RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MÉDÉA
FACULTÉ DES SCIENCES



Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de master
en physique

Spécialité : Physique des matériaux

Par :

MEZIANI Hadjer

REGHMIT Amel

THÈME :

Etude Ab initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques de composé KAsSn

Soutenu publiquement le .. .. 2020, devant le jury composé de :

Djamel Houatis	MCB	Université de Médéa	Président
Mourad Dehbaoui	MCA	Université de Médéa	Examinateur
Mohammed Ahmed Ammar	MCB	Université de Médéa	Examinateur
Missoum Radjai	MCB	Université de Médéa	Encadreur

Remerciements

Nous tiendrons à remercier Dieu le tout puissant de nous avoir donné la force et la volonté d'accomplir ce travail.

Ce travail de recherche a été effectué au sein du laboratoire d'informatique (lycée) du département des sciences de la matière de la faculté des sciences de l'université de Médéa sous la direction du **Dr. Missoum RADJAI**.

Tout d'abord, nous adressons nos vifs et sincères remerciements à notre encadreur **Dr.Missoum RADJAI** qui nous a beaucoup soutenus avec son expérience et ses conseils, et surtout pour avoir fait preuve de patience. Nous le remercions aussi pour son dévouement, son engagement et pour sa confiance durant toute cette période de formation, il nous a initié aux premiers pas de la recherche, vraiment merci.

Nous remercions également **Dr.Djamel Houatis** pour l'honneur qu'il nous a fait en présidant le jury de ce mémoire.

Nous remercions aussi **Dr.Mourad Dehbaoui** et **Dr.Mohammed Ahmed Ammar** d'avoir accepté de juger ce travail.

Nous remercions tous les administrateurs et les enseignants du département des sciences de la matière de l'université de Médéa.

En fin à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à notre formation.

Dédicace

Dédicace "Hadjer"

Je dédie ce modeste travail à :
Les plus chères personnes dans ma vie :
ma mère (rabi yachfiha) et mon père.
A mes frères(Mohamed, Younes, Aboubakeur) et mes sœurs(Safia, Aicha).
A Toute ma famille.
A tous mes amis.
A tous ceux qui m'ont aidé
de près ou de loin.

Dédicace " Amel"

Je dédie ce modeste travail à :
A mes très chers parents dans ma vie qui m'ont toujours encouragé. Ma mère (Rabia) et Mon père (Ali)
A mes chers frères (Amine, Kamal)
Et mes sœurs (Noura, Hadda, Nawale,Romaissa)
A chère personne (M) et toute ma famille
A mes chèrs amis (Assia,Laila,Nesrune,et tout mes amis) a mes collègues (Hadjer)
A tous ceux qui m'aidé et aimé.

Liste des abréviations

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)
LDA : Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)
LSDA : Approximation de la densité de spin locale (Local Spin Density Approximation)
GGA : Approximation du gradient généalisé (Generalized Gradient Approximation)
PW : Onde plane (Plane Wave)
PP : Pseudopotentiel (Pseudo-potential)
CASTEP : Cambridge Serial Total Energy Package
ZB : Zone de Brillouin (Brillouin zone)
$\boldsymbol{E_{Cut-off}}$: Energie de coupure (Cutoffenergy)
$\boldsymbol{E_{XC}}$: Energie d'échange-corrélation (Exchange-Correlation energy)
EOS : Equation d'état (Equation of state)
B : Module de compression (Bulk modulus)
B' : Dérivée par rapport à la pression du module de compression
$\boldsymbol{B_V}$: Module de compression dans l'approximation de Voigt
$\boldsymbol{B_R}$: Module de compression dans l'approximation de Reuss
$\boldsymbol{B_H}$: Module de compression dans l'approximation de Hill
$\boldsymbol{C_{ij}}$: Constantes élastiques
G : Module de cisaillement (Shear modulus)
E : Module de Young (Young Modulus)
$\boldsymbol{\nu}$: Coeffcient de Poisson (Poisson coeffcient)
$\boldsymbol{E_F}$: Energie de Fermi (Fermi energy)
$\boldsymbol{E_g}$: Bande interdite (Energy band gap)
DOS : Densité d'états (Density of states)
TDOS/PDOS : Densité d'états totale/partielle (Total/Partial density of states)

Résumé :

Dans ce travail, nous étudions les propriétés structurales, électroniques et élastiques de composé KAsSn de phase Zinltl ternaire dans la structure hexagonale par utilisation des calculs du premier principe de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Dans nos calculs, nous utilisons le code CASTEP basé sur la méthode du pseudo potentiel et ondes planes (PP-PW), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBEsol). Les propriétés structurales calculées, telles que le paramètre de maille d'équilibre, le module de compression et sa dérivée sont en bon accord avec les données disponibles.

