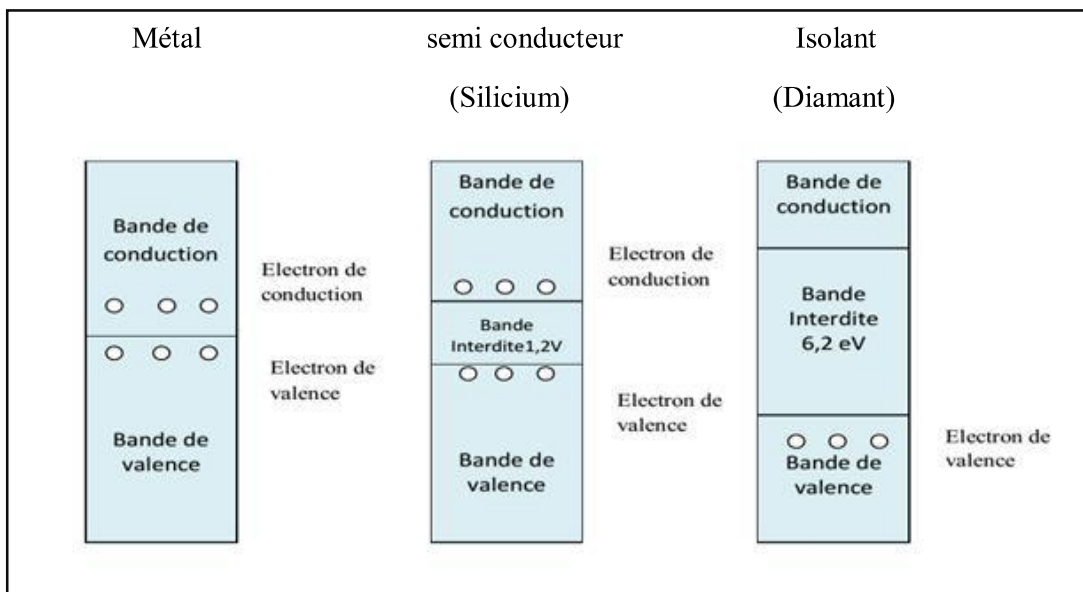


Figure II-1-Les structures des bandes énergétiques: Métal, semi conducteur, isolant [4].

II-3-3-Notion de gap direct et de gap indirect :

Cette notion de gap est liée à la représentation de la dispersion énergétique $E=f(k)$ d'un semi-conducteur, donnant la variation de l'énergie en fonction du vecteur d'onde k .

Ce diagramme permet de définir les extrema des bandes de conduction et de valence. Le gap étant défini, comme étant la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence [5].

Les structures de bandes représentées sur la figure (II-2) font apparaître deux types fondamentaux de semi-conducteurs : Ceux dans les quels, 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 ; sont dites semi-conducteurs à gap indirect. Ceux pour les quels, ces extrema sont situés en même point de l'espace des k ; sont dites semi-conducteurs à gap direct [5].

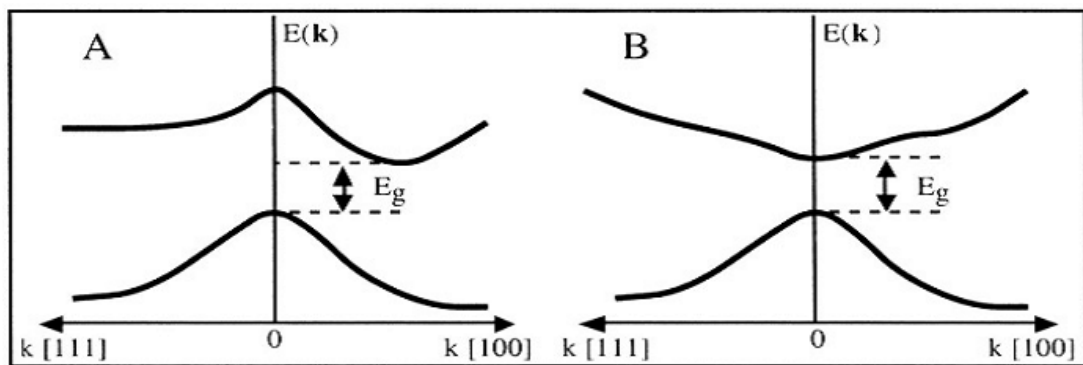


Figure II-2- Structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct [6]

II-4-Les propriétés optiques :

Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont intimement liées à leur structure électronique dans la mesure où elles mettent en jeu des transitions entre différents états électroniques [1].

L'interaction d'un électron avec un photon se fait, comme toute interaction, avec conservation de l'énergie et du vecteur d'onde. Les transitions optiques directes entre les extrêmes des bandes de valence et de conduction apparaissent verticales radiatives dans le diagramme de bande des électrons. [7].

Dans le cas d'un semi-conducteur à bande interdite indirecte, les transitions optiques à travers le gap ne peuvent avoir lieu que grâce à une interaction supplémentaire : transitions obliques (non radiatives) par exemple celle d'un phonon [8].

Dans la figure (II-3) les deux type de transition directe et indirecte.

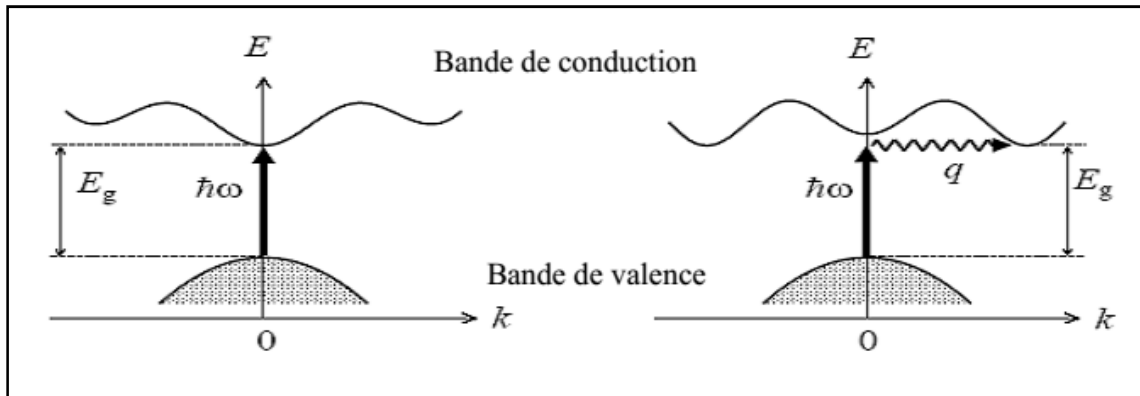


Figure II-3-les transitions optiques directes et indirectes [9]

II-5-Sulfure de lithium (Li_2S)

II-5-1-Description cristallographique :

Le Sulfure de Lithium est le composé inorganique de formule Li_2S . Il cristallise dans le motif anti-fluorine, décrit comme sel $(\text{Li}^+) 2\text{S}^{2-}$. Il forme une poudre délicate blanchâtre jaune-blanc. Dans l'air, il s'hydrolyse facilement pour libérer de l'hydrogène sulfuré (odeur d'œuf pourri).

