



N° d'ordre :/2016

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

Université Mohamed Boudiaf - M'sila

Faculté des Sciences

Département de Physique

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MASTER

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Physique Appliquée : Physique des matériaux intelligents**

Par

YAAKOUBI Assia

THEME

**ETUDE DE PREMIER PRINCIPE DES PROPRIETES
PHYSIQUES FONDAMENTALES DE Li_2S**

Soutenue le : 04/06/2016

Devant le jury composé de :

MEZRAG Fadila

Prof Univ. de M'sila

Président

SAIB Salima

MCA Univ. de M'sila

Rapporteur

BOUARISSA Nadir

MCB Univ. de M'sila

Examineur

Promotion Juin 2016

Remerciements

Avant tout, El hamdou Li « Allah » qui m'a aidé à réaliser ce travail.

*Je remercie mon encadreur S.A.B SALMA, Professeur "A" à l'université de M'sila, pour
m'avoir suivi durant*

Mon travail de mémoire, pour ses conseils précieux et la compétence

De son encadrement.

Il m'est aussi très agréable de remercier Mme M.L.Z.R.G. Fadila,

Maître de conférences à l'université de M'sila, qui m'a fait l'honneur de présider

Le jury de mémoire.

Mes remerciements les plus élogieux à Monsieur BOUARGISSA Nadir,

Professeur à l'université de M'sila, qui a bien voulu

accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Je remercie également tous mes amis avec qui j'ai divisé tant de

moments de la vie, contente et difficile, et qui m'ont aidé à croiser

Certains essais au cours de cette période.

Dédicace

Merci Allah (mon dieu) de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve et le bonheur de lever mes mains vers le ciel et de dire "Ya Kaycum"

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma

mère ...

À mon père, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner

L'aide et à me protéger.

À mes frères et mes sœurs

À mes amies.

À tous ceux qui me sont chères.

À tous ceux qui m'aiment.

À tous ceux que j'aime.

Je dédie ce travail.

ASSIA

Liste des figures

Figure (II.1) : Pasteurisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel.

Figure (VI.2): La variation de la pression en fonction du V/V_0 de Li_2S

Figure (VI.3): structure de bandes de Li_2S

Figure (VI.4): Densités d'états (DOS) totale et partielles de Li_2S

Figure (VI.5): Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction des énergies des photons incidents

Figure (VI.6): L'absorption en fonction des énergies des photons incidents

Figure (VI.7) : L'indice de réfraction en fonction des énergies des photons incidents

Figure (VI.8): La réflectivité en fonction des énergies des photons incidents

Figure (VI.9) : La conductivité en fonction des énergies des photons incidents

Liste des tableaux

Table.VI.1 :Le paramètre de réseau calculé a_0 , le module de compressibilité B et sa dérivée B' de Li_2S au sein de GGAPBsol

Tableau.VI.2:Les coefficients élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , module de compression B (GPa)

Tableau.VI.3: Les coefficients de cisaillement G , G_v , G_R et Young E , Poisson σ , isotropie A , universel isotropie A^U et shear isotropie A_{Shae}

Tableau.VI.4: La densité de masse ρ , la vitesse longitudinal V_L , transversale V_T et moyenne V_m , la température de Debye $\Theta_D(\text{K})$ et les vitesses de propagations $V_L[100]$, $V_T[100]$, $V_L[110]$, $V_{T1}[110]$, $V_{T2}[110]$, $V_L[111]$, $V_{T1}[111]$, $V_{T2}[111]$ de Li_2S .

Tableau.VI.5 : Les gaps Γ -X, X, W ; la masse effective relative de trou de la dernière bande de valence et d'électron de la première bande de conduction.

TABLE DES MATIERES

Liste des tableaux.....	III
Liste des figures.....	V
Introduction générale.....	1
Références.....	2

Chapitre I : Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

I.1. Introduction	4
I.2. Equation de Schrödinger	4
I.3. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	5
I.4. La méthode Hartree-Fock	5
I.4.1. L'approche Hartree	5
I.4.2. L'approche Hartree-Fock.....	6
I.5. Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité.....	7
I.5.1. Le théorème de Hohenberg et Kohn	8
I.5.2 Approche de Kohn et Sham.....	9
I.5.3 Les différentes méthodes de résolution des équations de <i>Kohn-Sham</i>	10
I.5.4. Fonctionnelle d'échange-corrélation	12
I.5.4.1. Approximation de la Densité locale (LDA).....	12
I.5.4.2. Approximation du Gradient généralisé (GGA).....	13
I.5.4.3. L'approximation EV GGA (Engel- Vosko).....	13
I.6. Conclusion	14
Références.....	15

Chapitre II : La théorie de pseudo potentiel et des ondes planes

II.1. La théorie de pseudo potentiel et des ondes planes.....	16
---	----

II.1.1 Introduction	16
II.1.2 Théorème de Bloch	16
II.2.1 une base d'onde plane et sa troncature	17
II.2.2.A propos de l'approximation du pseudo-potentiel.....	18
II.2.3.1 Approche du pseudopotentiel	19
II.2.3.2. Pseudopotential a norme conservée	21
Références.....	24

Chapitre III : fondements théoriques

III.1. Les propriétés élastiques.....	25
III.1.1. Introduction	25
III.1.2. Energie et tenseur des constantes élastiques.....	25
III.1.3. Le tenseur de déformation.....	26
III.1.4. Le tenseur des contraintes.....	26
III.1.5. Relation contrainte-déformation.....	27
III.1.6. Cristal à symétrie cubique	28
III.1.7. Contraction latérale et coefficient de poisson.....	28
III.1.8. Extension uni-axiale.....	28
III.1.9. Cisaillement simple.....	29
III.1.10. Compression uniforme.....	29
III.1.11. Formules des modules d'élasticité pour des solides poly Cristallins.....	30
III.1.12. Les conditions de stabilité mécanique.....	31
III.1.13. Les facteurs d'anisotropies.....	31
III.1.14. La température de Debye.....	31

III.2. Propriétés électroniques.....	32
III.2.1. Structure de bande d'énergie électroniques.....	32
III.2.2. Gap direct – Gap indirect.....	33
Références.....	34

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Le code de CASTEP.....	35
VI.2- Détails de calcul.....	36
VI.3. Propriétés structurales du composé Li_2S	37
VI.4. Les Propriétés Elastiques.....	39
IV.5. Les Propriétés Electroniques.....	41
VI.6. Les Propriétés Optiques.....	44
Conclusion générale.....	49
Références.....	50

Introduction générale

Les calculs de structures électroniques effectués par les physiciens du solide ont constitué un outil très efficace de compréhension des relations existant entre Structures cristallographiques et propriétés physico-chimiques [1], et en particulier, les méthodes *ab-initio*, qui sont devenues aujourd'hui un outil incontournable dans le calcul des propriétés Structurales, électroniques et élastiques et optique des systèmes les plus complexes ainsi que d'autres propriétés Physiques. [3] 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.

La simulation actuelle a été effectuée par le code CASTEP (Cambridge serial total Ennery Package). Ce programme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), il a Utilisé une technique de couplage entre « PW » l'approche des ondes planes et « PP » les Pseudo-potentiels. [4] Ce programme permet d'obtenir l'énergie totale à l'état fondamental du système.

Le but de ce travail est de calculer les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques du composé Sulfure de Lithium , Li_2S .

Le sulfure de lithium est un composé inorganique du lithium. Il réagit avec les acides pour donner du sulfure d'hydrogène. Au contact de l'eau il forme du sulfure d'hydrogène. Ce composé est utilisé dans les batteries lithium-soufre. Il compose un de ces modèles les batteries de la piste d'atterrissage de sulfure de lithium et le carbone poreux, tandis que l'ascenseur est composé d'un fil de nano de silicium Ce manuscrit est reparti sur quatre chapitres :

Das le premier chapitre, nous rappelons le principe de la densité fonctionnelle de la Théorie (DFT) [5] qui utilise la densité électronique comme variable fondamentale, ou les grandeurs physique sont exprimés en fonction de la densité électronique, notamment l'énergie totale du système d'électrons, peut être exprimée comme une fonction de celle-ci. Cette densité peut être obtenue par la résolution des équations de Kohn et Sham [6] pour un système d'équation de Schrödinger mono Électroniques par des approximations dite LDA [7] ou GGA. [8]

Le deuxième chapitre expose le fondement théorique de la méthode des Pseudo potentiels et ondes plane. Le troisième chapitre englobe une recherche bibliographique sur des fondements théoriques nécessaires pour comprendre les étapes de calcul.

Introduction générale

Le dernier chapitre a été consacré à la présentation des résultats de nos calculs avec une discussion parallèle et une comparaison de ceux-ci avec les résultats d'autres travaux expérimentaux et théoriques. Enfin, une conclusion résumera l'ensemble des résultats.

- [1] A.ROUABHIA, Thèse de Magister “ Étude ab initio des propriétés structurales et Magnétiques Des antipérovskites Fe_3MC (M= Zn, Al, Ga, et Sn)”. Université des Sciences et de la Technologie D’Oran- Mohamed Boudiaf, (2010).
- [2] R. Castagno. M. Devalse. Bull. soc. Trav. Pharm. Bordeaux. **84**. 67 (1946).
- [3] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard et al. Z. Kristallogr. 220, 576 (2005)
- [5] W. Kohn and L. J. Sham. Phys.Rev **140 (4A)** 1133 (1965).
- [6] J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).

Chapitre I :
**Théorie de la Fonctionnelle de
Densité (DFT)**

I.1 Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT » et les méthodes qui en découlent sont maintenant devenues incontournables pour l'étude des propriétés des matériaux. Les progrès considérables des dix dernières années, à la fois dans le domaine de la théorie, des implémentations de cette théorie et des outils et méthodes informatiques, font que la modélisation de composés réels (à structures éventuellement complexes) devient parfaitement envisageable avec des moyens et dans des délais qui restent «raisonnables».[1]

I.2. Equation de Schrödinger :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

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

Où E : est l'énergie totale

Ψ : est la fonction d'onde

H : est Le hamiltonien de ce système.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatique d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons,...). L'hamiltonien s'écrit :

$$\mathbf{H} = T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (\text{I.2})$$

On T_e : est l'énergie cinétique des électrons.

T_n : est l'énergie cinétique des noyaux.

V_{ee} : est l'énergie d'interaction electron-electron

V_{en} : est l'énergie d'interaction noyau-électron

V_{nn} : est l'énergie d'interaction-noyau

I.3. L'approximation de Born-Oppenheimer :

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre de noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux – noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

L'Hamiltonien H du système s'écrit, en unité atomique : ($\hbar = m_e = \frac{e^2}{4\epsilon_0\pi} = 1$)

$$\mathbf{H}_{\text{total}} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{I.3})$$

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{a,i} \frac{Z_a}{|r_i - R_a|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (\text{I.4})$$

Où le premier terme représente l'énergie cinétique électronique, le deuxième terme décrit l'interaction électron-noyau et le dernier terme est l'interaction électrostatique électron-électron, les Z_a et \vec{R}_a désignent les charges et les positions spatiales des noyaux respectivement et $r_{i,j}$ sont les positions spatiales des électrons.

L'approximation de Born-Oppenheimer est dite adiabatique [2], elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement T_n et V_{nn} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

Alors l'équation de Schrödinger

$$\mathbf{H}\Psi = [T_e + V_{ne} + V_{ee}] \Psi \quad (\text{I.5})$$

I.4. La méthode Hartree-Fock :

I.4.1 L'approche Hartree :

La résolution de l'équation (I.4) avec N corps est impossible. L'idée de Hartree [3] est de réduire le problème à celui d'une seule particule. Cette approximation consiste à supposer qu'un électron se déplace dans un potentiel créé par les noyaux et les autres électrons, dans

ce cas on exprime la fonction d'onde globale $\Psi(r_1, \dots, r_N)$ comme un produit des fonctions d'onde à une particule $\phi_i(\mathbf{r})$ (fonctions mono-électroniques).

$$\Psi(r_1, \dots, r_N) = \phi_1(\mathbf{r}) \cdot \phi_2(\mathbf{r}) \dots \phi_N(\mathbf{r}) \quad (\text{I.6})$$

Les équations de Schrödinger à une particule s'écrivent :

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\phi_i(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.7})$$

Dans (1.7) le premier terme correspond à l'énergie cinétique et $V(\mathbf{r})$ est le potentiel que subit l'électron. le choix de ce potentiel doit tenir compte de l'interaction électron-noyaux, et de l'action des autres électrons.

$$V_{en}(\mathbf{r}) = -\sum_a \frac{Z_a}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_a|} \quad (\text{I.8})$$

Dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charges négative $\rho(r')$. on peut donc dire que l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(\mathbf{r})$ (potentiel de Hartree) provenant de l'ensemble des électrons voisins. Le potentiel résultant est exprimé par :

$$V_H = \int \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (\text{I.9})$$

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{en}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \quad (\text{I.10})$$

Avec le potentiel effectif exprimé en (I.4), l'équation de Schrödinger pour un électron indépendant i s'écrit :

$$\left[\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{en}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.11})$$

Les fonctions propres obtenues par la solution de l'équation (1.11) permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.12})$$

I.4.2. L'approche Hartree-Fock :

Fock[4] a signalé que l'approximation de Hartree ne tient pas en compte l'antisymétrie de la fonction d'onde (le principe d'exclusion de Pauli), elle est donc valable

pour les systèmes sans spin. Une généralisation simple de l'approximation de Hartree consiste à réécrire la fonction d'onde sous forme d'un déterminant de Slater. Ce déterminant comprend des fonctions d'ondes mono-électroniques construites comme combinaisons linéaires de toutes les fonctions de Hartree dans lesquelles des permutations de r_i modulées de poids $-1, +1$ sont effectuées de manière à obéir à la règle d'exclusion de Pauli.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (1.13)$$

I.5. Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité :

La résolution de l'équation stationnaire reste une tâche très difficile compte tenu de sa complexité, lors de son application à des systèmes réels incluant plusieurs atomes et électrons. Cependant dans la plupart des cas, des traitements simplifiés basés sur la théorie du champ moyen sont adéquats pour donner réponse au problème.