Les résultats obtenus pour la structure de bande et la densité d'états (DOS) montrent que le composé KAsSn est un semi-conducteur de gap indirect. Enfin, Nous avons calculé les modules d'élasticité Cij. À partir des résultats obtenus des modules d'élasticité le composé KAsSn vérifie la stabilité mécanique. Les valeurs numériques obtenues de Cij ont été ensuite utilisées pour estimer le module de Young, le module de cisaillement, le coefficient de Poisson, la vitesse d'onde élastique et la température de Debye, en utilisant des approximations de Voigt, Russ et Hill.

Mot–clés : KAsSn, phase Zintl, , CASTEP, propriétés structurale, électronique, élastique.

Abstract :

In this work, we study the structural, electronic and elastic properties of KAsSn compound of ternary Zinltl phase in the hexagonal structure by using calculations of the first principle of the functional density theory (DFT). In our calculations, we use the CASTEP code based on the pseudo potential and plane waves method (PP-PW), treating the exchange and correlation energy by the generalized gradient approximation (GGA-PBEsol). The calculated structural properties, such as the equilibrium mesh parameter, the compression modulus and its derivative are in good agreement with the available data.

The results obtained for the band structure and the density of states (DOS) show that the compound KAsSn is an indirect gap semiconductor. Finally, We calculated the elasticity modules Cij. From the results obtained from the moduli of elasticity, the KAsSn compound verifies the mechanical stability. The numerical values obtained from Cij were then used to estimate Young's modulus, shear modulus, Poisson's ratio, elastic wave speed and Debye temperature, using Voigt, Russ and Hill approximations.

Keywords : KAsSn, Zintl phase, CASTEP, structural, electronic, elastic properties.

ملخص:

في هذا العمل، قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والمرنة لمركب **KAsSn** لطور الزنتل "**Zinltl**" الثلاثية في البنية السداسية باستخدام حسابات المبدأ الأول لنظرية الكثافة الوظيفية (**DFT**) في حساباتنا، نستخدم كود **CASTEP** بناءً على طريقة الكمونات الكاذبة وطريقة الأمواج المستقرة (**PP-PW**)، ومعالجة طاقة التبادل والارتباط من خلال تقريب التدرج المعمم (**GGA-PBEsol**). إن الخصائص البنيوية المحسوبة، مثل معلمة شبكة التوازن، ومعامل الضغط ومشتقاته تتوافق جيدًا مع البيانات المتاحة.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها لبنية النطاق وكثافة الحالات (**DOS**) أن مركب **KAsSn** هو أشباه موصلات ذو فجوة غير مباشرة. أخيرًا، قمنا بحساب وحدات المرونة **Cij**. من النتائج التي تم الحصول عليها من وحدات المرونة للمركب **KAsSn** تحقق الاستقرار الميكانيكي. ثم تم استخدام القيم العددية التي تم الحصول عليها من **Cij** لتقدير معامل يونغ، ومعامل القص، ونسبة بواسون، وسرعة الموجة المرنة ودرجة حرارة **Debye**، باستخدام تقريب **Voigt** و**Russ** و**Hill**.

الكلمات المفتاحية:

KAsSn ، طور **Zintl** ، كاستاب ، الخصائص البنيوية ، الإلكترونيك ، المرونية.

Table des matières

Liste des tableaux **9**

Table des figures **10**

Introduction **11**

1 La théorie de la fonctionnel de la densité (DFT) **13**
1.1 Introduction . . . 13
1.2 Équation de Schrödinger : . . . 13
1.3 Approximation de Born-Oppenheimer : . . . 14
1.4 Approximation de Hartree : . . . 15
1.5 Approximation de Hartree-Fock : . . . 16
1.6 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) : . . . 16
1.6.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn : . . . 17
1.6.2 Equations de Kohn et Sham : . . . 18
1.6.3 Approximations d'échange et de corrélation : . . . 19
1.6.4 Résolution des équations de Kohn et Sham : . . . 20

2 La méthode pseudo-potentiels et ondes planes **22**
2.1 Introduction : . . . 22
2.2 Onde plane : . . . 22
2.3 Théorème de Bloch : . . . 22
2.4 Echantillonnage de la première zone de Brillouin : . . . 23
2.5 Energie de coupure $\boldsymbol{E_{cut-off}}$: . . . 23
2.6 La méthode Pseudo-Potentiel (PP) : . . . 24
2.6.1 Les pseudo-potentiels à norme conservée : . . . 25
2.6.2 Pseudo-potentiel ultra-doux : . . . 25
2.7 Le code CASTEP : . . . 25
2.8 Les semi-conducteurs : . . . 26

3 Résultats et Discussions **27**
3.1 Introduction . . . 27
3.2 Détails du calcul : . . . 27
3.3 Propriétés structurales : . . . 28
3.4 Propriétés structurales étudiée à pression nulle : . . . 29
3.5 Propriétés structurales étudiées à pression non nulle : . . . 29
3.5.1 Equation d'état de matériau KAsSn : . . . 29
3.6 Propriétés élastiques : . . . 35
3.7 Propriétés élastiques étudiée à pression nulle : . . . 36