II-5-2-Comment les obtenir:

Le Sulfure de Lithium est préparé en traitant le Lithium avec du Soufre. Cette réaction est conduite commodément dans de l'ammoniac anhydre. $2 \text{Li} + \text{S} \rightarrow \text{Li}_2\text{S}$

Le produit d'addition de triéthylborane soluble dans le THF du sulfure de lithium peut être généré en utilisant un superhydride

II-5-3-Utilisations:

Le Sulfure de Lithium a été considéré comme utilisé dans des batteries au lithium-soufre. Les avantages de la batterie lithium-soufre résident avant tout dans sa capacité de stockage

(densité énergétique), mais ils sont aussi économiques et écologiques. Le soufre est en effet une matière première relativement bon marché et que l'on trouve partout, contrairement à des métaux coûteux comme le cobalt utilisé dans les batteries lithium-ion. Ce point est important, car le prix des matériaux représente une partie très importante de l'ensemble des coûts d'une batterie. Du point de vue écologique, la batterie lithium-soufre permet de se passer de métaux lourds et aucun produit chimique toxique n'est utilisé lors de sa fabrication.

II-6-Sulfure de sodium (Na_2S):

II-6-1-Description cristallographique:

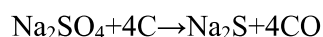
Le Sulfure de Sodium est un composé chimique de formule Na_2S qu'on trouve couramment sous la forme nonhydraté $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Hydraté ou pas, il se présente sous la forme d'un solide blanc soluble dans l'eau et donc les solutions sont fortement basiques. Exposé à l'air humide, il dégage du sulfure d'hydrogène H_2S , ce qui lui donne une odeur d'œuf pourri.

Le Sulfure de Sodium adopte une structure cristalline anti-fluorine. Le sel se dissocie en solution aqueuse mais comme l'ion S^{2-} est une base trop forte, il réagit avec l'eau pour donner l'ion HS^- .

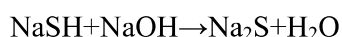
La réaction de dissolution peut ainsi se résumer par : $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{HS}^- + \text{HO}^-$

II-5-2-Comment les obtenir :

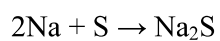
On le produit industriellement à partir de Sulfate de Sodium et de Carbone contenu dans la houille suivant la réaction [10] :



Il est aussi possible de le créer industriellement à partir de sulfhydrate de sodium en réaction avec de la soude :



En laboratoire, le sel anhydre est préparé par réaction de Soufre avec du Sodium dans de l'ammoniac liquide anhydre. La réaction peut également être menée dans du THF en présence de traces catalytique de naphthalène. Le bilan est alors [11] :

**II-5-3-Utilisations:**

- Il a un rôle important dans les industries organiques, le spectre en raison de ses propriétés en retour où il pénètre dans les composés aminés industrie.
- Il a un rôle important dans le secteur minier.

Références :

- [1] Mme BAGHDADLI Nawel Thèse de Doctorat « Évolution Du paramètre exciton de Bohr fonction des Propriétés Optoélectroniques des semi-conducteurs III-V ».
- [2] C. Ngô-Hélène Ngô, physique des semi-conducteurs, 3 Ed. Dunod, (2007).
- [3] C. Kittel, « Physique de l'état solide », Ed. Dunod Université (1983).
- [4] MEZRAG Fadila Thèse de Doctorat « Etude des propriétés optoélectroniques et diélectriques des matériaux semi-conducteurs » université Mohamed Khaider Biskra.
- [5] H. Mathieu, « Physique des semi conducteurs et des composants électronique », 4 Ed. Masson (1998).
- [6] Alain Ricaud, Convertisseurs photovoltaïques, (2007).
- [7] F. Chandezon et P. Reiss, Techniques de l'ingénieur RE 22-14 (2004).
- [8] BAH I Ouafa Mémoire master « les semi conducteurs binaires utilisés dans les composants optoélectronique » université kasdi Merbah Ourgla.
- [9] Jean-Marc Frigerio Institut des Nano Sciences de Paris. Ecole d'automne "Modilisation" (2004).
- [10] Holleman, A. F. Wiberg, E. « Inorganic Chemistry » Academic Press: San Diego, (2001). (ISBN 0-12-352651-5).
- [11] J. H. So and P. Boudjouk, « Hexamethyl-disilathiane », Inorganic Syntheses, (1992). (DOI 10.1002/9780470132609.ch11)

Chapitre III :

Résultats et discussion

III -1-Détails de calcul :

Dans ce chapitre, nous discutons et présentons les résultats de nos calculs tels que les propriétés structurales, électroniques, et optiques des deux composés Li_2S (Lithium Sulfide) et Na_2S (Sodium Sulfide) dans le cadre de la DFT (Density Functional Theory) [1-2]. Les calculs ont été réalisés par la méthode des pseudo-potentiels (Pseudo-potential de **Troullier Marttin** et le Pseudo-potential **Hartwigzen Geodecker Hutter**), en utilisant l'approximation (GGA-PBE).

Les composés Li_2S et Na_2S se cristallisent dans la structure cubique à faces centrées de type anti fluorine. Ces deux réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale le long de la direction [111] (les atomes S occupent les sites de CFC et chaque atome de S est entouré par huit atomes de Li (Na) dont les positions suivent $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$). Les électrons de valence des atomes Li et Na et S sont respectivement $1\text{S}^2 2\text{S}^1$ (3 électrons de valence) et $2\text{P}^6 3\text{S}^1$ (1 électron de valence) et $3\text{S}^2 3\text{P}^4$ (6 électrons de valence). Les calculs sont faits en utilisant le code Abinit qui permet de calculer l'énergie totale, la densité et la structure de bande des cristaux et des molécules. Ce code utilise la DFT pour modéliser les interactions entre les électrons, la théorie de pseudo-potential pour la modélisation de l'interaction ions-électrons. Dans notre calcul, on a utilisé l'approximation (GGA-PBE). Notons que nous avons utilisé les pseudo-potentiels disponibles au site Web d'Abinit sans aucune modification. Pour un calcul ab initio dans le cas d'une méthode pseudo potentiels Alors, il y a trois ajustements à effectuer :

- Un choix sur l'énergie de coupure (cutoff energy) E_{cut} pour assurer la convergence de l'énergie totale E_T
- Un échantillonnage de la première zone de Brillouin par des points k suffisamment nombreux et bien placés.
- Un nombre suffisant de bandes électroniques.