Une preuve formelle à ces approches est établie en particulier dans la théorie de la fonctionnelle densité (DFT), cette dernière a pour principe fondamental, que n'importe quelle propriété d'un système de particules interagissant entre elle, peut être considérée comme une fonctionnelle de la densité à l'état fondamental du système $n_0(r)$. Ceci dit, une fonction scalaire de la position $n_0(r)$, détermine principalement, toute l'information relative aux fonctions d'onde du système à l'état fondamental, ainsi que dans les états excités. Les preuves d'existence de telles fonctionnelles, disponibles dans les premiers travaux de *Hoedberg* et *Kohn* [5] ainsi que *Mermin* [6], sont relativement simples. Cependant les auteurs ne fournissent aucun conseil sur la construction de ces fonctionnelles et nulle fonctionnelle exacte n'est connue pour un système ayant plus d'un électron.

La théorie de la fonctionnelle de densité aurait suscité peu de curiosité de nos jours, si ce n'est dans le cadre du théorème établi par *Kohn* et *Sham* [7], ce qui l'a rendue utile à travers des approximations sur les fonctionnelles de l'état fondamental, et ce, afin de décrire les systèmes réels à plusieurs électrons. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de *Thomas* [8] et *Fermi* [9] en 1927. Bien que leurs approximations ne soient pas suffisamment appropriées pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière de fonctionnement de la DFT. Dans leur premiers travaux, *Thomas* et *Fermi* ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé le effets d'échange-corrélation qui surgissent entre les électrons,

cependant ce défaut fut corrigé par *Dirac*[10] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale.

L'importance considérable de la *DFT* fut évidente compte tenu de la simplicité de l'équation de la densité comparée à l'équation de *Schrödinger* complexe. L'approche de *Thomas-Fermi* a été appliquée, à titre d'exemple, aux équations d'état des éléments. Cependant elle manque de l'essentiel des principes de chimie et de physique, ce qui la rend inappropriée dans sa description des électrons dans la matière.

1.5.1. Le théorème de Hohenberg et Kohn :

L'approche de *Hohenberg et Kohn* [11], vise à faire de la *DFT* une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps. Cette formulation s'applique à tout système de particules interagissant mutuellement dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$ où l'*Hamiltonien* s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{I.14})$$

Le principe fondateur de la *DFT* se résume en deux théorèmes, introduit en premier temps par *Hohenberg et Kohn* qui affirment qu'il y a bijection entre l'ensemble des potentiels $V_{ext}(r)$ et celui des densités minimisant l'équation (I.14), se basant sur les points suivants :

a) L'énergie totale de l'état fondamental d'un système à électrons interagissant, est une fonctionnelle (inconnue) unique de la densité électronique:

$$E_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n] + \int d^3 r V_{ext}(r) n(r) + E_{nn}(\vec{R}) \quad (\text{I.15})$$

b) En conséquence obtenir la densité $n_0(r)$ minimisant l'énergie associée à l'*Hamiltonien* (I.3)

Permet d'évaluer l'énergie de l'état fondamental du système. Le principe établi dans le deuxième théorème de *Hohenberg et Kohn* qui précisent que la densité qui minimise l'énergie est celle de l'état fondamental

$$E^{HK}(\vec{R}) = \min E(\vec{R}, n(\vec{r})) \quad (\text{I.16})$$

Cependant, comme l'état fondamental est concerné, il est possible de remplacer la fonction d'onde du système ($3N_e$ dimensions dans l'espace de *Hilbert*) par la densité de charge électronique (3 dimensions dans l'espace réel), qui devient par conséquent la quantité fondamentale du problème. En principe, le problème se résume à minimiser l'énergie totale du système en respectant les variations de la densité régie par la contrainte sur le nombre de particule $\int n(\vec{r}) d^3 r = N_e$. A ce stade la *DFT* permet de reformuler le problème, mais pas de le résoudre compte tenu de la méconnaissance de la forme de la fonctionnelle *FHK* [n].

I.5.2 Approche de Kohn et Sham :

De nos jours, la théorie de la fonctionnelle de densité demeure la méthode la plus utilisée dans les calculs de la structure électronique, elle doit son succès à l'approche proposée par *Kohn* et *Sham* (KS) en 1965. Cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes. En pratique, cette révolution en la matière a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes.

L'approche de *Kohn* et *Sham* remplace le système à particules interagissant entre elles et qui obéit à l'*Hamiltonien* (I.2), par un système moins complexe facilement résolvable. Cette approche assure que la densité à l'état fondamental du système en question est égale à celle de certains systèmes à particules non interagissant entre elles. Ceci implique des équations de particules indépendantes pour le système non interagissant, en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation *Exc.* $[n]$.

$$E_{KS} = F[n] + \int d^3 r V_{ext}(r) = T_s[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + \int d^3 r V_{ext}(r) \quad (\text{I.17})$$

T_s est l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système réel,

$$T_s[n] = \langle \Psi_{NI} | \hat{T}_e | \Psi_{NI} \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_i \right\rangle. \quad (\text{I.18})$$

E_H l'énergie de *Hartree* ou l'énergie d'interaction de coulomb associée à l'auto interaction de la densité électronique définie par

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int d^3 r d^3 r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (\text{I.19})$$

$$N(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{I.20})$$

La solution du système auxiliaire de *Kohn* et *Sham* pour l'état fondamental peut être vue tel un problème de minimisation tout en respectant la densité $n(r)$. A l'exception de T_s qui est fonctionnelle des orbitales, tous les autres termes dépendent de la densité. Par conséquent il est possible de faire varier les fonctions d'onde et ainsi déduire l'équation variationnelle

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \varphi_i^*(r)} = \frac{\delta T_s}{\delta \varphi_i^*(r)} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \right] \frac{\delta n(r)}{\delta \varphi_i^*(r)} = 0 \quad (\text{I.21})$$

Avec la contrainte d'ortho normalisation $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{i,j}$, Ceci nous donne la forme de *Kohn Sham* pour les équations de *Schrödinger* :

$$(\hat{H}_{ks} - \varepsilon_i) \varphi_i(r) = 0 \quad (\text{I.22})$$

ε_i représentent les valeurs propres, et H_{KS} est l'*Hamiltonien* effectif

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.23})$$

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (\text{I.24})$$

Les équations (I.11)-(I.13) sont connues sous le nom des équations de *Kohn et Sham*, avec la densité $n(\mathbf{r})$ et l'énergie totale E_{KS} résultantes. Ces équations sont indépendantes de toute approximation sur la fonctionnelle $E_{xc}[n]$, leur résolution permet d'obtenir les valeurs exactes de la densité et l'énergie de l'état fondamental du système interagissant, à condition qu'Exc [n] exacte soit connue. Cette dernière peut être décrite en fonction de la fonctionnelle de Hohenberg Kohn (I.4),

$$E_{xc}[\mathbf{n}] = F_{HK}[\mathbf{n}] - (T_s[\mathbf{n}] + E_{Hartree}[\mathbf{n}]) \quad (\text{I.25})$$

Ou plus explicitement ;

$$E_{xc}[\mathbf{n}] = \langle \hat{T} \rangle - T_s[\mathbf{n}] + \langle \hat{V}_{int} \rangle - E_{Hartree}[\mathbf{n}] \quad (\text{I.26})$$

Cette énergie est associée au potentiel d'échange-corrélation $V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}$

I.5.3 Les différentes méthodes de résolution des équations de *Kohn-Sham* :

Diverses méthodes peuvent être utilisées pour résoudre les équations de *Kohn-Sham*. On différencie ces méthodes selon : le potentiel d'interaction électron-noyau (V_{ext}), le potentiel d'échange-corrélation et la base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'onde.

$$\left\{ \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2}_{(a)} + \underbrace{V_{Ne}(\vec{\mathbf{r}})}_{(b)} + \underbrace{V_{Hartree}(\vec{\mathbf{r}})}_{(c)} + \underbrace{V_{xc}(\vec{\mathbf{r}})}_{(d)} \right\} \varphi_i(\vec{\mathbf{r}}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{\mathbf{r}}) \quad (\text{I.27})$$

(a) Energie cinétique déterminée par un calcul relativiste ou non.

(b) Potentiel d'interaction électron-noyau V_{Ne} . Il existe deux grandes classes de potentiels :

- Les pseudo-potentiels
- Les potentiels tous électrons : type Muffin-tin ou Full Potential

(c) Potentiel d'échange-corrélation : Généralités

- LDA
- GGA (approche semi-locale)

(d) Base sur laquelle est développée la fonction d'onde:

- Base numérique de type ondes planes.
- Base optimisée : Orbitales linéarisées Muffin Tin (LMTO), Ondes planes Augmentées (LAPW).

Quelle que soit l'approche, les états de cœur et de valence sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux électrons de valence, les électrons de cœur sont soit traités par un calcul atomique séparé, soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif.

-La méthode des pseudo-potentiels (ondes planes) :

Une base d'ondes planes nécessite un très grand nombre d'ondes pour décrire au mieux le système. Un moyen de réduire la base est de supprimer les ondes dont l'énergie cinétique est supérieure en valeur absolue à une certaine énergie qui est nommée *Ecut-off*. On supprime alors (a) (b) (c) (d)

Les ondes de faible participation au développement de la base. Cette base, bien que réduite, n'est toutefois pas bien adaptée car il faut toujours un très grand nombre d'ondes planes pour décrire correctement les orbitales fortement liées des électrons de cœur.

Les éléments qui possèdent peu d'électrons nécessiteront peu d'ondes planes, tandis que les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calcul extrêmement puissants. Cependant, dans la plupart des cas, les électrons de valence sont les seuls qui participent aux liaisons chimiques.

Les électrons de cœur peuvent donc être regroupés avec les noyaux : c'est l'approximation du cœur gelé, et un pseudo potentiel est alors introduit.

Les premiers pseudo potentiels ont été mis en place en 1958 par *Phillips et Kleiman*. [12]. Les pseudo-potentiels utilisés actuellement sont déterminés à partir de calculs « tous électrons », ce qui rend la méthode plus précise. Les pseudo-potentiels associés à des énergies de coupure (*Ecut-off*) élevées sont appelés « hard », par comparaison aux pseudo potentiels appelés «soft». *Vanderbilt* a développé une base d'ondes plus réduite que ces pseudo potentiels traditionnels, avec des énergies de coupure encore plus basses. [13]

Ces pseudo potentiels sont appelés «ultra soft ». Ceci a permis de considérer des systèmes plus complexes et/ou de grande taille.

Une autre approche du cœur gelé qui évite les problèmes dus aux pseudo potentiels « ultra soft est le formalisme PAW (Projector Augmented-Wave), développé par Blöchl et appliqué au VASP par *Kresse et Joubert*. [14] Cette méthode permet de décrire, de manière plus correcte que le pseudo potentiel « classique », les zones proches des atomes, où les fonctions d'ondes varient fortement.

La taille de la base d'ondes planes (tronquée) est équivalente à celles des pseudo potentiels ultra softs (taille minimale), mais nous avons de plus accès à la « vraie » densité électronique du système. La méthode PAW est donc a priori aussi précise qu'une méthode « tous électrons ».

1.5.4. Fonctionnelle d'échange-corrélation :

La seule ambiguïté dans l'approche de *Kohn et Sham(KS)* est le terme d'échange-corrélation.

La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de *KS* difficile, néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité, ceci dit l'énergie E_{xc} peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}[\mathbf{n}] = \int \mathbf{n}(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}([\mathbf{n}, \mathbf{r}]) d^3\mathbf{r} \quad (1.28)$$

$E_{xc}([\mathbf{n}], r)$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point r , elle dépend de $n(r)$ dans le voisinage de r . Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière. Nous allons apporter quelques définitions des plus populaires d'entre elles.

1.5.4.1. Approximation de la Densité locale (LDA)

Dans leur article original, *Kohn et Sham* ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local.

Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA), dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\mathbf{n}]$ LDA n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace, en supposant que $\epsilon_{xc}[n(r)]$, est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité n

$$\begin{aligned} E_{xc}^{LDA}[\mathbf{n}] &= \int \mathbf{n}(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\mathbf{n}(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \\ &= \int \mathbf{n}(\mathbf{r}) \{ \epsilon_x^{hom}[\mathbf{n}(\mathbf{r})] + \epsilon_c^{hom}[\mathbf{n}(\mathbf{r})] \} d^3\mathbf{r} \end{aligned} \quad (1.29)$$

Le terme d'échange $\epsilon_x^{hom}[\mathbf{n}(\mathbf{r})]$ peut être exprimé analytiquement, tandis que le terme de corrélation est calculé avec précision, utilisant la technique de Monte Carlo, par *Ceperley et Alder (CA)* [15] et ensuite paramétré en différentes formes [16].

Hormis la nature locale du terme d'échange-corrélation, L'approximation LDA suppose que la distribution de la densité n'affiche pas une variation rapide. En dépit de sa simplicité cette approximation a fait ses preuves notamment dans le cas traitant les systèmes non homogènes.

La réussite de cette approximation à traiter des systèmes différents, l'a rendue très réputée et a donné naissance à de nouvelles idées pour l'améliorer.

Bien que la détermination de la structure électronique des solides soit possible, notons qu'avec cette méthode, les énergies de cohésion sont systématiquement surestimées, et l'erreur augmente au fur et à mesure que la taille ou la dimensionnalité du système diminue.

Cette méthode sous-estime également les gaps dans un matériau isolant, les longueurs de liaison à l'équilibre, tandis que les fréquences de vibration des petits systèmes sont généralement surestimées.

Ces erreurs proviennent du modèle de gaz d'électrons homogène, car l'approximation n'est correcte que dans la limite d'une distribution de densité variant infiniment lentement.