3.7.1 Critères de stabilité : 36
3.7.2 Propriétés élastiques de composé KAsSn en phase polycristalline : 36
3.7.3 Vitesses d'ondes élastiques : 38
3.7.4 Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et températures de Debye : 39
3.8 Propriétés électroniques : 39
3.9 Propriétés électroniques à pression nulle : 39
3.9.1 Structure de bande électronique : 39
3.9.2 Densité d'états électroniques : 40
3.9.3 Analyse de la population de Mulliken : 41
3.9.4 La densité de charge : 42

Conclusion **44**

Bibliographie **45**

Liste des tableaux

3.1 Constantes du réseaux (a_0 et c_0), le Volume V_0, les paramètres internes Z_{0As}, Z_{0Sn} et le rapporte $(a/c)_0$ à 0 GPa. 29
3.2 Les valeurs des incertitudes relatives. 29
3.3 Le module de compression B (GPa) et sa première dérivée par rapport à la pression B'(GPa) pour KAsSn obtenus par différentes procédures théoriques. 33
3.4 Les longueurs de liaison As-Sn et K-As de composée KAsSn. 35
3.5 Les constantes élastiques de composé KAsSn à 0GPa. 36
3.6 Modules d'élasticité B_R, B_V, B_H, G_R,G_V, G_H en (GPa), ν et le rapport B/G à p=0 GPa. 37
3.7 Vitesses d'ondes élastiques anisotropie en (m/s) suivantes les directions [100], [120], [001], calculées à 0 GPa pour KAsSn. 38
3.8 Vitesses de propagation des ondes élastiques V_L , V_T , V_m , et θ_D pour le $KAsSn$, en comparaison avec d'autres valeurs théoriques. 39
3.9 Charge partielle et totale et charge transférée pour KAsSn, issues de l'analyse de population de Mulliken. 42

Table des figures

1.1 Le cycle auto-cohérant de résolution des équations de Kohn et Sham. 21

2.1 Représentation schématique de la construction de la pseudofonction d'onde et le pseudopotentiel. 24
2.2 (a) semi-conducteur à gap direct, (b) semi-conducteur à gap indirect . 26

3.1 La structure cristalline du composé KAsSn. 28
3.2 Energie en fonction de volume pour le composé KAsSn à l'équation d'état Birch. 30
3.3 Equation d'états P(V), ajustée à l'équation d'état de Birch-Murnaghan pour KAsSn. 31
3.4 Equation d'états P(V), ajustée à l'équation d'état de Murnaghan pour KAsSn. 32
3.5 Equation d'états P(V), ajustée à l'équation d'état de Vinet pour KAsSn. 32
3.6 Dépendantes de variation de la pression avec des constantes de réseaux normalisés a/a_0 et c/c_0, et le volume unitaire normalisé V/V_0 et le rapport $(a/c)_0$. 34
3.7 Dépendantes de variation de la pression avec les longueurs de la liaison. 35
3.8 Structure de bande électronique pour KAsSn calculée à 0GPa avec GGA-PBESol. 40
3.9 Densité d'états électroniques totale (TDOS) et partielles (PDOS) pour KAsSn. 41
3.10 Densité de charge. 43

Introduction

La science des matériaux comporte un grand nombre de domaines importants dont celui des polymères, des semi-conducteurs et des matériaux composites. Elle constitue à ce titre un domaine très actif de la recherche et technologie modernes. La physique des matériaux a joué un rôle plus important dans le développement de notre société moderne en permettant l'avènement de nombreuses applications technologiques. Aujourd'hui, la modélisation numérique a connu un essor considérable durant les dernières décennies, principalement grâce au développement des capacités de calcul des ordinateurs et a l'amélioration des modèles et des codes.

Le but de ce travail est de calculer les propriétés structurales, électroniques et élastiques de composé ternaire KAsSn (potassium arsenide tin) de type Zintl [1], Il cristallise dans la structure hexagonale de type KSnSr qui dérive du groupe d'espace P63/mc [2, 3]. Les phases de Zintl sont des composés intermétalliques, qui sont constitués du composant électropositif (métaux alcalins, alcalino-terreux ou des terres rares), en combinaison avec les éléments des groupes principaux 13, 14 et 15 du tableau périodique des éléments chimiques [4], au cours des dernières années, les composés de Zintl ont fait l'objet de recherches approfondies en raison de leur structure cristalline complexe, de leurs atomes faiblement liés et de leur espace étroit.Le matériau étudié est un semi-conducteur, ce dernier couvre des domaines industriels très divers tels que « les téléviseurs, les postes de radio, les appareils de commande industriels, les mémoires des ordinateurs comprennent des milliers des cellules élémentaires semi-conductrices insérées dans une puce ....etc », Dans un semi-conducteur à gap direct, un électron effectuant une transition de la bande de conduction à la bande de valence peut le faire en émettant un photon (lumière)[5], dans notre matériau le semi-conducteur KAsSn peut être un émetteur de la lumière ultraviolet. La lumière ultraviolette est utilisée dans d'innombrables applications dans le monde entier pour l'inspection des surfaces et des produits, y compris l'agriculture, gem et minérale inspection, conservation d'art et antiquités, validant timbres et monnaie et même guérir les produits chimiques.