Le nombre de points k et la valeur de l'énergie de coupure E_C sont déduits par des tests de convergence sur l'énergie totale. L'intégration de la zone de Brillouin est remplacée par une sommation discrète sur un ensemble de points-k spéciaux en utilisant la technique de des points k spéciaux utilisés et les énergies des coupures utilisées pour les deux composés sont: $\mathbf{nkpt} = 4 \times 4 \times 4$ et $E_{\text{cut}} = 60$ Hartree pour les deux composés, Notre étude a été portée sur la recherche des propriétés structurales, électroniques, et optiques des (Li_2S et Na_2S).

III-2-Propriétés structurales:

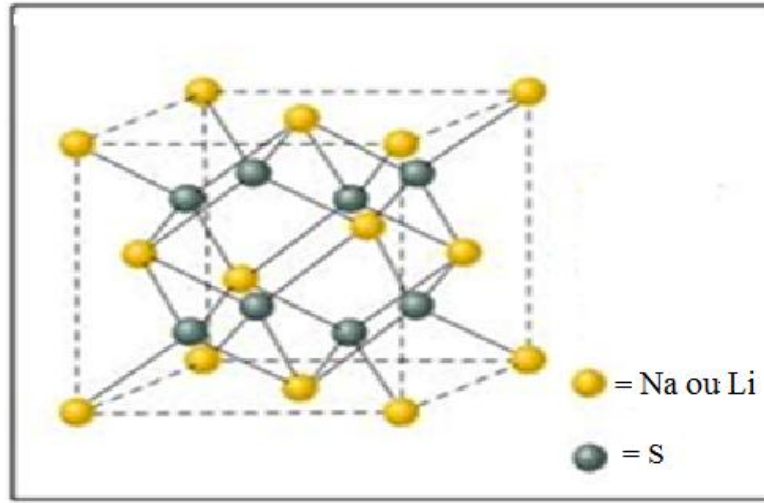


Figure III-1-Les structures cristallines des Na_2S et Li_2S anti-fluorine

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier, La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques).

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ajustés par l'équation d'état de **Murnaghan** qui est donnée par l'expression suivante :

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

Les figures (**Figure III-2**) et (**Figure III-3**) illustrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés semi-conducteurs, les résultats obtenus pour les grandeurs à l'équilibre tels que les paramètres de réseau et les modules de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression et l'énergies à l'équilibre sont regroupés dans les tableaux (**Tableau III-1**) et (**Tableau III-2**), Nous avons aussi inclus dans le tableau les résultats expérimentaux et les résultats théoriques obtenus par d'autres méthodes théoriques pour faciliter la comparaison avec nos résultats.

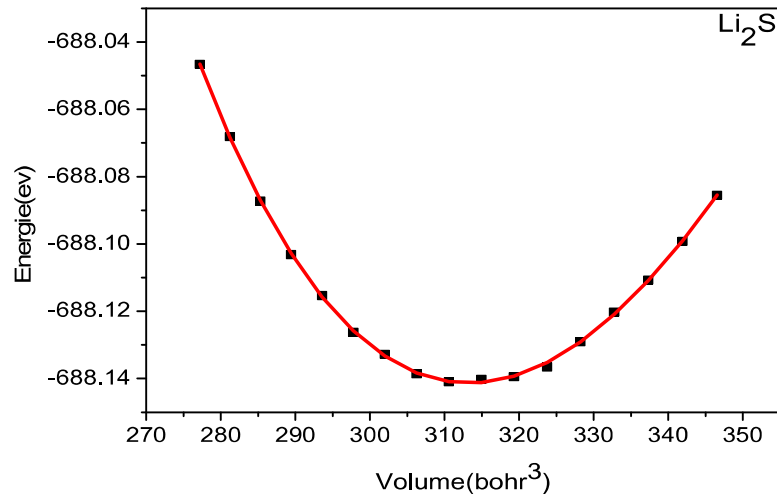


Figure III-2-L'énergie en fonction de volume de la maille élémentaire de Li_2S

Li_2S	$\alpha_0(\text{\AA})$	B_0 (GPa)	B_0'	$E_0(\text{eV})$
Nos calculs	5.7032	40.2172	3.86976	-688.14137
Autres calculs	5.811 [3]	41.00 [3]	-	-
	5.817 [4]	52.46 [4]		
	5.475 [4]	51.47 [4]		
	5.513 [4]	47.55 [4]		
	5.575 [4]	41.36 [4]		
Expérience	5.708 [5]	45.70 [6]	-	-

Tableau III-1-Le paramètre de réseau α_0 et le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' par rapport à la pression et l'énergie équilibre E_0 pour le composant Li_2S

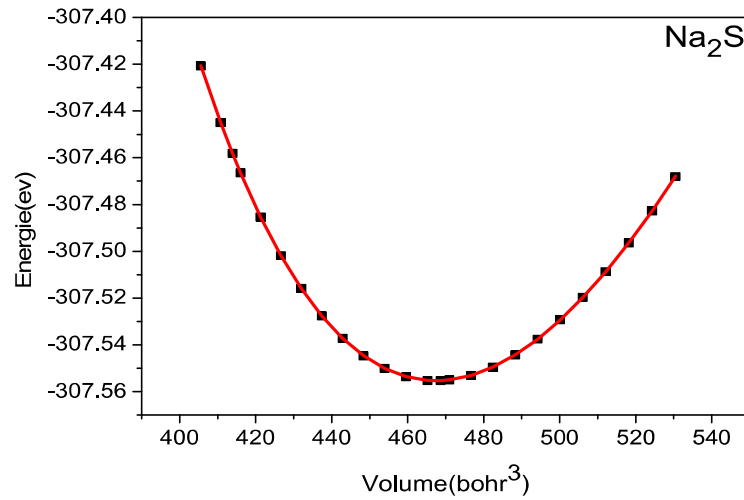


Figure III-3-L'énergie en fonction de volume de la maille élémentaire de Na₂S

Na ₂ S	$\alpha_0(\text{\AA})$	B_0 (GPa)	B_0'	$E_0(\text{ev})$
Nos calculs	6.5170	34.5716	4.22581	-307.55531
Autres calculs	6.634 [1]	28.20 [1]	-	-
	6.644 [2]	39.00 [2]		
	6.264 [2]	38.80 [2]		
	6.299 [2]	34.84 [2]		
	6.375 [2]	29.94 [2]		
Expérience	6.526 [3]	49.00 [4]	-	-

Tableau III-2-Le paramètre de réseau α_0 et le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' par rapport à la pression et l'énergie équilibre E_0 pour le composant Na₂S

Remarquons :

-Le paramètre de maille calculé pour Li₂S (5.703Å) et Na₂S (6.517Å) est plus proche aux valeurs expérimentales de la référence [3].