Une amélioration a ensuite été apportée à la LDA et cette nouvelle approximation prend en compte non seulement la densité électronique locale mais également un gradient local dans cette densité (qui rend ainsi compte de l'hétérogénéité de la densité). Il s'agit de l'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation)

I.5.4.2. Approximation du Gradient généralisé (GGA) :

Pour pallier les défauts des méthodes LDA et LSDA, l'approximation du gradient généralisé considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité n et de sa variation locale. Une première approche ; l'approximation du Gradient d'Expansion (GEA) a été introduite par *Kohn et Sham* et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux d'*Herman et al.* [17]

Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale [17]:

$$E_{xc}^{GGA}[\mathbf{n}] = \int \mathbf{n}(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\mathbf{n}, |\nabla_{\mathbf{n}}|, \dots] d^3\mathbf{r} \equiv \int \mathbf{n}(\mathbf{r}) \epsilon_x^{hom}(\mathbf{n}) + F_{xc}[\mathbf{n}, |\nabla_{\mathbf{n}}|, \dots] d^3\mathbf{r} \quad (1.30)$$

où ϵ_{xc}^{hom} est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité $n(\mathbf{r})$. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de *Perdew et Wang*[7] et *Perdew*[8]. Meta-GGA introduite par *Tao al* en 2003 et GGA-WC introduite par *Wu-Cohen* en 2006.

I.5.4.3. L'approximation EV GGA (Engel- Vosko) :

Dans les deux approximations LDA et GGA apparaît une lacune majeure dans l'estimation d'énergie du gap qui essentiellement due au terme de corrélation, qui est jugé trop simple. Et pour corriger cette lacune *Engel et Vosko*[18] ont montré que la GGA ne

s'améliore pas sur l'expansion du second ordre du gradient généralisé due la plupart du temps à l'annulation des erreurs locales d'où la correction apportée aux termes d'échange et corrélation, En mixant le second ordre avec le terme d'échange et corrélation de *Hartre-Fock*; cette nouvelle forme (EV-GGA) [18] améliore le calcul du gap.

I.6. Conclusion :

Les méthodes de calcul permettent en principe de calculer la réponse de n'importe quels systèmes avec le degré de précision voulu. Ces méthodes nécessitent au préalable, un entraînement dans la pratique. En effet, la diversité des méthodes est telle qu'il est important, pour résoudre correctement et dans les meilleures conditions un problème donné, d'être en mesure de choisir efficacement la méthode ou des méthodes les mieux appropriées à ce type de problèmes.

Référence

- [1] A. Rouabhia, Mémoire de magister, « Étude ab initio des propriétés structurales et Magnétiques des antipérovskites Fe 3 MC (M= Zn, Al, Ga, et Sn) », UST.Oran (2010).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann.Phys.*87 (1927) 547
- [3] D.R.Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24 (1928) 89.
- [4] V.Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930) ; 62 ,795 (1930) ; *ibid* 62 (1930) 795.
- [5] P. Hohenberg, and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.* B136. (1964) 864.
- [6] N. D. Mermin, "Thermal properties of the inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.* 137 (1965) 1441.
- [7] W. Kohn, L. J. Sham, «Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev.* A140 (1965) 1133.
- [8] L. H. Thomas, "The calculations of atomic Fields," *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23 (1927) 542.
- [9] E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome," *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6(1927) 602.
- [10] P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom," *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26 (1930) 376.
- [11] G. Kresse D. Joubert, *Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys.* 59 (1999)1758.
- [12] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt L. Nordstrom, *Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys.* 64 (2001) 1951341.
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka J. Luitz, « *WIEN2k* », Vienna University of Technology (2001).
- [14] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566.
- [15] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [16] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, "Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems," *Phys. Rev. Lett.* 22 (1969)807.
- [17] J. P. Perdew and K. Burke, "Comparison shopping for a gradient-corrected density Functional," *Int. J. Quant. Chem.* 57 (1996) 309.
- [18] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13164.

Chapitre II :

**La théorie de pseudo potentiel et des
ondes planes**

II-1.1 Introduction :

La théorie des pseudo potentiels a été introduite par Fermi en 1934 lors de ses études d'états des couches minces, des années plus tard, Hellman proposa une approche pseudo potentiel pour le calcul des niveaux d'énergies des métaux alcalins. Et c'est en 1950 que cette théorie s'étend dans un rapport très rapide pour le calcul des énergies et les autres propriétés des semi-conducteurs.

En effet, le concept de base d'un pseudo potentiel (PP) repose sur le remplacement du potentiel fort de coulomb du noyau et des effets des électrons étroitement liés au noyau (les électrons du cœur) par un potentiel ionique efficace agissant sur les électrons de valence [1] l'approche (PP) est basé au moyen de la transformée de fourier d'un couplage d'onde plane (PW) et de pseudo-potentiel.[2]

Les essais qui ont été effectués sur divers types de matériaux prouvent que cette méthode est extrêmement précise de la taille des atomes d'une part et la localisation des orbitales (caractère induit chez les orbitales d par exemple) rend les calculs plus économiques. [3]

II-1.2 Théorème de Bloch :

Bloch a démontré un important théorème [4] qui établit les solutions de l'équation de Schrödinger pour un potentiel périodique peuvent être mises sous la forme d'un produit d'un produit d'une onde plane par une fonction $u_{i(r)}$ qui a la périodicité du réseau cristallin.

$$\Psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (\text{II.1})$$

avec

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II.2})$$

\vec{k} est vecteur d'onde, i est l'indice de bande, \vec{R} est le vecteur du réseau direct.

Pour la fonction :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (\text{II.3})$$

où : \vec{G} est vecteur du réseau réciproque défini par $\vec{G} = 2\pi\vec{m}$ (m est un entier)

En remplaçant $u_i(\vec{r})$ par son expression, la fonction d'onde peut être mise sous la forme d'une somme d'ondes planes.

Les états électroniques sont permis seulement à un ensemble de points K déterminé par les conditions aux limites, d'électrons dans le solide est pris en compte par un nombre infini de points K , et seulement un nombre fini d'états électroniques sont occupés à chaque point K contribuent dans le calcul de la densité $n(r)$, du potentiel électronique et de l'énergie totale. A cause du nombre infini de points k , un nombre infini de calculs est nécessaire pour obtenir ces derniers ($n(r)$, $V(r)$, E).

Les fonctions d'ondes sont identiques à des points K identiques, par conséquent, il est possible de représenter les fonctions d'onde électroniques dans une région de l'espace K par une fonction d'onde en seul point, dans ce cas, le calcul du potentiel électronique, et par suite l'énergie du solide demande la détermination des états électroniques à un nombre fini de points K .

Plusieurs méthodes ont été proposées pour avoir une bonne approximation du potentiel électronique et d'énergie totale, en calculant les états électroniques seulement à un petit nombre de points spéciaux K dans la zone de Brillouin.

II.2. 1 une base d'onde plane et sa troncature :

Suite au théorème de Bloch, la fonction d'onde en chaque point K peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. En principe pour bien représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les coefficients $C_{i\vec{K}\vec{G}}$ pour les ondes planes de petite énergie cinétique $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2$ sont plus importants que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique [5]. En conséquence, la base d'ondes planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique "cut-off energy" E_{cut} . La limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie critique. En principe la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix de E_{cut} détermine le degré d'exactitude du calcul.

La représentation de la fonction d'onde dans une base d'onde plane, présente deux problèmes majeurs, même avec l'utilisation de l'énergie critique. Premièrement, les

calculs deviennent de plus en plus coûteux (en temps) au fur et à mesure que la taille des atomes augmente.

Deuxièmement, le fait que les orbitales de kohn-sham doivent être orthogonales entre elle, induit une augmentation importante de l'énergie cinétique maximale. Dans ce cadre, certains éléments du tableau périodique vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autres, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calculs extrêmement importants.

Le premier problème peut être évité en utilisant l'approximation du cœur gelé "Frozen core approximation", et le deuxième peut être limité par l'utilisation de la méthode du pseudo potentiel.

II-2.2.A propos de l'approximation du pseudo-potentiel :

En physique du solide, il est bien connu que la plupart des propriétés physiques et chimiques des solides dépendent beaucoup plus des électrons de valence que de ceux du cœur.

D'autre part, les électrons de cœur ne participent pas directement dans les liaisons chimiques, et ils sont peu affectés par les modifications de l'environnement atomique. alors il est raisonnable d'approximer la configuration de ces électrons de cœur dans le solide à celle d'un atome isolé, cette considération permet alors de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides cette approximation est dite « frozen core approximation » ou l'approximation du cœur gelé. [6]

Avec cette approximation, le traitement des électrons de cœur est considéré comme résolu, et l'étude est limitée maintenant à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons de cœur. Ainsi tous les systèmes peuvent être traités de manière similaire, quel que soit le nombre d'électrons des espèces en présence.

Il est donc juger utile de remplacer le vrai potentiel ionique du cœur par un potentiel ionique effectif « pseudo potentiel » auquel est associé une fonction d'onde adoucie (sans nœuds). Pratiquement, on cherche un opérateur qui reproduit les résultats (forme et énergie des orbitales) d'un calcul précis dans lequel tous les électrons sont traités explicitement. L'approximation du pseudo-potentiel présente un grand intérêt dans

le calcul théorique de la structure électronique de la matière, car elle permet de ne traiter explicitement que les électrons de valence, permettant un gain important dans les ressources informatiques du calcul [7].

Il existe trois types de pseudo potentiel qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients :

- Les pseudopotentiels à norme conservée introduit par Humman et al [8-9].
- les pseudopotentiels « dual-space Gaussien » introduit par Goedecker et al [10].
- Les pseudopotentiels Ultra-doux introduit par Vanderbilt [11].

L'avantage de cette approximation est que le nombre d'électron apparaissant d'une manière explicite dans les calculs soit réduit, donc le nombre d'équation à résoudre s'en trouve fortement réduit c.à.d.

Seuls électrons de valence sont pris en compte Beaucoup plus, avec cette approximation, le problème de traiter les électrons de cœur est considéré comme résolue, et l'étude est limitée maintenant à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons de cœur. Ainsi tous les systèmes peuvent être traités sur pied d'égalité, quel que soit le nombre d'électrons des espèces en présence.

L'emploi du pseudo-potentiel dans le formalisme de la DFT a prouvé un succès considérable ces dernières années, dans les calculs et les prédiction des propriétés de l'état fondamental du solide.

II-2.3.1 Approche du pseudopotentiel :

L'emploi du pseudopotentiel dans le formalisme de la DFT a prouvé à démontré son efficacité ces dernières années, dans les calculs et les prédictions des propriétés de l'état fondamental du solide.

L'idée de base de la méthode du pseudopotentiel est états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir recours à calculer les états du cœur qui ne sont par nécessaires pour la description des propriétés, c'est -à-dire le concept de base du pseudo-potentiel est l'approximation du cœur gelé qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine.

Dans cette approche les fonctions d'onde $\Psi(\vec{r})$ représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde $\Psi^{ps}(\vec{r})$,

Voir figure (II-2).

L'égalité $\Psi^{ps}(\vec{r}) = \Psi(\vec{r})$ est imposé à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c

Autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de $\Psi^{ps}(\vec{r})$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [12].

ces pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues offrent l'avantage d'être représentées dans l'espace de fourrier par un nombre très réduit d'ondes planes, et cela réduirait considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire. La forme du pseudopotentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres. [12]

L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend l'interaction coulombienne des électrons de valence avec les noyaux écrantés par les électrons de cœur, la répulsion cœur-valence due au principe de Pauli et le phénomène d'échange-corrélation. Cette dernière est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudopotentiel. [12]

le rayon r_c est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudopotentiel seront lisses [12], la « pasteurisation » des fonctions d'onde et du potentiel est illustrée sur la figure (II-2).

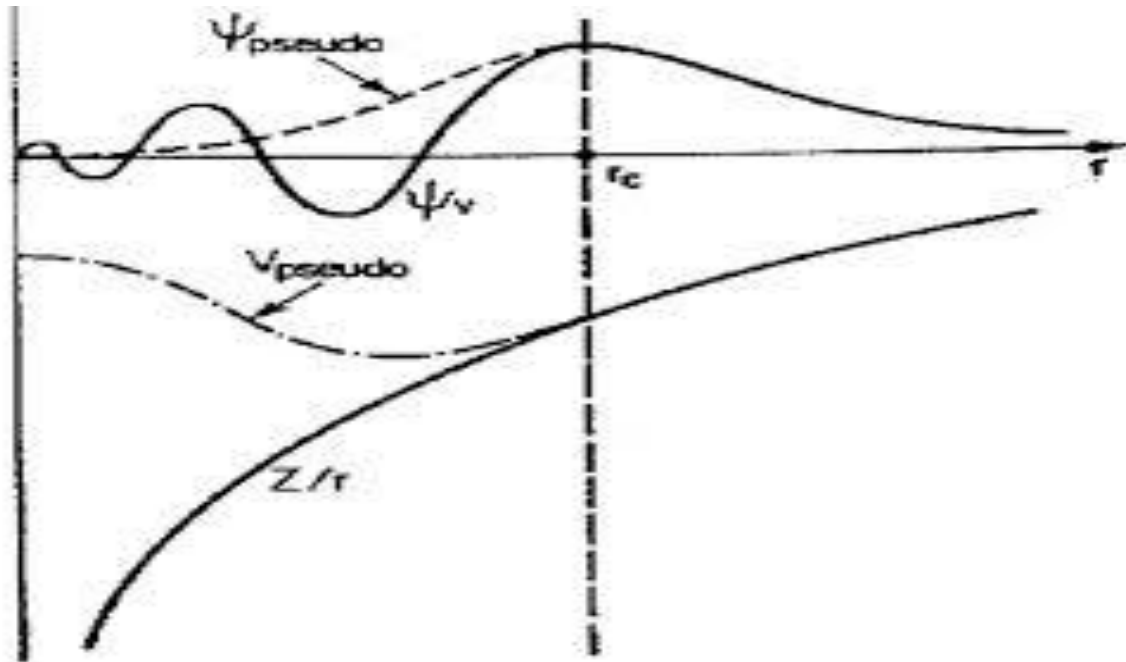


Figure (II-1). : Pasteurisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel.