Les méthodes dérivant de la mécanique quantique sont divisées en trois groupes : les méthodes empiriques , les méthodes semi-empiriques, les méthodes ab-initio sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales ...etc. des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles utilisent pour remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire. Le sujet de ce mémoire s'inscrit dans ce contexte : déterminer les propriétés structurales, électroniques et élastique de composé en phase Zintl KAsSn en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) où le traitement du potentiel d'échange et corrélation est fait par l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof GGA-PBEsol avec la méthode du

pseudo potentiel et ondes planes (PP-PW) dans le code CASTEP.

Ce mémoire est structuré comme suit :

Le premier chapitre présente la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. Cette théorie permet la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps qui s'écrit $H\Psi = E\Psi$, associée à l'ensemble des particules qui constituent le solide et permet ainsi de calculer toutes les propriétés de l'état fondamental dont l'énergie, et les approximations (LDA, GGA...) utilisées pour traiter la partie d'énergie d'échange-corrélation.

Le deuxième chapitre présente la méthode du pseudo-potentiel et onde planes utilisée dans nos calculs, cette méthode fait partie des techniques pour le calcul des propriétés structurales, électroniques, élastiques ...etc. Cette méthode a fait ses preuves dans le domaine des sciences des matériaux. Dans ce chapitre on décrit aussi brièvement le code de calcul CASTEP.

Le troisième chapitre résume nos résultats leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles.

En dernier lieu, une conclusion résume l'essentiel des points abordés et liste les résultats les plus intéressants, tout en proposant des voies d'explorations futures.

Chapitre 1

La théorie de la fonctionnel de la densité (DFT)

1.1 Introduction

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

Les calculs ab-initio utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique (équation de Schrödinger), décrites dans la partie suivante. Ces formalismes reposent en effet, sur un certain nombre d'approximations (approximation Born-Oppenheimer, Hartree....etc) qui sont plus ou moins bien contrôlées selon les différents cas.

L'objectif commun à tout technique Ab initio est de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduire de paramètre ajusté à l'expérience, c'est-à-dire de déterminer l'énergie et la fonction d'onde d'un système quantique.

1.2 Équation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger représente l'équation fondamentale de la physique quantique qui permet étudie les propriétés physique d'un système constitué plusieurs noyaux et d'électrons en interaction, il faut résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps qui a été établie par Erwin Schrödinger en 1925 [6] elle s'écrit comme suit :

$$H\psi = E\psi, \tag{1.1}$$

Où E est l'énergie totale d'un système, ψ la fonction donde et H l'opérateur d'hamiltonien. Généralement s'écrit par :

$$H = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{e-n}, \tag{1.2}$$

Avec :

- T_e l'opérateur d'énergie cinétique d'électrons :

$$T_e = -\frac{h^2}{2m_e}\sum_j \nabla_{rj}^2, \tag{1.3}$$

- T_n l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux :

$$T_N = -\frac{h^2}{2M_A}\sum_A \nabla_{RA}^2, \tag{1.4}$$

- V_{e-e} l'énergie de répulsion entre des électrons :

$$V_{e-e} = \frac{1}{2}\sum_j \frac{e^2}{|r_j - r_i|}, \tag{1.5}$$

- V_{n-n} l'énergie d'interaction entre des noyaux :

$$V_{n-n} = \frac{1}{2}\sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B e^2}{|R_A - R_B|}, \tag{1.6}$$

- V_{e-n} l'énergie d'attraction entre électrons-noyaux :

$$V_{e-n} = \frac{1}{2}\sum_{j,A} \frac{Z_A e^2}{|r_j - R_A|}, \tag{1.7}$$

Hamiltonien H s'écrite comme suit :

$$H = -\frac{h^2}{2m_e}\sum_j \nabla_{rj}^2 - \frac{h^2}{2M_A}\sum_A \nabla_{RA}^2 + \frac{1}{2}\sum_j \frac{e^2}{|r_j - r_i|} + \frac{1}{2}\sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B e^2}{|R_A - R_B|} + \frac{1}{2}\sum_{j,A} \frac{Z_A e^2}{|r_j - R_A|}, \tag{1.8}$$

Les lettres i, j désignent les électrons, les lettres A, B désignent les noyaux, e : la charge de l'électron, m_e la masse d'électrons et M_A la masse des noyaux.

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

$$(T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{e-n})\psi(r_1, r_2..., R_1, R_2, ...) = E\psi(r_1, r_2..., R_1, R_2, ...), \tag{1.9}$$

La connaissance de l'énergie de l'état fondamental du système qui permet de déterminer les propriétés physiques d'un matériau solide à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger, cette résolution est très difficile pour le problème de N corps (le nombre d'électrons et noyaux plus grande) et la complexité des interactions entre eux. Nous allons présenter différentes approximations permettant de s'affranchir cette difficulté.