-Les modules de compressibilité B_0 égale (40.21GPa) pour le Li_2S et (34.57GPa) pour le Na_2S , ces valeurs sont en accord qualitatif avec les résultats d'autres simulations.

-Le paramètre de réseau évolue en augmentant le nombre atomique des éléments Li et Na, par contre le facteur de compressibilité diminue et sa dérivée augmente, donc la dureté du matériau augmente.

-Il est bien connu que le produit maille de module de compression et le volume de la maille élémentaire, pour les composées est constante, nos résultats le confirment.

-le taux d'erreur trouvé par rapport à l'expérience [3] est (0.08% (Li_2S)), (0.13% (Na_2S)) pour les paramètres des mailles, respectivement.

III-3- Les Propriétés électroniques:

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 zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction.

La séparation entre la plus haute et la plus basse des bandes de valences et conduction respectivement est la bande interdite ou gap.

Li_2S	$\Gamma\text{-L}$	$\Gamma\text{-}\Gamma$	$\Gamma\text{-X}$	$\Gamma\text{-W}$	$\Gamma\text{-K,U}$
Nos calculs	6,05782	4,23088	3,3879	5,46477	4,58087
Autres calculs	-	4.46 [5]	3.15 [5]	-	-

Tableau III-3-les gaps énergétiques de composé Li_2S

Na_2S	$\Gamma\text{-L}$	$\Gamma\text{-}\Gamma$	$\Gamma\text{-X}$	$\Gamma\text{-W}$	$\Gamma\text{-K,U}$
Nos calculs	4,80476	2,50439	3,86226	4,83709	4,56715
Autres calculs	-	3.05[5]	-	-	-

Tableau III-4-les gaps énergétiques de composé Na_2S

Le gap fondamental pour le Li_2S égale 3,3879eV (Γ -X) et pour le Na_2S 2,50439eV (Γ - Γ)

La figure (III-4) représente la structure de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la 1^{ère} zone de Brillouin à la structure Li_2S .

La figure (III-5) représente la structure de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la 1^{ère} zone de Brillouin à la structure Na_2S .

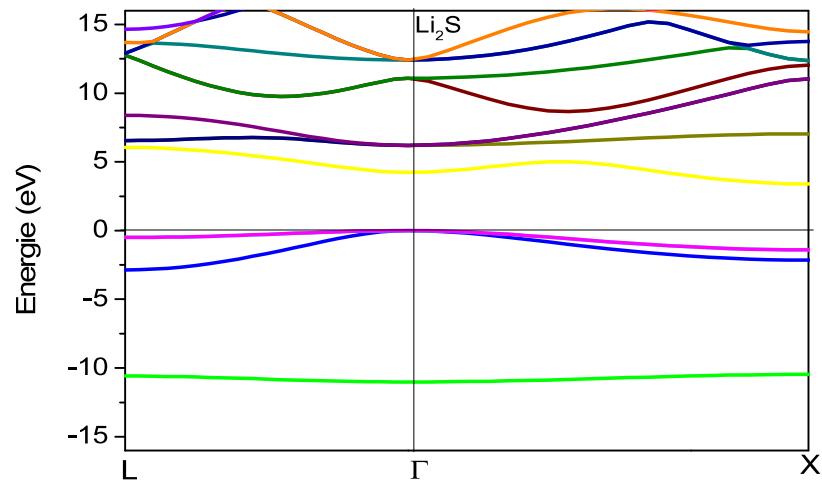


Figure III-4-Structure de bandes électroniques de composé Li_2S

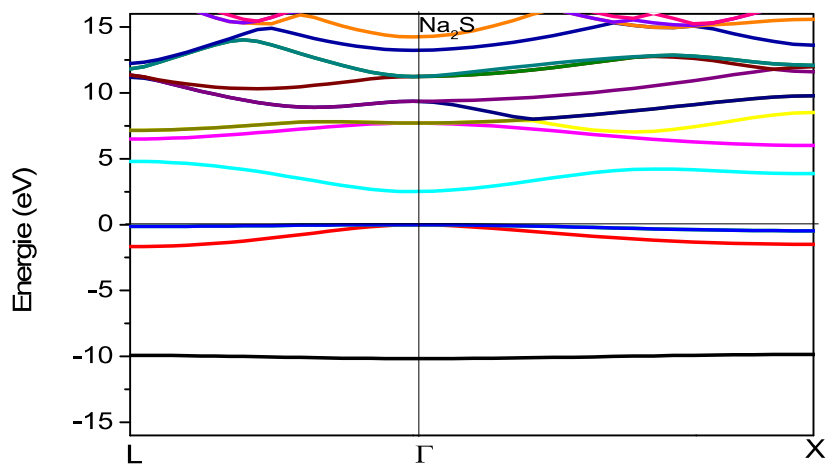


Figure III-5-Structure de bandes électroniques de composé Na_2S

Remarquons: Comme pour tous les semi-conducteurs, ils se caractérisent par leur bande interdite (gap), que sépare les derniers états occupés de la bande de valence et les états libres de bandes de conduction, l'énergie maximale de la bande de valence se situe au point Γ et l'énergie minimale de la bande de conduction au point X , donc le Li_2S est un semi-conducteur à gap indirect et contrairement le Na_2S est un semi-conducteur à gap direct.

Au meilleur de notre connaissance, aucune étude expérimentale à été effectuée sur les propriétés électroniques de ces matériaux, Afin d'élucider la nature des structures de bandes électroniques, et le caractère de liaison, nous avons calculé les densités d'états totales (TDOS: Total Density of State) et les densités d'états partielles (PDOS : Partiel Density of State).

Nos résultats sont affichés, sur les figures **(III-6)** et **(III-7)** dans les intervalles d'énergie différentes.