[12]

II-2.3.2. Pseudopotentiel a norme conservée :

L'efficacité du pseudo potentiel a évolué considérablement et cette évolution a été motivée par les objectifs suivants :

- Le pseudopotential doit être le plus doux possible. Ce qui signifie qu'il doit permettre de représenter le pseudo fonction d'onde on utilisant le plus petit nombre d'ondes planes possible.
- Il doit être le plus transférable possible, c'est-à-dire le pseudo potentiel généré pour une configuration atomique doit reproduire exactement d'autre configuration, ce qui assure que les résultats dans un solide, où le potentiel cristallin est nécessairement différent de celui d'un atome, vont être acceptables.
- La densité de charge construite en utilisant la pseudo-fonction doit reproduire la densité de charge de valence construit la fonction d'onde réelle avec une grande exactitude.

En 1979 Hamann, Schlüter et Chang (H-S-C) [8] on conduit à une révolution dans ce champ lorsqu'ils ont proposé une méthode d'extraction du pseudo potentiel à partir des principes de base de calcul pour les atomes.

la méthode de H-S-C exige à la base que, pour une configuration particulière de référence, les résultats fournis par la méthode du pseudopotentiel soient en accord avec ceux du calcul faisant intervenir tous les électrons ,non seulement pour les valeurs propres de valence mais aussi pour les fonction d'onde de valence au-delà de la région de cour et que la charge réelle dans cette région ;pour cette raison ce type de pseudopotentiel de grande qualité .

Avec le concept de conservation de la norme, la pseudo fonction d'onde est construite de telle sorte qu'elle soit égale à la fonction d'onde et le pseudopotentiel est construit de telle sorte qu'il soit égale au potentiel à l'extérieur du rayon r_c autour de l'atome. A l'intérieur de r_c la pseudo-fonction et la fonction d'onde de valence sont différentes mais leurs normes sont conditionnées pour être identiques.

➤ Hartwigzen Geodecker hutter pseudotential

La partie locale du pseudopotential est donnée par [13] :

$$V_{\text{loc}} = -\frac{Z_{\text{ion}}}{r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{r_{\text{loc}}\sqrt{2}}\right) + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{\text{loc}}}\right)^2\right] \times \left[c_1 + c_2 \left(\frac{r}{r_{\text{loc}}}\right)^2 + c_3 \left(\frac{r}{r_{\text{loc}}}\right)^2 \right] \quad (\text{II.5})$$

Erf est la fonction erreur et Z_{ion} est la charge ionique du cœur atomique, c.à.d. la charge totale moins la charge de valence.

La contribution non locale au pseudopotential par :

$$V_l(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{m=-1}^{+1} Y_{l,m}(\mathbf{r}) p_i^l(\mathbf{r}) h_{ij}^l(\mathbf{r}) p_j^l(\mathbf{r}') \quad (\text{II.6})$$

Où $Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques est le moment angulaire, et les projecteurs $p_i^l(\mathbf{r})$ sont gaussiens de la forme :

$$p_i^l(r) = \frac{r^{l+2(l-1)\sqrt{2}} \exp\left(-\frac{r^2}{2r_l^2}\right)}{r_l^{l+2(4l-1)/2} \sqrt{\left(\frac{l+4l-1}{2}\right)}} \quad (\text{II.7})$$

Représente la fonction Gamma.

Dans cette construction, les paramètres sont trouvés en minimisant la différence entre les valeurs propres et les charges à l'intérieur de la région de cœur pour l'atome et le pseudo-atome. Une caractéristique spéciale de ce pseudopotentiel est qu'il ajuste les paramètres directement à partir des valeurs propres et des charges calculées en faisant intervenir tous les électrons, au lieu de faire un fit analytique ou numérique qui reproduit les pseudo-fonctions qui sont elles mêmes construites à partir de ces derniers.

➤ **Energie totale**

Dans l'étude physique d'un système, que ce soit d'un point de vue classique ou quantique, l'énergie totale est une grandeur essentielle.

En physique des solides, cette grandeur joue un rôle très important car elle permet, lorsqu'elle est connue, de déduire toutes les propriétés structurales du solide étudié, par exemple le paramètre cristallin, le module de rigidité, les transitions de phase. Mais le calcul de cette grandeur physique est d'une extrême complexité liée au grand nombre d'électrons constituant le solide. Pour résoudre ce problème, plusieurs méthodes approximatives ont été utilisées, mais nous n'en avons étudié qu'une seule : celle qui combine la DFT à la méthode des pseudo potentiels avec une base d'ondes planes (PPW). L'expression de l'énergie totale qui en découle prend une forme très simple quand on utilise le formalisme du réseau réciproque ou de l'espace de Fourier [14].

- [1] M. C. Warren, G. J. Ackland, B.B.Karki, S.J.Clark, *mineral .Mag.* 62(1998)585.
- [2] M.D. Segall, P.J.D.lindan, J.Probert, C.J.Pickard; P.J.Hasnip, S.J.Clark, M.C.Ppayne, *J.PHys. : Condens.Matter.*14 (2002)2717.
- [3]M.Mattesini, thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I (52001).
- [4] M.D.Segall, R.Shah, C.J.Pickard, M. C.Payne,*Phys. Rev.*B54 (1996) 16317.
- [5] P.Kireev, *La Physique des semiconducteurs*, 2^e édition, édition MOSCOU (51975).
- [6]M.C.PaynenM.P.Teter, D.C. Allan, T.A.Arias, J.D.Joannopoulos.*Rev.Mod.Phys.*, 64, (1992) 1045
- [7] Avon Barth, C.D.Gelatt. *Rev.B*, 21(1980)2222.
- [8]Drammen, M.Schluter, *Caching*, *Phys.Rev.Lett.*4 (1981)1494.
- [9]G.B.Bachelet, Hamann, and M.L.Sluter, *Phys.Rev.B* 26 (1982) 4199.
- [10]S.Goedecker,M.Teter,and J. Hutter .*Phys.RevB.*54.51996°1703.
- [11]D.Vanderbilt,*Phys.Rev.B* 41 (1990)7892
- [12]Warren E.Pikett, *ComputerPhysics Repport.*9 (1989) 115.
- [13] C.Hartwigsen, S. Goedecker and j. Hutter,*Phys.Rev .B* 58 (1998) 3641.
- [14] J.P.Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys Rev .lett.*45(1980) 566.

Chapitre III :

fondements théoriques

III.1-Les propriétés élastiques:

III.1.1- Introduction :

L'élasticité des solides c'est la réponse du matériau aux sollicitations appliquées, ces sollicitations peuvent provoquer des déformations réversibles (retour à l'état initial). La loi de Hooke s'applique seulement aux faibles déformations et établit que dans un solide élastique, la déformation est proportionnelle à la contrainte. Les forces sont décrites par des tenseurs ou tenseurs des contraintes. Les réponses sont appelés déformations qui sont données aussi par des tenseurs. Pour de petites contraintes, le rapport contrainte/déformation (module élastique) est constant, car la déformation se trouve dans le domaine linéaire. Lorsque les déformations sont si élevées la loi de Hooke ne sera plus satisfaite. Donc on peut dire que dans le domaine linéaire, l'allongement est proportionnel à la force dans le cas d'un étirement, et l'angle est proportionnel au couple dans le cas d'une torsion. [1]

La théorie d'élasticité exige des connaissances mathématiques afin d'établir un modèle mathématique du problème de déformation, puis comprendre les procédés de formulation et de solution. [2]

En 1678 et pour la première fois, Robert Hooke a proposé le concept de la relation élastique de force-déformation donc la relation entre déformations et contraintes cependant, la formulation principale de la théorie mathématique d'élasticité n'a pas été développée jusqu'au 19ème siècle où Navier (1821) a présenté ses investigations sur les équations générales de l'équilibre. Il a été rapidement suivi par Cauchy qui a étudié les équations de base d'élasticité et il a développé la notation de déformation en un point.

R Pendant les deux décennies après la deuxième guerre mondiale, la recherche d'élasticité a produit un grand nombre de solutions analytiques aux problèmes particuliers de la technologie. Les années 70 et les années 80 ont inclus le travail considérable sur des méthodes numériques utilisant la théorie des éléments finis. Récemment, l'élasticité a été employée dans la modélisation micromécanique des matériaux avec des défauts ou l'hétérogénéité internes. [3]

III.1.2- Energie et tenseur des constantes élastiques :

Soumettre un cristal idéal à des contraintes externes afin d'estimer sa résistance à la déformation (dureté). La déformation dans ce cas est proportionnelle au module de cisaillement élastique, alors que dans le cas d'un solide réel cette résistance est déterminée

par les défauts cristallins (dislocations et/ou défauts ponctuels). Le module de compressibilité et de cisaillement peuvent être exprimé comme une combinaison linéaire d'un ensemble de constantes d'élasticités C_{ij} et sont actuellement considérées comme les meilleurs prédicateurs de dureté pour les solides.

III.1.3- Le tenseur de déformation :

Sous l'action de forces extérieures, les corps solides se déforment [4]. Ils changent de forme et de volume. Les déformations d'un objet sont mesurées généralement à partir d'une position initiale, qui est la position au repos de l'objet pour laquelle aucune force n'est appliquée à l'objet. Les éléments du tenseur des déformations ϵ_{ij} sont définis d'une façon générale par la relation suivante :

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{III.3})$$

Avec $(x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z)$

Le tenseur de déformation symétrique s'écrit :

$$\boldsymbol{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{III.4})$$

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

L'allongement relatif $\left(\frac{\partial l}{l}\right)$ mesuré dans une direction quelconque indiquée par le vecteur unitaire $\vec{d} = (a_1, a_2, a_3)$ est donné par le calcul ci-dessous :

$$\left(\frac{\partial l}{l}\right)_{(a_1, a_2, a_3)} = (a_1, a_2, a_3) \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \quad (\text{III.5})$$

III.1.4- 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 , est également représenté par une matrice 3×3 symétrique, comme le tenseur des déformations.

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{III.6})$$

Dans cette notation, le premier indice (i) indique la direction de la force et le deuxième indice (j) indique la normale à la facette sur laquelle s'applique la force (voir figure 2.4, ci-dessous).

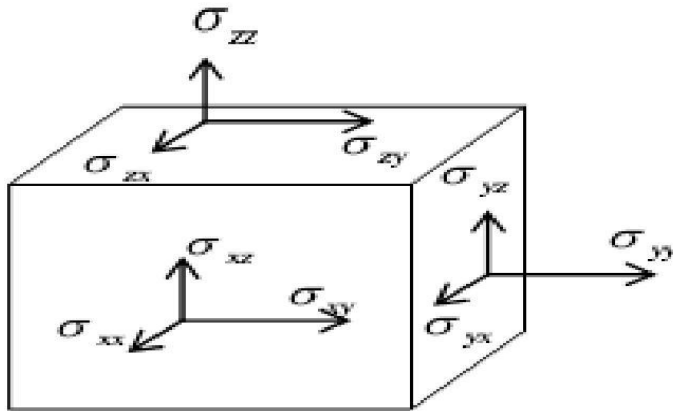


Figure III-1 : Les composantes du tenseur des contraintes.

Les composantes σ_{ii} sont appelées contraintes normales, car elles agissent perpendiculairement à une facette de normale Ox , Oy ou Oz . Les éléments σ_{ij} avec $j \neq i$ sont les contraintes tangentielles 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. [5]

III.1.5.-Relation contrainte-déformation :

Deux tenseurs d'ordre 2 peuvent être définis : le tenseur des contraintes σ_{ij} et le tenseur des déformations ε_{ij} . Ils sont tous les deux symétriques, c'est à dire que $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ et $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$. En théorie de l'élasticité linéaire, il existe une relation linéaire entre σ_{ij} et ε_{ij} donnée par la loi de Hooke généralisée. [2]

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{III.7})$$

C_{ijkl} est un tenseur d'ordre 4 appelé tenseur de rigidité élastique et il définit les constantes élastiques du matériau. Le nombre de combinaisons possibles de quatre indices $ijkl$ est de $3^4 = 81$ éléments. Dans le cas le plus général et par raison de symétrie de σ_{ij} et de ε_{kl} et en appliquant la relation de Maxwell $C_{ijkl} = C_{klij}$ [2], les éléments C_{ijkl} se réduisent à 21 éléments indépendants. En outre, la symétrie du solide cristallin réduit notablement ce nombre [6]. Les constantes C_{ijkl} sont donc notées par une nouvelle notation (notation de Voigt), à savoir $C_{\alpha\beta}$ [2-6], telles que les indices ij ou kl sont abrégés en remplaçant chaque paire d'indices initialement quadruplés par un seul indice α ou β .