1.3 Approximation de Born-Oppenheimer :

Cette approximation est basée sur la grande différence entre la masse des noyaux et d'électrons qui est appelée l'approximation adiabatique [7], Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, les électrons se déplacent dans le champ créé par les noyaux. En d'autre terme les noyaux est très lourds par rapport aux électrons, ces derniers se déplacent rapidement dans le solide, Donc le mouvement des noyaux est négligeable $T_n = 0$ et l'interaction V_{n-n} est constante.

Dans cette approximation on divise l'équation de Schrödinger en deux parties (électronique et nucléaire), la fonction d'ondes s'écrit sous la forme :

$$\psi(r,R) = \psi_e(r_1, r_2...)\psi_n(R_1, R_2...), \tag{1.10}$$

D'abord on va résoudre l'équation électronique en supposant les noyaux fixes et on résoud l'équation nucléaire. L'hamiltonien total peut alors être remplacé par l'hamiltonien électronique suivante [7] :

$$H = T_e + V_{e-e} + V_{e-n}, \tag{1.11}$$

Le problème reste dans la partie électronique puisque le nombre d'électrons est très élevé et toujours en corrélation entre eux.

1.4 Approximation de Hartree :

Douglas Hartree [8] proposa une méthode permettant de décrire les fonctions d'onde poly-électronique (la fonction d'onde globale) comme un produit de fonctions d'onde mono-électroniques.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ...\vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2).....\psi_N(\vec{r}_N), \tag{1.12}$$

Dans cette approximation, les électrons sont considérés comme étant indépendants, chacun deux se meut dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons.

L'équation de Schrödinger dans l'approche de Hartree est écrite sous la forme suivante [8] :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r})\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}), \tag{1.13}$$

Où :

$$V_{eff} = V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}), \tag{1.14}$$

Avec : V_H : le potentiel de Hartree pour un électron (l'interaction électron-électron) qui décrire dans un champ crée par les autres électrons, donnée par [8] :

$$V_H(\vec{r}) = -e\int d\vec{r}'\rho(\vec{r}')\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|}, \tag{1.15}$$

V_{ext} : est l'interaction entre noyau et électron.

$$V_{ext}(\vec{r}) = -Ze^2\sum_R \frac{1}{\left|\vec{r}-\vec{R}\right|}, \tag{1.16}$$

l'hamiltonien d'un tel système s'écrit :

$$H_e = \sum_i^N h_i, \tag{1.17}$$

Avec : h_i est l'Hamiltonien mono-électronique défini comme :

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_{ext} + V_i^H, \tag{1.18}$$

Un grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique [7] .

Dans cette approximation la fonction d'onde de Hartree ne satisfait pas le principe d'antisymétrie (le principe d'exclusion de Pauli : deux électrons ne peuvent pas occuper un même état), le problème de deux électrons il donne la même fonction d'onde. Cette méthode traite les électrons comme des particules discernables et néglige complétement la corrélation électronique et les effets d'échange.

1.5 Approximation de Hartree-Fock :

Hartree et Fock [9] ont généralisé ce concept en montrant que le Principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater qui comprend les fonctions d'onde comme combinaison linéaire de toute les fonctions.

La fonction d'onde doit donc être antisymétrique, i.e. que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_i..., \vec{r}_j...., \vec{r}_N) = -\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1..., \vec{r}_j..., \vec{r}_i...., \vec{r}_N), \tag{1.19}$$

On écrit le déterminant de Slater comme :

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1; \vec{r}_2; .....; \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_n(\vec{r}_1) \\ \phi_2(\vec{r}_2) & \phi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_n(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_2(\vec{r}_2) & \phi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \tag{1.20}$$

On définit le déterminant de Slater comme un déterminant d'ordre N sur N spin-orbitales distinctes qui sont des fonctions mono-électroniques des variables d'espace et de spin.
$\frac{1}{\sqrt{n!}}$: est le facteur de normalisation valable pour les spin-orbitales orthonormées.
On fait varier la fonction d'onde mono-électronique $\emptyset_i$ pour trouver l'énergie minimale qui est donnée par [10] :

$$E_{HF} = \min_{\phi_{SD}} E[\phi_{SD}], \tag{1.21}$$

Qui est :

$$E_{HF} = \min_{\phi_{SD}} E\langle\phi_{SD}|\widehat{T} + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{ext}|\phi_{SD}\rangle, \tag{1.22}$$

Avec $\emptyset_{SD}$ la fonction d'onde correspondant à l'énergie minimal qui est éxprimée par le principe variationnel.

Le déterminant de Slater satisfait le principe de Pauli car il change de signe si l'on permute deux lignes ou deux colonnes. Permuter deux lignes revient à changer les coordonnées d'espace et de spin de pair d'électrons [11], et ne satisfait pas la corrélation entre les électrons.

1.6 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La DFT permet de déterminer les propriétés physiques d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons en interaction avec les noyaux à partir de l'énergie qui

est exprimée en fonction de la densité électronique. les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas [12] et Fermi [13] en 1927.