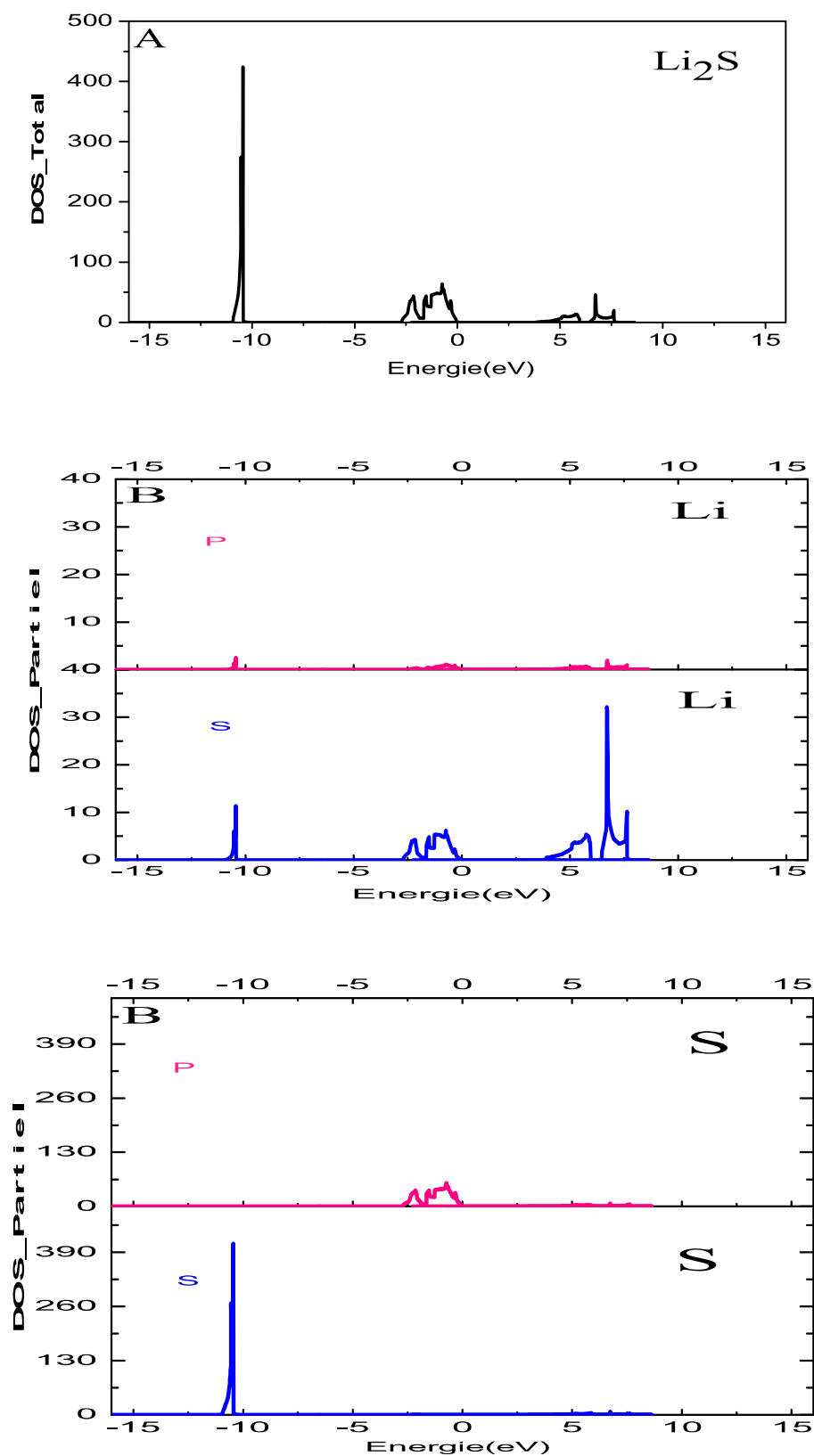


Figure III-6-Densités d'états (DOS) total(A) et partielles(B) de Li_2S

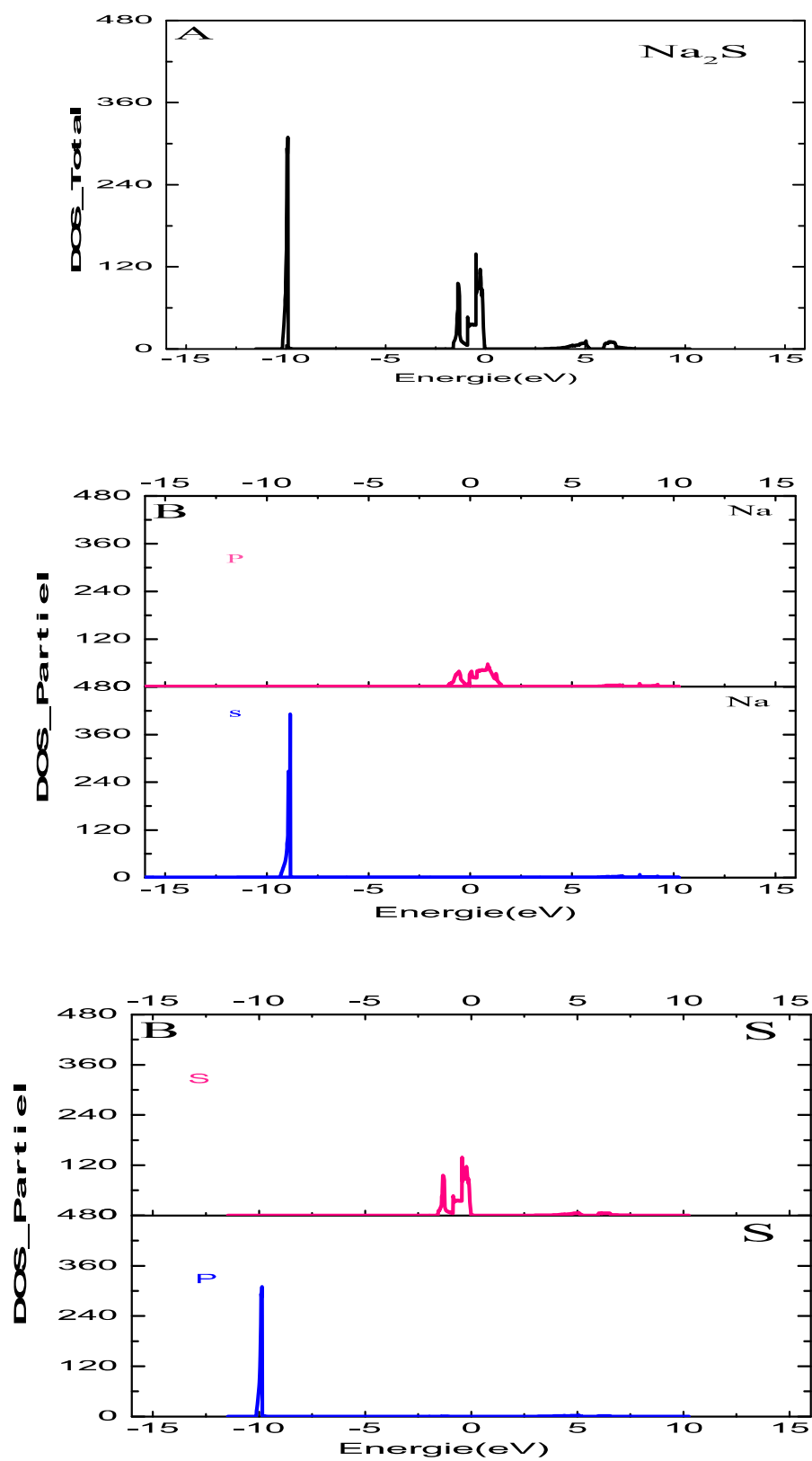


Figure III-7-Densités d'états (DOS) total(A) et partielles(B) de Na_2S

-Pour le Li_2S on remarque trois pics fondamentaux, dans l'intervalle $[-13, -10]$ on observe le premier pic qui essentiellement de l'état s de l'atome S .