III.1.6-Cristal à symétrie cubique :

Tenseur des constantes élastiques Pour les cristaux de symétrie cubique, le tenseur des constantes élastiques se simplifie par symétrie [8] et prend la forme suivante

$$C_{(a\beta)} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (III.9)$$

III.1.7-Contraction latérale et coefficient de poisson:

L'allongement x de l'éprouvette dans le sens de la traction est accompagné d'une augmentation de volume. Si la déformation est élastique il y a une compensation partielle de directions perpendiculaires à la traction. Les déformations relatives dans les directions y et z sont égaux pour un matériau isotropes et peuvent s'écrire sous la forme :

$$\epsilon_y = \frac{\Delta y}{y_0}, \epsilon_z = \frac{\Delta z}{\Delta_0} \quad (III.10)$$

On définit le coefficient de Poisson comme étant :

$$\nu = -\frac{\epsilon_y}{\epsilon_x} = -\frac{\epsilon_z}{\epsilon_x} \quad (III.11)$$

III-1-8.Extension uni-axiale : (Module de Yong)

Si on applique une force de traction F sur une éprouvette prismatique figure III-2

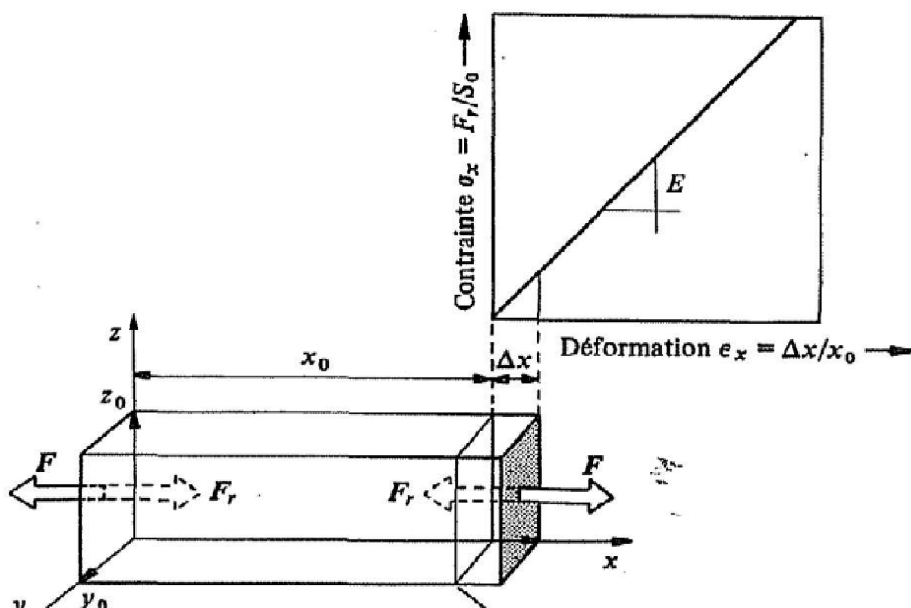


Figure III-2 : Allongement d'éprouvette.

- Un allongement de l'éprouvette proportionnel à sa longueur initiale x_0 . $\varepsilon_x = \frac{\Delta x}{x_0}$
- Apparition d'une force de rétraction F_r qui est égale en valeur absolue et de sens

Opposée à la force appliquée F .

Si on se limite aux petites déformations (max 0.1%) :

$$\sigma_x = \frac{F_x}{S_0} = E \varepsilon_x \quad (\text{III.11})$$

Au E est le Module de Young ou d'élasticité caractérise la résistance du solide à la Déformation uni axiale. Ce module dépend de : [8]

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

III.1.9. Cisaillement simple :

Soit une tige prismatique fixée par une surface S_0 sur un support rigide, on applique sur la face opposée une force transversale F parallèle au plan xy .

La relation liant l'angle de cisaillement $\gamma = \frac{\Delta y}{z_0}$ et la contrainte de cisaillement $\tau = \frac{F}{S_0}$ est :

$$\tau = G \cdot \text{tag}(\gamma) \approx G\gamma \quad (\text{III.12})$$

G est le module de cisaillement.

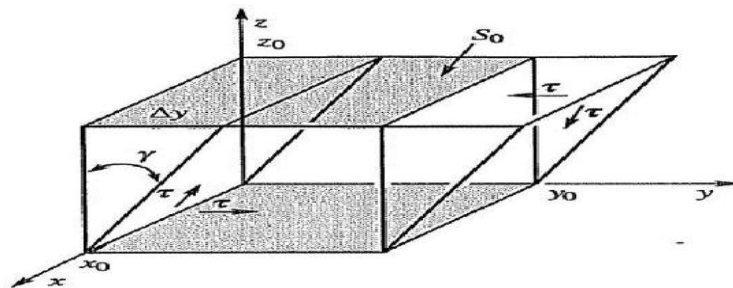


Figure III-3 : L'angle de cisaillement et la contrainte de cisaillement.

III.1.10-Compression uniforme: (*module de compressibilité*)

Compression uniforme veut dire que solide est soumis à une pression hydrostatique

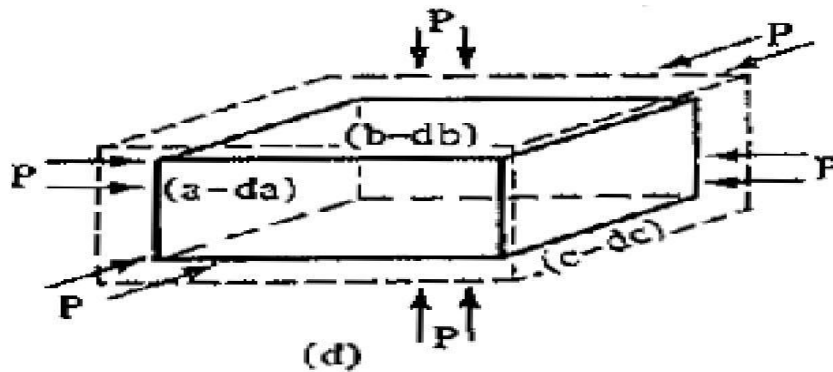


Figure III.4: compression uniforme Le module de compressibilité B est la constante de proportionnalité entre la pression hydrostatique et la variation relative de volume $\Delta = -\frac{\Delta V}{V}$ soit:

$$p = -B\Delta = -B \frac{\Delta V}{V} \quad (\text{III.13})$$

Le signe (-) indique que la pression et ΔV sont dans deux direction opposé. Le module de compressibilité B permet donc de décrire la réponse d'un solide à un changement de volume. [3]

III.1.11-Formules des modules d'élasticité pour des solides poly cristallins :

Pour obtenir les grandeurs élastiques des solides poly cristallins on utilise souvent deux approches de Voigt et de Reuss. Les modules de Voigt correspondent à faire une moyenne sur les C_{ij} dans toutes les orientations possibles des grains alors que les modules de Reuss correspondent à la moyenne sur la relation inverse en faisant intervenir les compliances.

Le module de Voigt repose sur l'hypothèse que la déformation est uniforme dans chaque grain, alors que le module de Reuss repose sur l'hypothèse que la contrainte est uniforme. Hill [9] 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 :

$$B_r \leq B \leq B_v \quad (\text{III.14})$$

Pour calculer les modules de rigidité B et de cisaillement G pour un solide cristallin, on prend la moyenne entre ces deux modules:

$$G = \frac{G_v + G_r}{2} \quad B = \frac{B_v + B_r}{2} \quad (\text{III.15})$$

Le module de Young et le coefficient de poisson sont calculés par les relations suivantes :

$$Y = \frac{9GB}{G+3B'} \quad \nu = \frac{1}{2} \left[\frac{(B-\frac{2}{3}G)}{(B-\frac{1}{2}G)} \right] \quad (\text{III.16})$$

pour la symétrie cubique les formules qui nous permet de calculer le module de cisaillement et de rigidité sont données par les relations suivantes : [10]

$$G_R = \frac{5(C_{11}+C_{12})C_{44}}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \quad G_V = \frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5} \quad (\text{III.17})$$

Ainsi le module de rigidité est :

$$B = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3} \quad (\text{III.18})$$

III.1.12-Les conditions de stabilité mécanique :

Pour les composés Li_2S la stabilité mécanique traditionnelle conditionne des constantes élastiques dans les cristaux cubiques est su être :

$$\begin{aligned} C_{11}-C_{12}>0 \\ C_{11}>0 \\ C_{44}>0 \\ C_{11}+2C_{12}>0 \\ C_{12}<B<C_{11} \end{aligned} \quad (\text{III.19})$$

III.1.13-Les factor anisotropies :

Et pour une symétrie cubique le factor d'anisotropie :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad (\text{III.20})$$

III.1.14- La température de Debye :

La température de Debye est un paramètre fondamental important lié à plusieurs propriétés physiques tel que la chaleur spécifique et la température de fusion et l'énergie de vibration a point zéro.

Nous avons calculé la température de Debye θ_D en utilisant la vitesse du son moyenne V_m , par le suivant équation :

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{k} \left(\frac{\rho N_A}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (\text{III.21})$$

Où \hbar est la constante du Planck, k le constante du Boltzmann, N_A le nombre de l'Avogadro, n le nombre d'atomes par unité de la formule, M la masse moléculaire par unité de la formule, la Densité $\rho = \left(\frac{M}{V} \right)$

la vitesse moyenne du son donnée par l'équation :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{III-22})$$

Où v_l et v_t , est la vitesse longitudinale et transversale respectivement, et sont données par les expressions suivantes :

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad \text{et :} \quad v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (\text{III-23})$$

III.2. Propriétés électroniques:

Les matériaux semi-conducteurs ont huit électrons par cellule unitaire contribuant aux liaisons chimiques. Les autres électrons n'interviennent pas dans les propriétés optiques des hétérostructures. Les orbitales de type s et de type p de chaque atome (comme exemple le gallium Ga s'hybrident avec les orbitales des atomes d'arséniure As), et forment des liaisons covalentes tétraédriques de type sp³: 4 orbitales liantes et 4 orbitales anti-liantes. Les quatre orbitales liantes donnent lieu à quatre bandes d'énergie, chacune deux fois dégénérée de spin, et forment la bande de valence.

Cette bande est pleinement occupée par des électrons à T=0K, pour un semi-conducteur parfait. Les quatre autres orbitales anti-liantes donnent naissance à quatre bandes supérieures, et forment la bande de conduction qui est inoccupée et est séparée de celle précédente par une

Bande d'énergie interdite de largeur E_g (band gap en anglais). Pour les semi-conducteurs à gap direct [11] le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au point Γ .

III.2.1. Structure de bande d'énergie électronique :

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. On les représente donc dans l'espace réciproque et pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de valence et bandes de conduction Figure I-3. Ce sont la bande de valence la plus basse, la bande de conduction la plus haute, et la bande interdite qui les sépare qui déterminent principalement les propriétés de transport du semi-conducteur. [12]

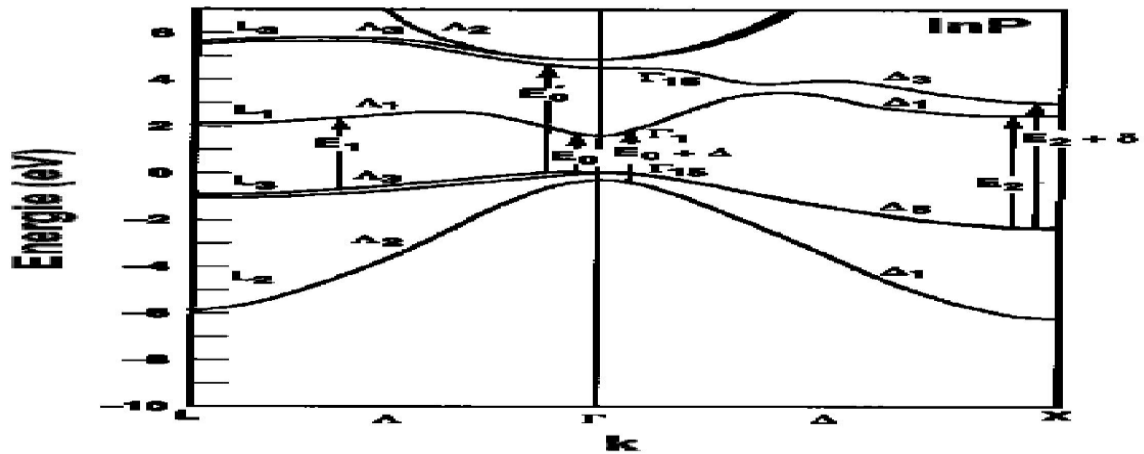


Figure I-3 : Structure de bande d'In P

III.2.2. Gap direct – Gap indirect:

Considérons le gap des différents semi-conducteurs. 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.4 font apparaître deux cas fondamentaux de semi-conducteur.

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 et 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.