Dans cette théorie en remplace la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique, qui définit par la probabilité de trouver un électron dans l'élément de volume. Cette densité est donnée par [14] :

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int \int_{tousl'espace}^{N} \Psi^*(\vec{r}_1 ... \vec{r}_N)\Psi(\vec{r}_1 ... \vec{r}_N) d\vec{r}_1 ... d\vec{r}_N, \tag{1.23}$$

La densité électronique possède les propriétés suivantes :

- est une fonction positive dépendante seulement des 3 coordonnées :

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \qquad \rho(\vec{r} \to \infty) = 0, \tag{1.24}$$

  Où N représente le nombre d'électrons du système.
- est un observable qui peut être mesuré expérimentalement.

1.6.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

La DFT est basée sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) [15]. Cette dernière s'applique dans un système contient plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe (V_{ext}). Elle repose sur deux théorèmes.

Théorème1 :

Ce théorème montre qu'il existe une relation entre la densité électronique $\rho(\vec{r})$ et le potentiel externe (V_{ext}). C'est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque, en d'autres termes la connaissance de la densité électronique permettant de déterminer V_{ext}, et aussi H , ψ , N.
L'énergie de l'état fondamental s'écrit sous la forme suivante :

$$E = E[\rho(\vec{r})], \tag{1.25}$$

La densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les propriétés de cet état mais comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental ? Ceci est l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

Théoréme2 :

Hohenberg et Kohn ont montré que la fonctionnelle $E(\rho)$ atteint sa valeur minimale lorsque la densité électronique $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental.

$$E(\rho_0) = minE[\rho(\vec{r})], \tag{1.26}$$

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}\rho(\vec{r}) d\vec{r}, \tag{1.27}$$

Où F_{HK} : La fonction universelle de Hohenberg et Khon .

Ainsi, pour obtenir l'énergie de l'état fondamental, on va chercher à minimiser la fonctionnelle énergie, et elle peut être calculée en appliquant un principe vibrationnel analogue, mais appliqué cette fois à la densité électronique :

$$\left[\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho}\right]_{\rho_0} = 0, \tag{1.28}$$

La connaissance de F_{HK} permettant de déterminer la densité de l'état fondamental et l'énergie pour V_{ext} donner mais le théorème de Hohenberg et Khon ne donne aucune information sur la forme de cette fonctionnelle. Ce problème peut être contourné par des approximations, dont la plus répondue et sans aucun doute celle de Kohn et Sham [16].

1.6.2 Equations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham [16] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel (l'électrons interagissant) par un système fictif (l'électrons non interagissant) , De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

- Pour un système réel :

$$E = T[\rho] + V_{ee}, \tag{1.29}$$

- Pour un système fictif :

$$E = T_0[\rho] + V_{ext} + V_H, \tag{1.30}$$

La fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r}, \tag{1.31}$$

Où :
$T_0[\rho]$ est l'énergie du gaz électronique sans interaction.
$E = \frac{1}{2}\frac{\rho(\vec{r})\rho'(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r'}|}$ l'énergie de répulsion électrostatique électrons-électrons.
La différence entre l'énergie cinétique réelle et l'énergie cinétique fictive ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle V_{ee} et celle de Hartree E_H sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$, s'écrite sous la forme suivante :

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_0[\rho] + V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(\vec{r}\rho(\rho r')}{|\vec{r}-\vec{r'}|}d\vec{r}d\vec{r'}, \tag{1.32}$$

L'équation de Schrödinger à résoudre dans l'approche de Kohn et Sham est de la forme suivante :

$$[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}]|\phi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i|\phi_i(\vec{r})\rangle, i = 1, ..., N, \tag{1.33}$$

Où le potentiel effectif est d'écrite :

$$V_{eff} = V_{ext} + V_H + V_{xc}, \tag{1.34}$$

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par une dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} : :

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}, \tag{1.35}$$

On doit ainsi résoudre l'équation suivante :

$$h_{KS}\phi_i = \varepsilon_i \phi_i, \tag{1.36}$$

Dans la formulation de Kohn-Sham tous les termes (V_H, V_{ext}) est connus sauf le potentiel d'échange et corrélation V_{xc} qui ne présent pas de formulation explicite mais il y a plusieurs approximations pour trouver la formule analytique de ce terme.

1.6.3 Approximations d'échange et de corrélation :

Les approximations les plus utilisées pour déterminer la forme de l'énergie d'échange et corrélation sont : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

a)L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation LDA est proposée par Kohn et Sham En 1965 [16], Dans cette approximation consiste à traiter un système homogène, la fonctionnelle d'échange-corrélation est considérée comme totalement locale, et la densité électronique est variée lentement en fonction de la position, l'influence des variations de la densité autour d'un point r sur l'échange-corrélation est négligée.
L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r}, \tag{1.37}$$

Le potentiel d'échange et de corrélation correspondant (Eq. 1.35) devient :

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(r)\frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho(r))}{\partial \rho(r)}, \tag{1.38}$$

la fonction ε_{xc} est la densité d'énergie d'échange-corrélation par électron, cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}^{hom}[n] = \varepsilon_x^{hom}[n] + \varepsilon_c^{hom}[n], \tag{1.39}$$