Le deuxième pic apparaît dans l'intervalle $[-3, 0]$ du à l'état p de l'atome S .

Le troisième pic apparaît dans l'intervalle $[3, 8]$ est du à l'état s de l'atome Li .

-Pour le Na_2S on remarque deux pics fondamentaux, dans l'intervalle $[-11, -8]$ observe le premier pic qui essentiellement de l'état p de l'atome S

Le deuxième pic apparaît dans l'intervalle $[-4, 1]$ du à l'état s de l'atome S .

-D'après l'analyse des courbes des densités d'états on peut conclure que le type de liaison de composés Li_2S et Na_2S est ionique pour les deux composés.

III-4-Les Propriétés optiques:

Pour calculer les transitions optiques inter bandes possibles, direct et indirect dans un matériau à l'état solide, il faut calculer les composantes du tenseur diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$. En raison de la symétrie de la structure cubique du cristal du composé, qui peut être considéré comme isotrope en ce qui concerne la propagation de la lumière, par conséquent, nous avons besoin de calculer une seule composante du tenseur diélectrique. La dépendance de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ des photons incidents de fréquence ω est donné par:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{\text{BZ}} |\mathbf{M}_{cv}|^2 \delta[\omega_{cv}(\mathbf{k}) - \omega] d^3\mathbf{k} \quad (\text{III-2})$$

Où l'intégrale est bornée par la première zone de Brillouin.

$\mathbf{M}_{cv} = \langle \mathbf{u}_{ck} | \delta \cdot \nabla | \mathbf{u}_{vk} \rangle$ Sont les éléments des moments dipolaires et δ est le potentiel vecteur définissant le champ électrique. $\mathbf{M}_{cv}$ Sont les éléments de matrice pour les transitions entre les états de la bande de valence $|\mathbf{u}_{vk}\rangle$ et les états de la bande de conduction $\langle \mathbf{u}_{ck}|$.

L'énergie de transition correspondante à ces états est :

$$\hbar \omega_{cv} = E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) \quad (\text{III-3})$$

La partie réelle de la fonction diélectrique peut être obtenu à partir de la partie imaginaire en utilisant la relation de Kramers-Kronig :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III-4})$$

Où **P** est la valeur de l'intégral principe.

Nous avons calculé le coefficient d'absorption **I(ω)** et la fonction de perte d'énergie **L(ω)** sont explicitement calculés à partir en utilisent:

$$I(\omega) = 2\omega \left(\frac{[\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)]^{1/2} - \epsilon_1(\omega)}{2} \right)^{1/2} \quad (\text{III-5})$$

$$L(\omega) = \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} \quad (\text{III-6})$$

L'indice de réfraction (partie réelle et partie imaginaire) à partir des expressions:

$$K(\omega) = \left(\frac{[\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)]^{1/2} - \epsilon_1(\omega)}{2} \right)^{1/2} \quad (\text{III-7})$$

$$n(\omega) = \left(\frac{[\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)]^{1/2} + \epsilon_1(\omega)}{2} \right)^{1/2} \quad (\text{III-8})$$

Les parties et imaginaires de la fonction diélectrique complexe calculées en fonction de l'énergie sont présentés dans les figures **(III-8)** parties réelles et **(III-9)** parties imaginaires.

A partir de la connaissance de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ nous pouvons déterminer une quantité physique important, à savoir la constante diélectrique statique $\epsilon(0)$, que est définie comme la limite de basse d'énergie de la partie réelle de la fonction diélectrique et représente la réponse d'une matériau diélectrique a un champ électrique statique ,La constante diélectrique statique $\epsilon(0)$ obtenue est 4.30 pour le Li_2S et 2.80 pour le Na_2S .

Les fréquences des plasmas écrantés ω_p , que sont définis comme états l'intersection zéro de la partie réelle de la fonction diélectrique est trouvée 7.07eV pour le Li_2S et 4.75eV pour le Na_2S .

Puisque $\epsilon_2(\omega)$ pour le Li_2S directement lié à la structure de bande d'énergie, le seuil de $\epsilon_2(\omega)$ apparaissant à 3.28 eV est due à les transitions optiques directs entre la plus haute de bande de valence et la plus basse de bande de conduction le long de la direction **X** et **Γ**.

Et puisque $\epsilon_2(\omega)$ pour le Na_2S indirectement lié à la structure de bande d'énergie, le seuil de $\epsilon_2(\omega)$ apparaissant à 1.24 eV est due à les transitions optiques indirects entre la plus haute de bande de valence et la plus basse de bande de conduction le long de la direction Γ et Γ .

Une comparaison de $I(\omega)$ donné a la figure (III-10) avec les spectres de la partie imaginaire de la fonction diélectrique révélé que les régions d'absorption fortes pour ce matériau se produisent là où $\epsilon_2(\omega)$ à de grandes valeurs. Ces régions d'absorption sont les gammes d'énergie des photons incidents dans lesquels ce matériau doit être optiquement excité.

Les bords tranchants des coefficients d'absorption et les coefficients d'extinction montrent également des relations proches avec $\epsilon_2(\omega)$. Ces bords tranchants en K et I pour les semi-conducteurs émergent en raison du fait que les photons incidents ayant une énergie inférieure que l'énergie nécessaire pour élever un électron sur un gap sont incapables de provoquer une excitation optique.

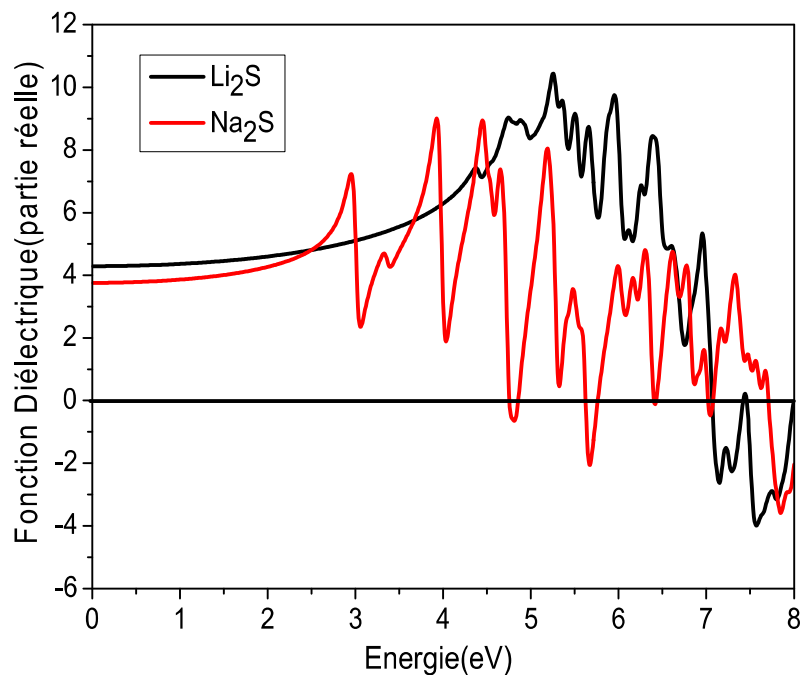


Figure III-8-Les parties réelles de la fonction diélectrique (Li_2S et Na_2S)