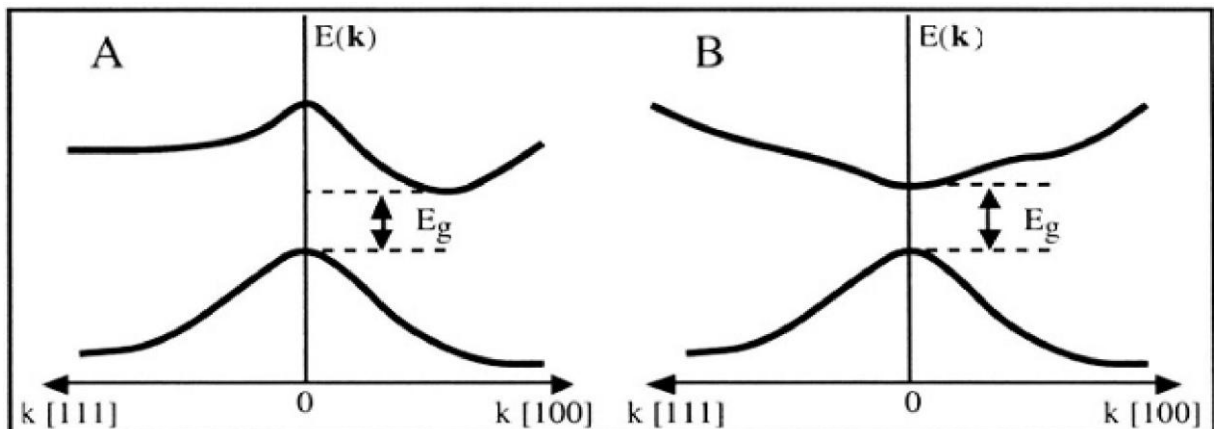


Figure I.4 Structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct

- [1] T.CHIHI, thèse Doctorat “Contribution à l’étude des nitrures à base de métaux de transition des Groupes IV et V: phases stables et métastables”. UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF. (2013).
- [2] E. Dieulesaint, D. Royer. Ondes élastiques dans les solides. Application au traitement du signal.
Ed. Masson, Paris 6, (1974) 407 p.
- [3] Ahmed Gueddouh Thèse magister : Université de Laghouat 2009.
- [4] A. Gicquel, Diamond
- [5] T. Ouisse; D. Chaussende; L. Auvray, J. Appl. Crys., 43 (2010) 122and Related Materials, 20(7) (2011) 875
- [6] P. Pavlov, A. Khokhlov. Physique du solide. Ed. Mir, Moscou, 1989, 416 p.
- [7] J. Nye, Propriétés Physiques des Cristaux (Edition Dunod, Paris, (1961).
- [8] C. Kittel .Introduction à la physique de l’état solide, Dunode (1972)
- [9] R. Hill, Proc. Phys. Soc. London **65** (1952) 350.
- [10] K. B. Panda and K. S. R. Chandran, Acta Mater **54**, 1641 (2006).
- [11] S. Datta and B. Das, Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 665.
- [12] Henry Mathieu, physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Dunod, ISBN 2 10 005654 9, paris, 2001

Chapitre IV :

Résultats et discussions

IV.1. Le code de CASTEP :

Les codes de calcul dans tous les domaines et spécialement l'état de la matière, solide, liquide ou gaz ont été mis en service ces deux ou trois dernières décennies. Devenus de plus en plus sophistiqués pour décrire plus précisément l'interaction des phases. Ces codes utilisent les méthodes *Ab initio* ou le premier principe, utilisant les constantes atomiques pour résoudre l'équation de Schrödinger. La DFT (densité fonctionnelle théorie) implantée dans ces codes c'est imposée comme meilleure méthode, pour le calcul quantique de la structure électronique de la matière. L'utilisation des techniques de simulation par ordinateur est de plus en plus importante dans la compréhension des propriétés physiques des matériaux. Les calculs ont été effectués partir des premiers principes avec des (PPPW): méthode des pseudopotentiels et ondes planes.

La méthode est mise en œuvre dans le programme de simulation CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package). [1]Ce logiciel a été développé par le professeur M.C.Payne [2] et commercialisé par Accélères. CASTEP développé dans le groupe de la théorie de la matière condensée l'Université de Cambridge, Royaume-Uni, c'est un programme qui emploie la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour simuler les propriétés des solides, et peut prédire les propriétés, y compris les constantes élastiques, les propriétés structurales, les structures de bande, la densité d'états, les densités de charge et les propriétés optiques. Ce code sert à simuler l'énergie total par l'utilisation de l'intégration spéciale des K_{Points} dans la première zone de Brillouin avec une base d'ondes plans pour l'expansion des fonctions d'ondes et la sommation dans cette zone s'effectuée sur les vecteurs d'ondes produits par la méthode de Monkhorst et Pack [3].CASTEP fonctionne sous Windows, l'interface utilisateur est conforme aux normes de Microsoft, nous permettant d'interagir avec des modèles graphiques 3D et d'analyser les calculs à travers des boîtes de dialogue simples qui nous semblera familier à tout utilisateur de Windows.

CASTEP est un logiciel souple qui apporte certaines simulations des matériaux et la Technologie de modélisation les plus avancés au monde. Il exploite la puissance de votre Microsoft Windows et les serveurs linux pour exécuter des calculs avancés et fournir des Résultats directement sur votre ordinateur. Ce logiciel combine la mécanique quantique, Mécanique moléculaire, modélisation, et la simulation comme instrument d'analyse et les Corrélations statistiques dans un environnement de modélisation facile à utiliser.

Il rend simple pour communiquer des idées liées à la structure des matériaux, aux propriétés et à résoudre des problèmes critiques dans les industries chimiques et des matériaux. Avec nous pouvons créer de meilleurs matériaux de par leur conception. CASTEP peut être utilisé efficacement pour étudier les propriétés des défauts ponctuels et les défauts étendus (pour les joints de grains, par exemple et des dislocations) dans les semi-conducteurs et d'autres matériaux. [4]

VI.2- Détails de calcul :

Dans ce chapitre, nous discutons et présentons les résultats de nos calculs tels que les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques du composé Li_2S (**Lithium Sulfide**) dans le cadre de la DFT (DensityFunctionalTheory) [5-6]. Les calculs ont été réalisés par le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package)[7] en utilisant la méthode pseudo-potentielle (PP-PW). Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation GGAPBsol [8].

Le composé Li_2S cristallise dans la structure cubique à faces centrées. Ces deux réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale le long de la direction [111].

Les électrons de valence des atomes Li et S sont respectivement $1S^2 2S^1$ (1 électrons de valences) et $3S^2 3P^4$ (4 électrons de valences). L'interaction entre les électrons de valence et les noyaux atomiques est remplacée par les pseudo potentiel ultra-doux de Vanderbilt.

Sachant que la convergence de l'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de points k employés dans le calcul et de l'énergie de coupure E_{cut} . On a sélectionné un échantillonnage de 15x15x15 dans la première zone de Brillouin et une énergie de coupure $E_{cut}=500$ eV,

VI.3. Propriétés structurales du composé Li_2S :

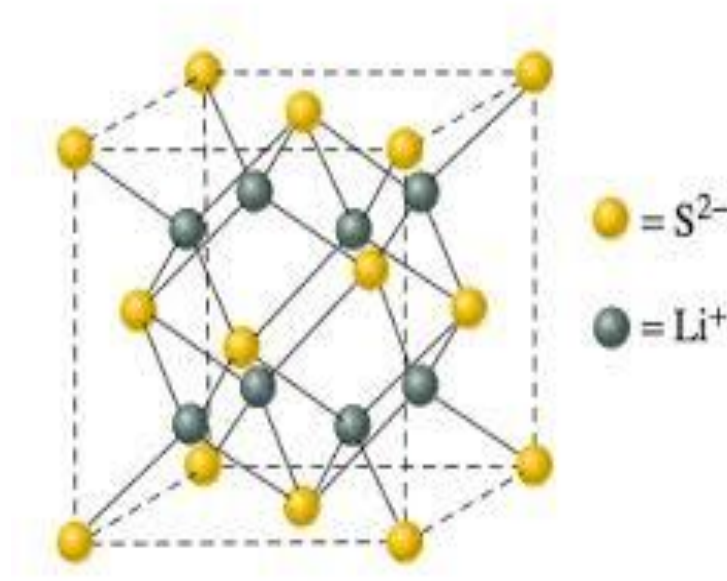


Figure. VI.1. La structure cristalline de Li_2S antifluorite

Le sulfure de lithium Li_2S adopte la structure anti-fluorite, qui peut être considéré comme réseauanalogue à la structure zinc-blende. La maille élémentaire cubique est composé de douze atomes où les atomes S occupent les sites de cfc et chaque atome de S est entouré par huit atomes de Li dont les positions sont $(\pm 1/4; \pm 1/4; \pm 1/4)$. Cela peut être clairement vu sur la Figure. 1, où les sphères bleues et rouges représentent les atomes Li et S, respectivement. Le paramètre de réseau calculé, le module de compression et sa dérivée de Li_2S au sein de GGAPBsol, sont résumés dans le tableau VI.1. Le paramètres d'équilibre du réseau est calculé à partir de l'optimisation structurale,

$$P(V) = \frac{3}{2}B_0 \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-7/3} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-5/3} \right] \times \left[1 + \frac{3}{4}(B' - 4) \left\{ \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right\} \right]$$

Où B_0 est le module de compressibilité, B' est la dérivée par rapport à la pression et V_0 est le volume initial. Le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression sont déterminés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume normalisé à l'équation de Birch-Murnaghan. Notre paramètre de maille à l'équilibre a_0 calculé est en accord raisonnable avec le résultat expérimental de la référence [9] et les résultats théoriques précédents. [6-8]

Table.VI.1. Le paramètre de réseau calculé a_0 , le module de compressibilité B et sa dérivée B' de Li_2S au sein de GGAPBsol

	$a_0(\text{Å})$	B(GPa)	B'
<i>Non calculés</i>	5.685632	41.74333	3.92134
	5.704[8]	40.739[8]	3.830[8]
	5.567[8]	40208[8]	3.861[8]
	5.715 [10]	40.43 [10]	3.46 [10]
	5.572[10]	46.43 [10]	3.47 [10]
		45.7 [10]	
<i>Expérience</i>	5.708[13]	45.7 [14]	-

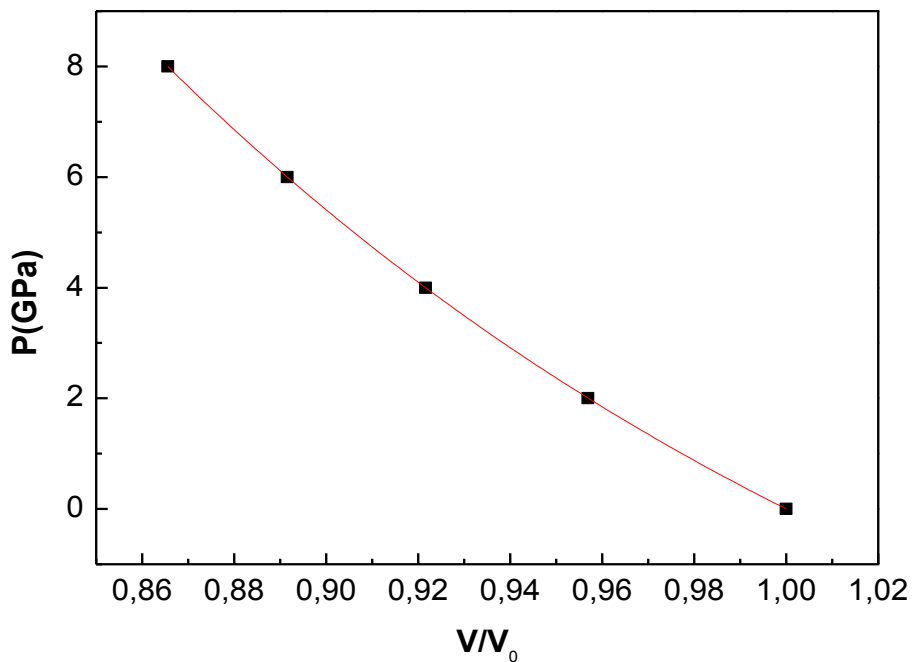


Figure.VI.2: La variation de la pression en fonction du V/V_0 de Li_2S

Remarquons à chaque fois que le volume augmente la pression diminue. Le module de la compressibilité B est de l'ordre de 41.74 (GPa). Cette valeur est en excellent accord avec celles calculées dans les références [10-11] ; le taux d'erreur trouvé est 0.402% et 9.479% pour le paramètre de maille et le module de compression B (GPa), respectivement.

VI.4. Les Propriétés Élastiques

Le tableau suivant regroupe nos résultats pour les constantes élastiques.

Tableau. VI.2: Les coefficients élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , module de compression B (GPa)

	Nos calculs	Autres calculs	Expérience
C_{11} (GPa)	84.72364	70.991[8]	-
C_{12} (GPa)	20.14721	40.111[8]	-
C_{44} (GPa)	37.04726	35.123[8]	-
B (GPa)	41.67296	40.43 [8]	-

Les critères de stabilité mécanique Born pour la structure cubique sont [12]:

$$C_{11} - C_{12} > 0$$

$$C_{44} > 0$$

$$C_{11} + 2C_{12} > 0$$

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

D'après nos résultats, on remarque que notre structure est mécaniquement stable, et que les quatre conditions de stabilité mécanique pour un système cubique sont satisfaites.

On remarque que les valeurs de C_{11} , C_{12} et C_{44} sont proches des résultats théoriques de la référence. [12]

Tableau.VI.3: Les coefficients de cisaillement G , G_v , G_R et Young E , Poisson σ , isotropie A , universel isotropie A^U et shear isotropie A_{Shaer}

	Nos calculs	Autres calculs	Expérience
$G_v(\text{GPa})$	35.14364	30.293[8] 44.997[8]	-
$G_R(\text{GPa})$	34.98467	50.005[8] 44.403[8]	-
$G(\text{GPa})$	35.06416	30.149[8] 44.700[8] 32.35[10] 34.5710]	-
B/G	1.190	1.384[8] 0.933[8] 1.290[10] 1.207[10]	-
E(GPa)	-	-	-
σ	0.17144236	-	-
A	1.14739263	1.644[8] 1.769[8] 1.76[10]	-
A^U	0.02272		-
A_{shear}	0.00226684		-

Si les valeurs du coefficient de Poisson σ inférieures à $\sigma = 0.1$, les liaisons sont covalentes entre les atomes, pour les liaisons ioniques la valeur de σ est 0.25[13].

Pour notre cas la valeur σ est 0.17 indiquant que la liaison entre les atomes de type ionique. Jusqu'à nos jours ; Il n'y a pas prouvé toute mesure empirique ou un calcul théorique de ce composé.

Pugh propose le rapport B/G comme un critère de comportement à l'usinage [14]. Un rapport élevé est associé à la ductilité, tandis qu'une faible valeur indique la fragilité du composé. La valeur critique qui sépare la ductilité de la fragilité est environ 1.75. La valeur calculée des composés Li_2S présentent un rapport inférieur à 1.75, ceci explique leur fragilité.

Tableau.VI.4: La densité de masse ρ , la vitesse longitudinal V_L , transversale V_T et moyenne V_m , la température de Debye $\Theta_D(K)$ et les vitesses de propagations $V_{L[100]}$, $V_{T[100]}$, $V_{L[110]}$, $V_{T1[110]}$, $V_{T2[110]}$, $V_{L[111]}$, $V_{T1[111]}$, $V_{T2[111]}$ de Li_2S .