Où ε_x est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation.
La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [17] :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho] = -C_X \rho^{1/3}(r), \tag{1.40}$$

Avec :

$$C_X = -(3/4)\sqrt[3]{3/\pi}, \tag{1.41}$$

La partie corrélation $\varepsilon_c(\rho)$ ne peut être exprimée de manière exacte. L'approximation de ce terme est basée sur l'interpolation de résultats de calculs Monte-Carlo

quantique de Ceperley et Alder (1980) [18]. Aujourd'hui, il existe dans la littérature des para métrisations, numériques ou analytiques de $\varepsilon_c(\rho)$ comme celle de Hedin et Lundqvist (1971)[19] ou Perdew et al. [20].
L'approximation LDA se justifie dans deux cas limites : lorsque la densité électronique varie lentement et lorsque la densité est très grande.
Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho\uparrow,\rho\downarrow] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho\uparrow(\vec{r}),\rho\downarrow(\vec{r})]d^3\vec{r}, \tag{1.42}$$

b)L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Pour améliorer certains nombres de problème de la LDA (ou LSDA) pour certaines applications, il faut introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, i.e. tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Cette approximation appelé GGA (Generalized Gradient Approximation).
L'énergie d'échange-corrélation (GGA) peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}).|\nabla\rho(\vec{r})|]d^3\vec{r}, \tag{1.43}$$

Où $\varepsilon[\rho(\vec{r}).|\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électron en interaction mutuelle de densité non uniforme.
De manière générale les GGA les plus courantes semblent donner des résultats satisfaisants pour tous les types de liaison chimique. La fonctionnelle GGA donne une énergie d'échange-corrélation plus faible que la LDA qui se traduit par un meilleur accord avec les valeurs expérimentales et tend généralement à une surestimation du paramètre de maille et du gap par rapport à la LDA.

1.6.4 Résolution des équations de Kohn et Sham :

Pour résoudre l'équation de Kohn-Sham nous devons définir le potentiel de Hartree V_H et le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc}. Il faut donc déterminer la densité électronique qui est elle-même dépendante de la fonction d'onde [21]. Ce problème auto-cohérent est résolu par la méthode SCF qui contient les étapes suivante :

1. Définir une densité électronique initiale d'essai $\rho(\vec{r})$.
2. Calculer le potentiel effectif de KS.
3. Résoudre l'équation de Kohn-Sham.
4. Calculer la nouvelle densité.
5. Vérifier le critère de convergence (en comparant l'ancienne et la nouvelle densité).
6. Calculer les différents grandeurs physiques (Energie, forces, ...) ; Fin de calcul.

Cette procédure peut continuer jusqu' à avoir atteint l'auto-cohérence (voir 1.1)

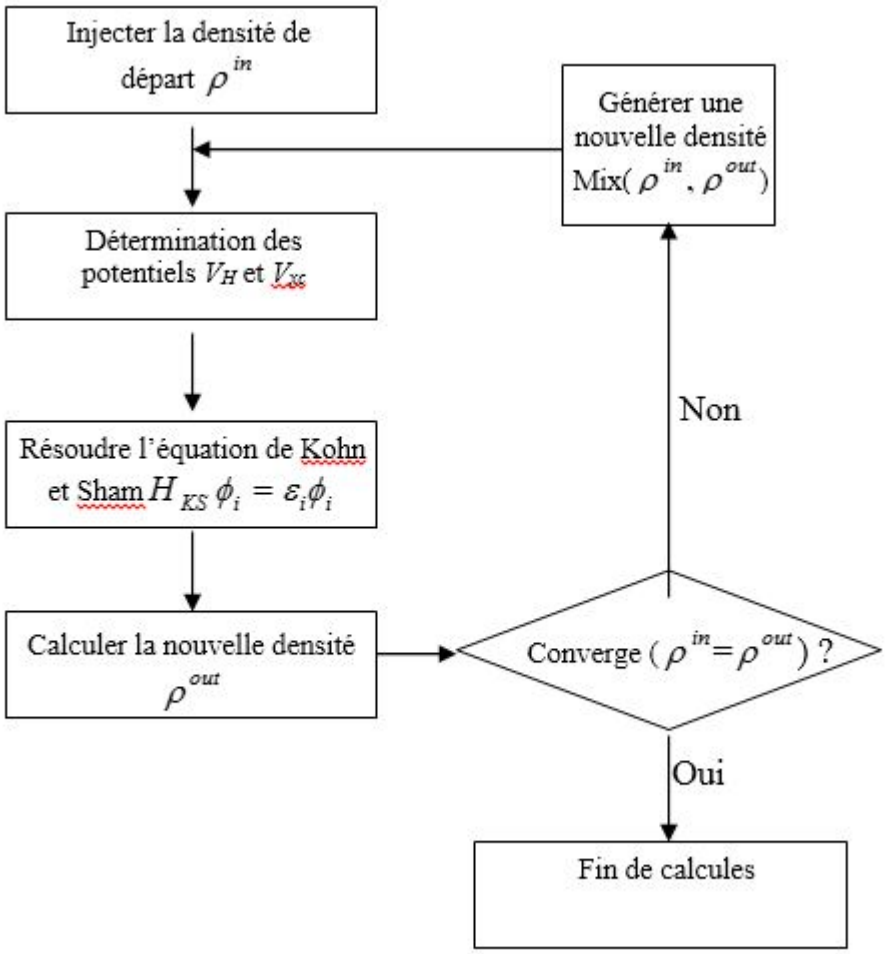


FIGURE 1.1 – Le cycle auto-cohérant de résolution des équations de Kohn et Sham.