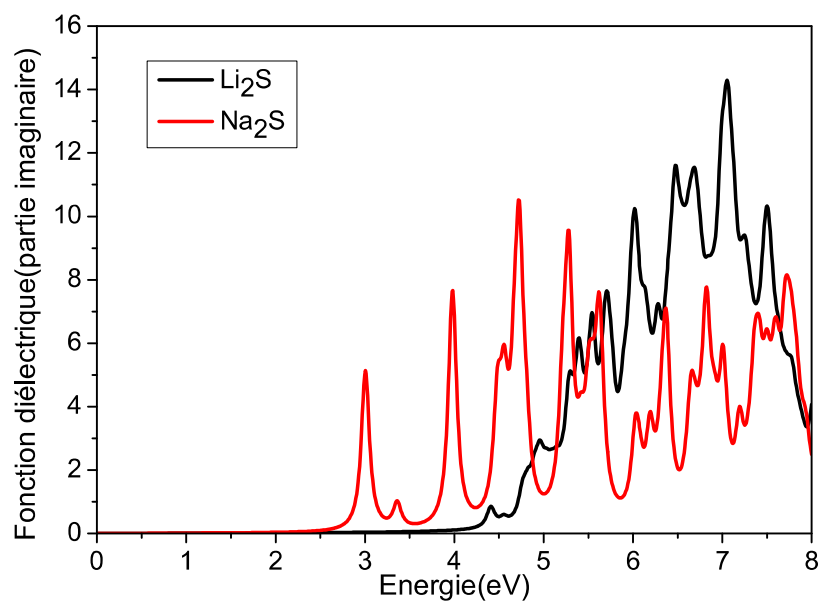


Figure III-9-Les parties imaginaires de la fonction diélectrique (Li_2S et Na_2S)

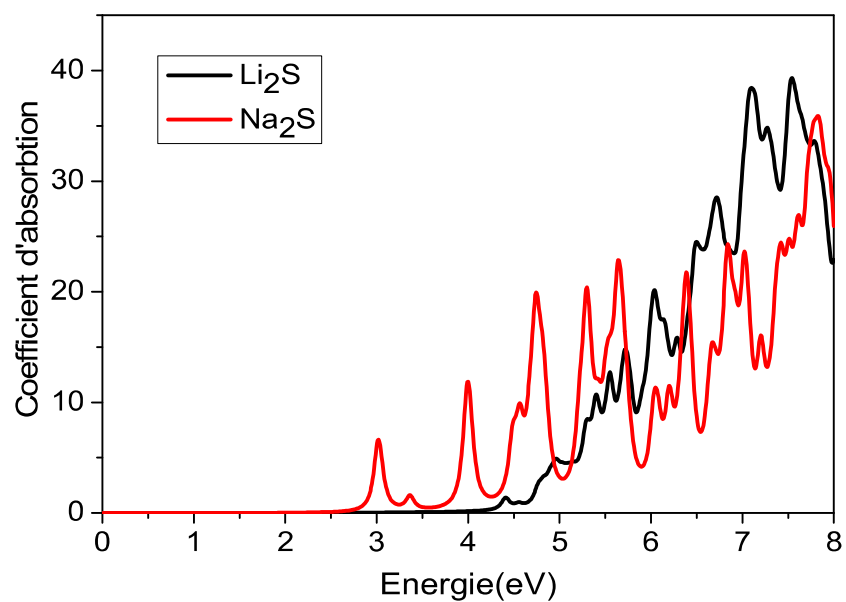


Figure III-10-Le Coefficient d'absorption (Li_2S et Na_2S)

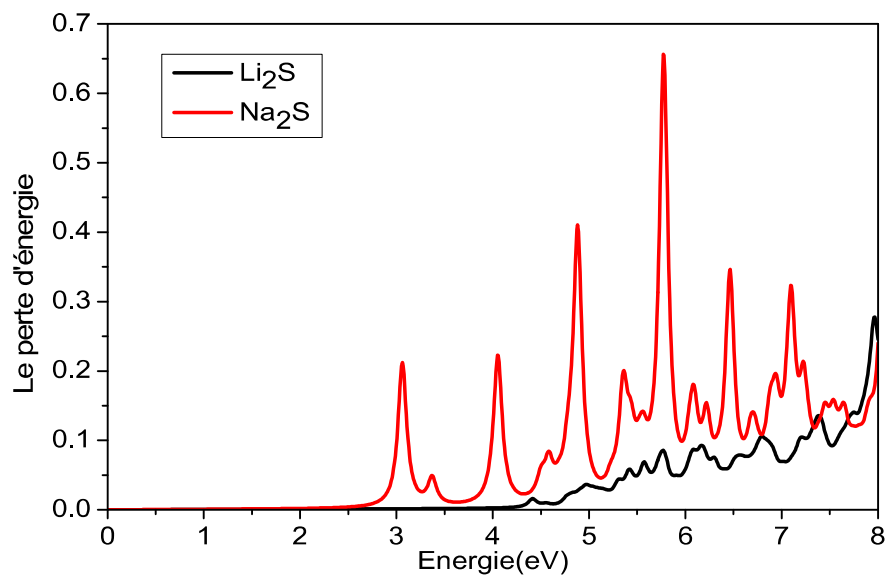


Figure III-11-Le perte d'énergie (Li_2S et Na_2S)