	Nos calculs	Autres calculs	Expérience
ρ (kg *10 ³ /m ³)	1.660	1.644[8], 1.769[8], 1.76[10]	-
V_L (m/s)	7298.032	6710.666[8], 7284[10]	-
V_T (m/s)	4595.68	4281.771[8], 4450[10]	-
V_m (m/s)	5058.4202	4705.904[8] 4914[10]	-
$\Theta_D(K)$	607.71	562[8] 601[10]	-
$V_{L[100]}$ (m/s)	7143.660	6710.666[8] ,8378.940[8] 7284[10]	-
$V_{T[100]}$ (m/s)	4723.85	4281.771[8],5213.643[8] 4450[10]	-
$V_{L[110]}$ (m/s)	7341.553	-	-
$V_{T1[110]}$ (m/s)	4723.85	-	-
$V_{T2[110]}$ (m/s)	6705.5359	-	-
$V_{L[111]}$ (m/s)	7406.3434	-	-
$V_{T[111]}$ (m/s)	4517.054605	-	-

On remarque nos valeurs de La densité ρ la vitesse longitudinale V_L , transversale V_T et moyenne V_m , la température de Debye $\Theta_D(K)$ sont proches des résultats théoriques de la référence. [15]

IV.5. Les Propriétés Electroniques :

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 sont traitées. Pour les semiconducteurs 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 de conduction respectivement est la bande interdite ou gap.

Tableau.VI.5 : Les gaps Γ -X, X, W ; la masse effective relative de trou de la dernière bande de valence et d'électron de la première bande de conduction.

Li_2S	E_g (ev)	m_t^*/m_0	m_e^*/m_0
Γ -X	3.25	-0.067122	/
X-W	5.05	/	0.014717

Nous avons étudié la structure de bandes du composé Li_2S en utilisant l'approximation GGA Pbsol, avec le paramètre de maille optimisé obtenu dans le calcul précédent.

La figure 3 représente la structure de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la 1^{ère} zone de Brillouin associée à la structure Li_2S .

Remarque

Comme pour tous les semi-conducteurs, ils se caractérisent par leur bande interdite (gap), qui sépare les derniers états occupés de la bande de valence et les états libres de la bande 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 ce composé est un semi-conducteur à gap indirect.

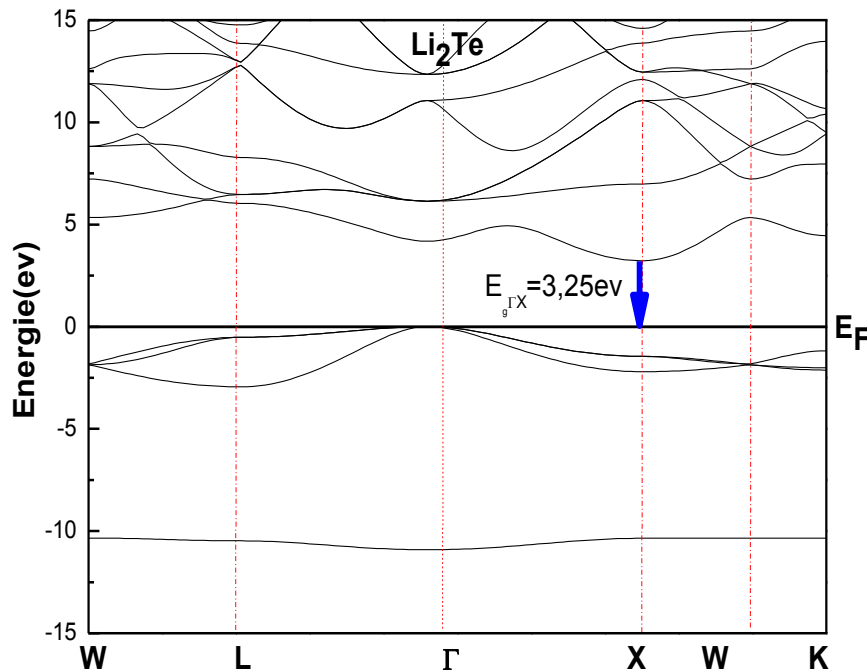


Figure.VI.3: structure de bandes de Li_2S

Au meilleur de notre connaissance, aucune étude expérimentale a 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 partielles d'états (PDOS) pour le Li_2S ; à pression nulle.

Nos résultats sont affichés, sur la Figure.VI.4, dans les intervalles d'énergie différentes.

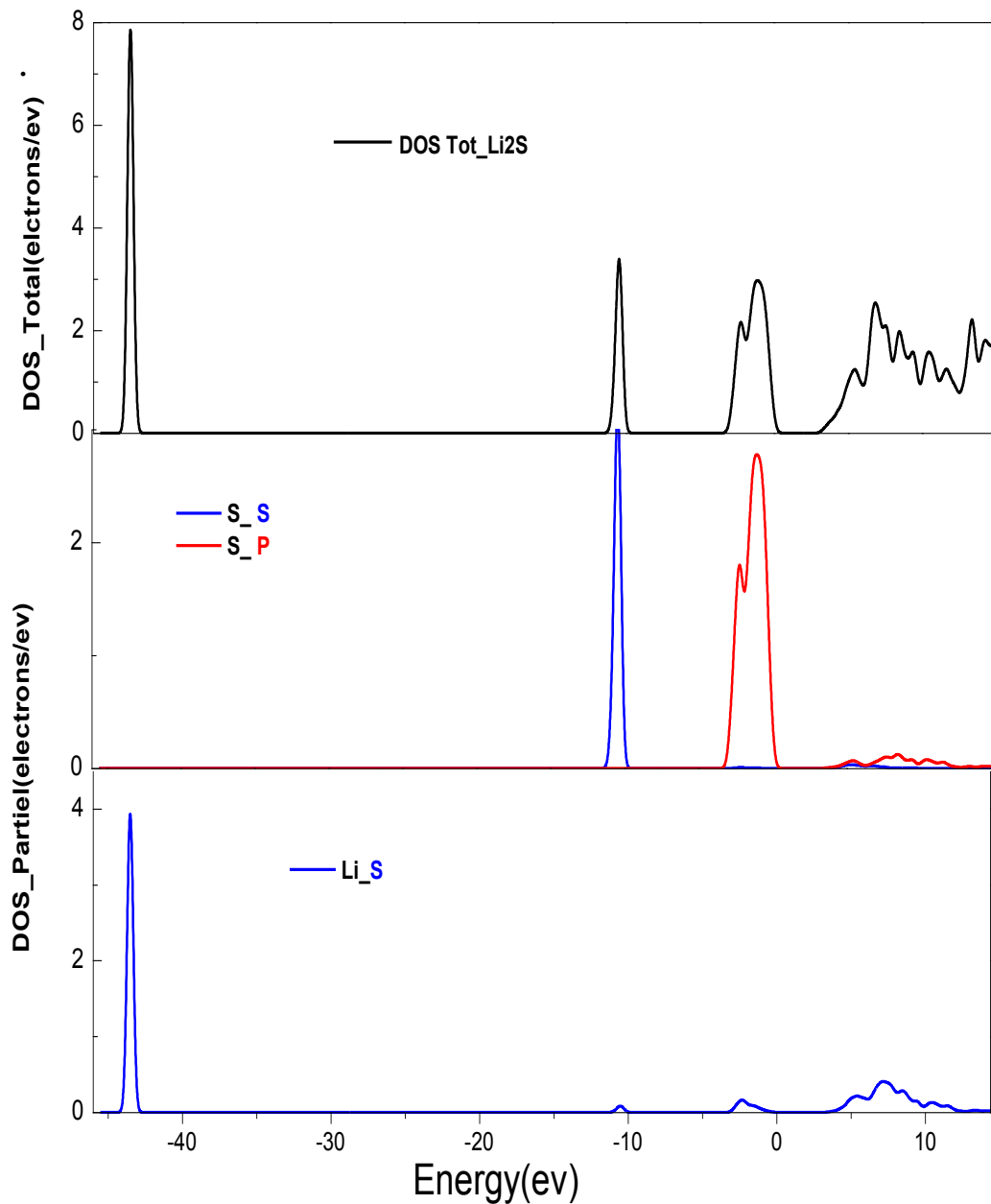


Figure.VI.4: Densités d'états (DOS) totale et partielles de Li_2S

Dans l'intervalle [-34.-33] , on observe le premier pic qui du essentiellement de l'état s de l'atome Li. Le deuxième pic apparaît dans le champ [-13.-10] du à l'état s de l'atome S. Le troisième pic apparaît dans l'intervalle [-4.0] est du à l'état p de l'atome de S.

VI.6. Les Propriétés Optiques:

Pour calculer les transitions optiques interbandes possibles, directes et indirectes 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 fonction diélectrique complexe, $\epsilon_2(\omega)$ des photons incidents de fréquence (ω) est donnée par:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{ZB} |M_{cv}|^2 \delta[\omega_{cv}(\mathbf{k}) - \omega] d^3 \mathbf{k} \quad (\text{VI.1})$$

où l'intégrale est bornée par la première zone de Brillouin, $M_{cv}(\mathbf{k}) = \langle u_{c\mathbf{k}} | \delta \cdot \nabla | u_{v\mathbf{k}} \rangle$ sont les éléments des moments dipolaires et δ est le potentiel vecteur définissant le champ électrique. $M_{cv}(\mathbf{k})$ Sont les éléments de matrice pour les transitions directes entre les états de la bande de valence $|u_{v\mathbf{k}}\rangle$ et les états de la bande de conduction $\langle u_{c\mathbf{k}}|$. L'énergie de transition correspondante à ces états est :

$$\hbar \omega_{cv} = E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) \quad (\text{VI.2})$$

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

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \mathbf{P} \int_0^\infty d\omega' \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{VI.3})$$

où P est la valeur de l'intégrale principe. Afin de calculer avec précision $\epsilon_1(\omega)$ et d'assurer la convergence, nous avons calculé $\epsilon_2(\omega)$ avec une énergie de coupure de 65 eV. Les calculs pour les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique ont été effectués en utilisant un échantillonnage dense de k -points de $25 \times 25 \times 25$ et un nombre de bandes important qui est 100.

A partir de la connaissance des parties réelles et imaginaires la fonction diélectrique, différents paramètres optiques peuvent être calculés. Nous avons calculé la réflectivité en utilisant la formule de Fresnel:

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)-1}}{\sqrt{\varepsilon(\omega)+1}} \right|^2 \quad (\text{VI.4})$$

Le coefficient d'absorption $I(\omega)$ et la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ sont explicitement calculés à partir en utilisant:

$$I(\omega) = 2\omega \left(\frac{[\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)]^{1/2} - \varepsilon_1(\omega)}{2} \right)^{1/2} \quad (\text{VI.5})$$

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (\text{VI.6})$$

Le coefficient d'extinction k et l'indice de réfraction n à partir des expressions:

$$k(\omega) = \left(\frac{[\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)]^{1/2} - \varepsilon_1(\omega)}{2} \right)^{1/2} \quad (\text{VI.7})$$

$$n(\omega) = \left(\frac{[\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)]^{1/2} + \varepsilon_1(\omega)}{2} \right)^{1/2} \quad (\text{VI.8})$$

Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique complexe calculées en fonction d'une large gamme de l'énergie des photons incidents sont présentés dans la figure 5. Dans la figure 6 nous présentons le spectre d'absorption calculé, l'indice de réfraction et la réflectivité de Li_2S .

À partir de la connaissance de la partie réelle de la fonction diélectrique, $\varepsilon_1(\omega)$, nous pouvons déterminer une quantité physique importante, à savoir la constante diélectrique statique $\varepsilon(0)$, qui est définie comme la limite de basse énergie de la partie réelle de la fonction diélectrique et représente la réponse d'un matériau diélectrique à un champ électrique statique. La constante diélectrique statique $\varepsilon(0)$ obtenue est 4.60.

les fréquences des plasmas écrantés ω_p , qui sont définies comme étant l'intersection zéro de la partie réelle de la fonction diélectrique est trouvée d'être 6.95 eV.

Les régions de l'énergie des photons incidents, où $\varepsilon_1(\omega) > 0$, qui correspond à une énergie incidente de $E < 6.90581$, et $E > 13.66507$, le rayonnement électromagnétique peut se propager à travers le matériau, et $\varepsilon_1(\omega) < 0$, les photons sont amorties et $\varepsilon_1(\omega) = 0$, les ondes longitudinalement polarisées seulement sont possibles.

Puisque $\varepsilon_2(\omega)$ est directement lié à la structure de bande d'énergie, le seuil de $\varepsilon_2(\omega)$ apparaissant à 3,28 eV est due à des transitions optiques directes entre la plus haute valence bande et la plus basse bande de conduction le long de la direction L et X.

Le petit pic environ 5 eV est liée à la transition optique le long des bords W et Δ . Pour le premier pic, qui est le pic principal, situé à 6,83 eV correspond à des transitions directes dans la direction X. Le second pic apparaissant à 8,40 eV est due à des transitions dans la

direction Δ - Δ , alors que, la petite coudée apparaissant à 14.41 eV correspond à des transitions W-W.

Une comparaison de $I(\omega)$ donnée à la Fig. 6 avec les spectres de la partie imaginaire de la fonction diélectrique révèle que les régions d'absorption fortes pour ce matériau se produisent là où $\varepsilon_2(\omega)$ a 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 du coefficient d'absorption et le coefficient d'extinction montrent également des relations proches avec $\varepsilon_2(\omega)$. 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.