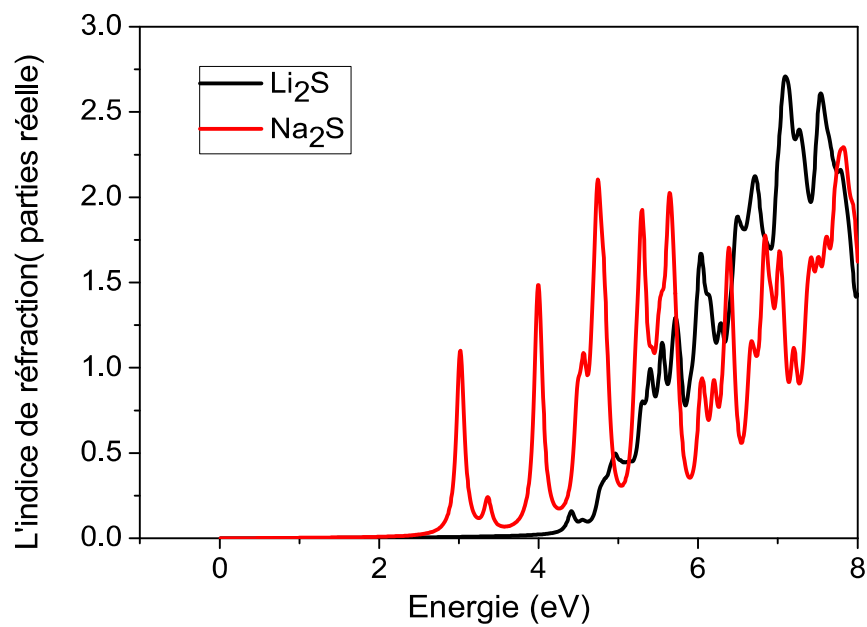


Figure III-12-Parties réelle de l'indice de réfraction (Li_2S et Na_2S)

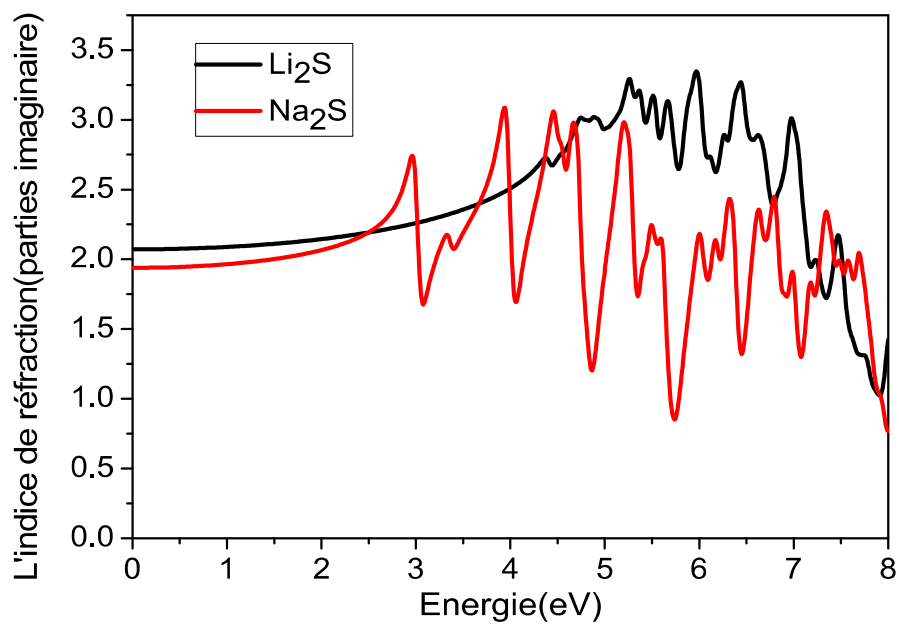


Figure III-13-Parties imaginaire de l'indice de réfraction (Li_2S et Na_2S)

Références:

- [1] P.Azavant, A. Lichanot, and M. Repat, Acta Crystallogr. B 50, 279 (1994).
- [2] J.C. Schon, Z. Cancarevic, and M. Jansen, J.Chem. Phys. 121, 2289 (2004).
- [3] E.Zintl, A. Harder, and B. Dauth, Z. Elektrochem. 40, 588 (1934).
- [4] W.Buehrer and H. Bill, Helv.Phys. Acta 50, 431 (1977).
- [5] Yu.N. Zhuravlev, A. B. Kosobutskii, and A. S. Poplavnoi, Russ. Phys. J. 48, 138 (2005).

Conclusion générale:

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales qui caractérisent l'état fondamental: de paramètre de maille, module de compressibilité, et sa dérivée, électroniques: structure de bandes, densité d'états, optiques: fonction diélectrique, coefficient d'absorption, indice de réfraction et la fonction de perte d'énergie des composés Li_2S et Na_2S avec par la méthode des pseudo-potentiels et ondes planes dans le cadre de la DFT ,et l'approximation gradient généralisée (GGA-PBE) Nous tenons, à souligner les points essentiels suivants:

Notre paramètre de maille à l'équilibre a_0 calculé pour les deux matériaux est en accord raisonnable avec les résultats expérimentaux et les autres références éditées dans la littérature, Le module de compressibilité B_0 est en excellent accord avec celles calculés dans les travaux précédents.

De la structure des bandes: l'énergie maximale de la bande de valence se situe au point Γ et l'énergie minimale de la bande de conduction au point X donc le Li_2S est un semi-conducteur à gap indirect, et indique la présence d'un gap direct au point le semi-conducteur Na_2S . Nous avons calculé et analysé les densités partielles d'états (PDOS).

Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique complexe calculée en fonction d'une large gamme de l'énergie des photons incidents sont présentés. Le constant diélectrique statique $\epsilon(0)$ obtenue est 4.30 pour le Li_2S et 3.80 pour le Na_2S .

Résumé:

Dans ce mémoire, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques de deux composés semi conducteurs: le sulfure de lithium Li_2S et le sulfure de sodium Na_2S dans la phase anti fluorine. Nous avons utilisé un calcul ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) combinée avec la méthode de pseudo potentiel et ondes planes. Les résultats obtenus par la simulation sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et les calculs disponibles.

Mots clés: calcul ab-initio, DFT, Li_2S , Na_2S , pseudo potentiel.

Abstract:

In this work we investigate structural electronic and optical properties of the two semi conductor compounds; Lithium Sulfide Li_2S and Sodium Sulfide Na_2S . In all this study we used an ab-initio calculation based on the density functional theory (DFT) combined with the pseudo potential plane waves method. The results of the simulation are in good agreement with the experimental results and the available theoretical calculation.

Key words: ab-initio calculation, DFT, Li_2S , Na_2S , pseudo potential.

ملخص:

في مذكرتنا هذه قمنا بدراسة الخصائص الهيكلية, الالكترونية و الضوئية للمركبين الشبه موصلين كبريتيد الليثيوم Li_2S و كبريتيد الصوديوم Na_2S . في جميع الدراسات استعملنا الحساب ب ab-initio و الذي يعتمد على نظرية الكثافة الدالية (DFT) بطريقة الكمون الكاذب و الأمواج المستوية نتائج المحاكاة في اتفاق جيد مع النتائج التجريبية و الحسابات النظرية المتاحة.

الكلمات المفتاحية: حساب ب ab-initio, Li_2S , Na_2S , DFT, الكمون الكاذب.