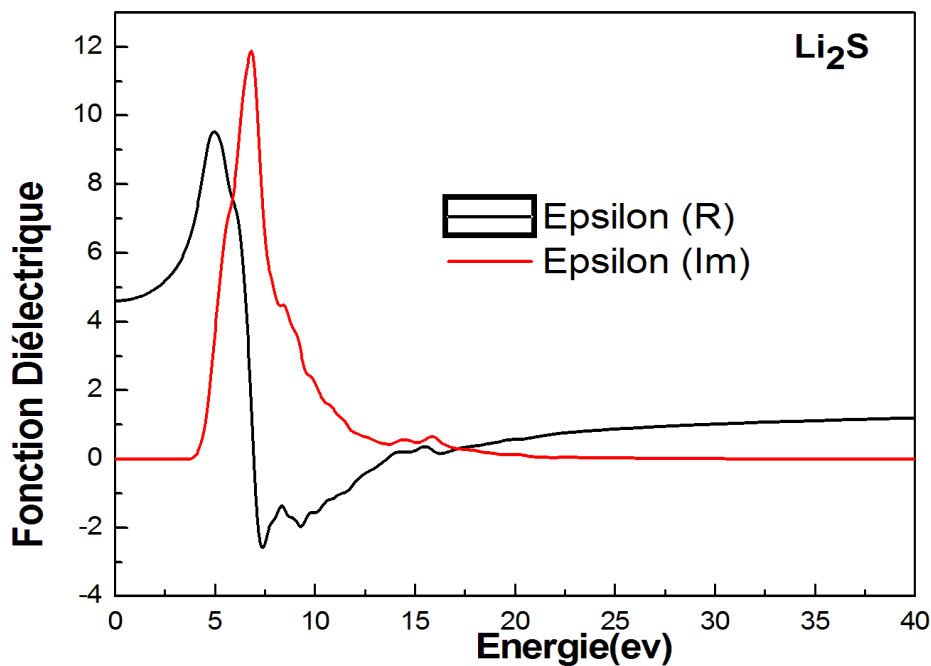


Figure VI-5: Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction des énergies des photons incidents

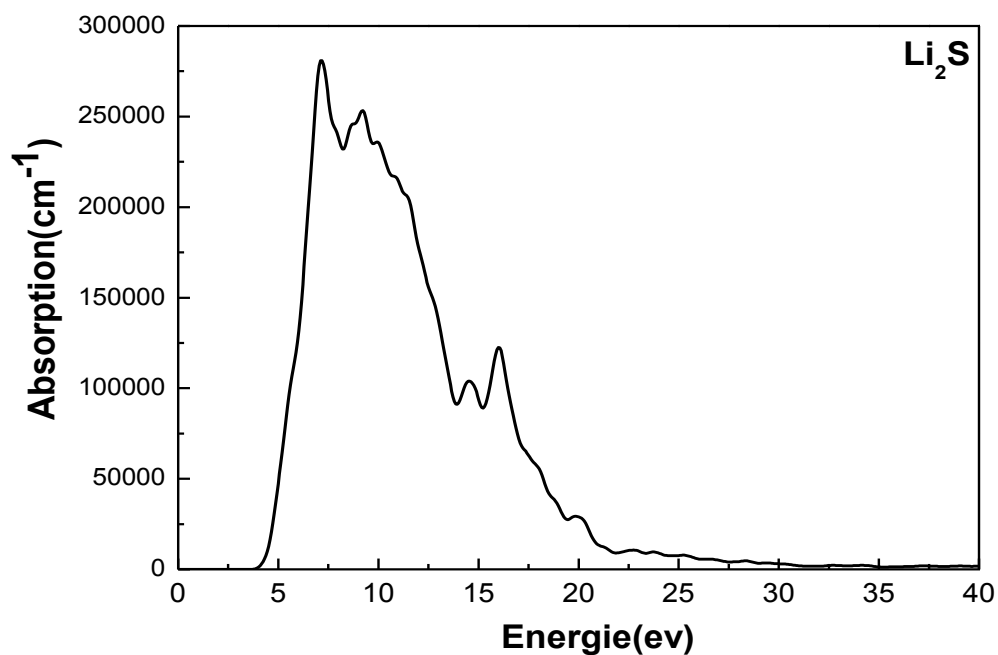


Figure VI-6: L'absorption en fonction des énergies des photons incidents

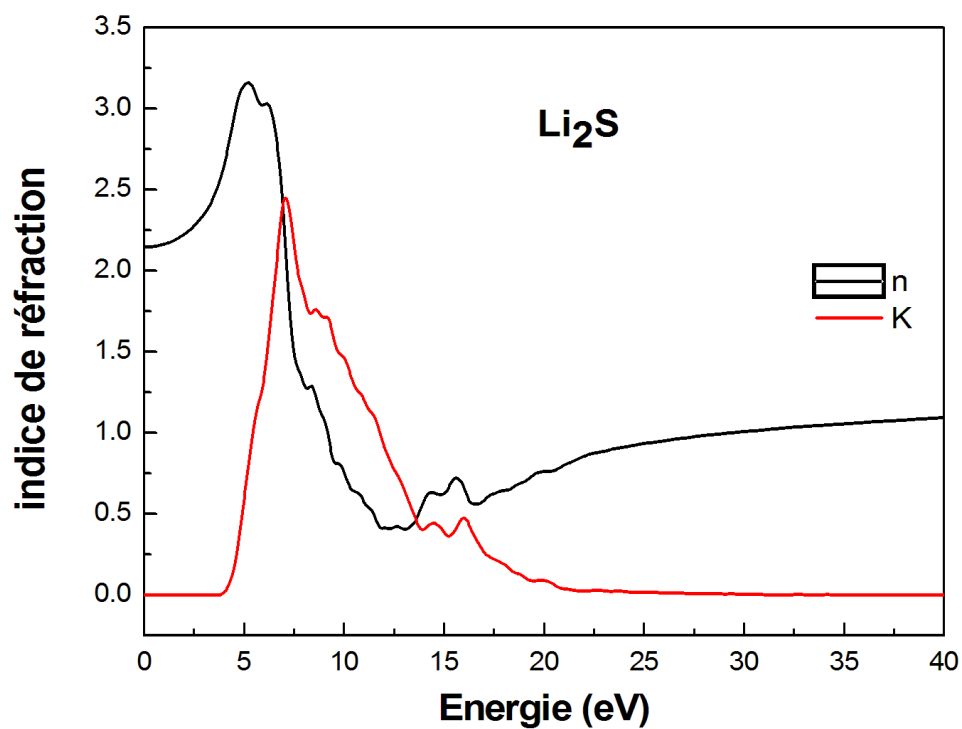


Figure VI-7. L'indice de réfraction en fonction des énergies des photons incidents

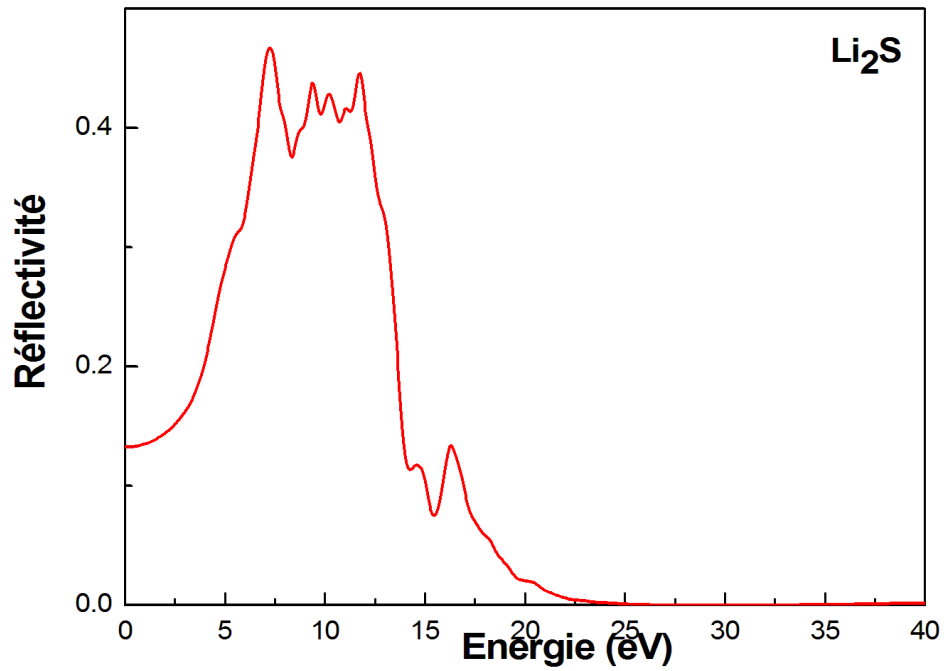


Figure VI-8: La réflectivité en fonction des énergies des photons incidents

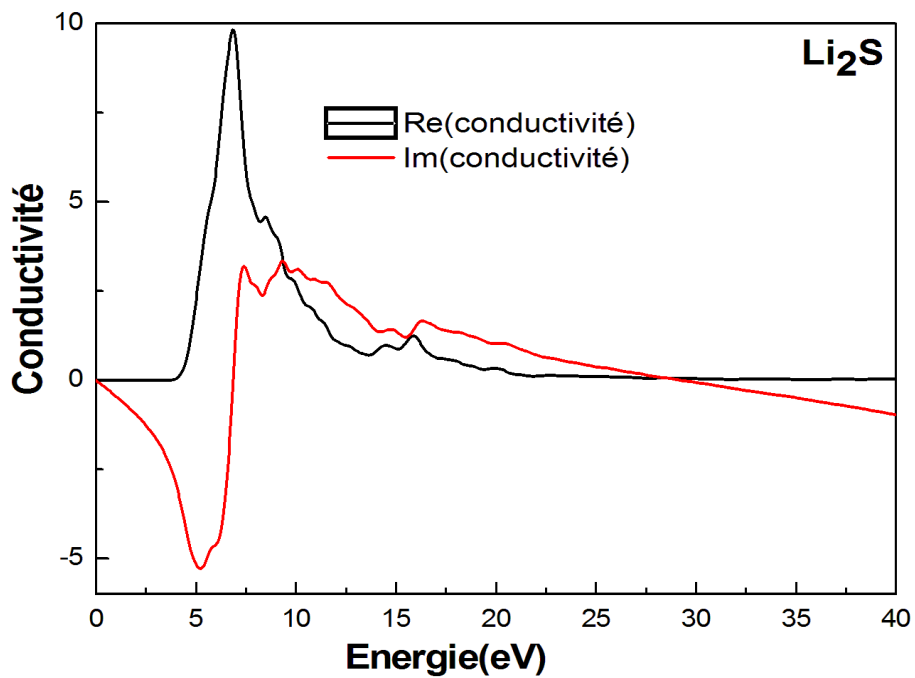


Figure VI-9 La conductivité en fonction des énergies des photons incidents

Conclusion générale:

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales qui caractérisent l'état fondamental : paramètre de maille, module de compressibilité, et sa dérivée, électroniques (structure de bandes, densité d'états), élastiques : les constantes élastiques; le coefficient de Poisson, module de Young, le module de cisaillement, la vitesse de son, le facteur d'anisotropie et la température de Debye, et optiques fonction diélectrique, coefficient d'absorption, la réflectivité, l'indice de réfraction du composé Li_2S par la méthode des pseudo-potentiels et ondes planes (PP-PW) dans le cadre de la DFT, et l'approximation gradient généralisée (GGAPBsol), implémentés dans le code CASTEP. Nous tenons, à souligner les points essentiels suivants:

Notre paramètre de maille à l'équilibre a_0 calculé est en accord raisonnable avec le résultat expérimental les autres références édités dans la littérature. Le module de la compressibilité B est en excellent accord avec celles calculés dans les travaux précédentes,

Les constantes élastiques de Li_2S calculées sont en très bon accord avec ceux obtenues par d'autres méthodes théoriques. Pour notre cas la valeur de facteur de Poisson est 0.17 indiquant que la liaison entre les atomes de type ionique.

La valeur calculée du B/G est inférieure à 1.75, ceci explique que notre composé est fragile. Les valeurs de la densité de masse ρ la vitesse longitudinale V_L , transversale V_T et moyenne V_m , la température de Debye $\Theta_D(\text{K})$ sont proches des résultats théoriques précédentes.

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 ce composé est un semi-conducteur à gap indirect. Nous avons calculé et analysé les densités partielles d'états (PDOS).

Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique complexe calculées en fonction d'une large gamme de l'énergie des photons incidents sont présentés. La constante diélectrique statique $\epsilon(0)$ obtenue est 4.60.

Finalement, d'après nos expériences courtes sur l'utilisation du code CASTEP il s'avère que Ce programme est un code très puissant qui permet la prédiction tout les propriétés physiques des matériaux.

- [1] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B. 41 (1990) 7892.
- [2] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, "Iterative Minimisation Techniques for Ab-Initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients", Rev. Mod. Phys., 64 (1992) 1045.
- [3] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations" Phys. Rev. B 16 (1977) 1748.
- [4] First principles methods using CASTEP, Zeitschrift fuer Kristallographie, S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, 220(5-6) pp. (2005) 567.
- [5] C. Kittel. Introduction à la physique de l'état solide, Dunod (1972).
- [6] S. Datta and B. Das, Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 665.
- [7] E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, Z. Elektrochem. 40 (1934) 588.
- [8] B. Bahloul, ^{a,*}L. Amirouche ^b, A. Dekhira ^c, A. Bentabet ^d; Computational Materials Science 49 (2014) 86
- [9] W. Bührer, H. Bill, Helv. Phys. Acta 50 (1977) 431.
- [10] H. Khachai, R. Khenata, A. Bouhemadou, Ali H. Reshak, A. Haddou, M. Rabah, B. Soudini, Solid State Commun. 147 (2008) 178.
- [11] K. Seifert-Lorenz, J. Hafner, Phys. Rev. B 66 (2002) 094105.
- [12] S.M. Alay-e-Abbas, A. Shaukat, J. Mater. Sci. 46 (2011) 1027.
- [13] E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, Z. Elektrochem. 40 (1934) 588.
- [14] W. Bührer, H. Bill, Helv. Phys. Acta 50 (1977) 431.
- [15] S.F. Pugh, Philos. Mag 45 (1954) 823.
- [16] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, Ann. Rev. Mater. Res. 31 (2001) 1.