Chapitre 2

La méthode pseudo-potentiels et ondes planes

2.1 Introduction :

Nous avons vu dans le premier chapitre le passage d'un problème à plusieurs corps vers un problème à un seul corps, la résolution des équations de Kohn-Sham dans le cadre de la DFT se fait par deux approches, la première approche des pseudo-potentiels pour traiter l'interaction coulombienne électron-noyaux et la deuxième approche des ondes planes pour l'expansion des orbitales monoélectroniques de Kohn-Sham.

Dans ce chapitre nous avons utilisé la base d'ondes planes pour la fonction d'onde, car elle tire profit de la périodicité du cristal. Cette base est en général couplée à l'utilisation du pseudo-potentiel. C'est la méthode du pseudo-potentiel et ondes planes (PP-PW) [22].

2.2 Onde plane :

Dans le cristal parfait, les équations de Kohn-Sham décrivent les électrons de valence dans le potentiel crée par le réseau périodique des pseudo noyaux et par tous les autres électrons. Il nous reste donc le problème d'une infinité d'électrons qui se déplaçant dans le potentiel d'une infinité de noyaux pour simplifier ce problème on met à profit la périodicité du cristal.

2.3 Théorème de Bloch :

Le théorème de Bloch a été proposé en 1929 [23], ce théorème a utilisé la périodicité du cristal pour réduire le nombre infini de fonctions d'onde électroniques au nombre d'électrons dans la maille élémentaire du cristal. On dit que la fonction d'onde d'un électron dans un réseau périodique est une onde de Bloch. La fonction d'onde mono-électronique s'écrit sous forme du produit d'onde plane $e^{i\vec{kr}}$ par une fonction $f_i(\vec{r})$ qui la périodicité du réseau cristalline :

$$\phi_i(\vec{k},\vec{r}) = f_i(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}}, \tag{2.1}$$

Où : $f_i(\vec{r}) = f_i(\vec{r}+\vec{R})$ est une fonction périodique et peut être exprimée comme une somme discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'onde du réseau réciproque du cristal, s'écrits sous la forme suivante :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{G}} exp(i\vec{G}.\vec{r}), \tag{2.2}$$

Donc la fonction d'onde est donnée par :

$$\phi_i(\vec{k},\vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{k}+\vec{G}} exp[i(\vec{k}+\vec{G}).\vec{r}], \tag{2.3}$$

Avec : $\vec{k}$ est un vecteur de réseau réciproque qui est confiné dans la première zone de Brillouin.
Le théorème de Bloch permet de simplifier le problème (N équations de Kohn et Sham), i.e. au lieu de devoir le résoudre sur l'espace entier (cristal de dimensions presque infinies), il peut être résolu dans la première zone de Brillouin, mais en un nombre infini de points $\vec{k}$.

2.4 Echantillonnage de la première zone de Brillouin :

En théorie, l'équation de Schrödinger doit être résolue pour chaque vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin, le nombre de vecteur d'onde est infini donc il est difficile de résoudre cette équation, pour résoudre le problème de l'infinité des points k, la première zone de Brillouin doit être échantillonnée de façon à ne devoir calculer la structure électronique qu'en un nombre fini minimal de points k.

De nombreuses procédures existent pour l'échantillonnage des points k. On citera en particulier celles de Chadi et Cohen [24], celles de Joannopoulus et Cohen [25], Evarestov et Smirnov [26] ou celles de Monkhorst et Pack [27]. C'est cette dernière que nous avons utilisée dans ce travail.

2.5 Energie de coupure $E_{cut-off}$:

L'énergie de coupure $E_{cut-tof}$ permet de limiter le nombre d'ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure qui nécessaire au calcul. Cette condition est définie par la relation suivante :

$$\frac{\hbar^2}{2m}\left|\vec{k}+\vec{G}\right|^2 \leq E_{cut-off}, \tag{2.4}$$

Ou $\vec{K}$ et $\vec{G}$ représentent respectivement un vecteur du réseau réciproque et un vecteur d'onde de l'espace réciproque appartenant à la première zone de Brillouin. La valeur de cette énergie E_{cutoff} dépend du système étudié et en particulier du choix du pseudo-potentiels (pseudo-potentiels à norme conservé ou ultra doux) pour la description de l'interaction entre les électrons de coeur et valence.
Le nombre d'ondes planes utilisés est donnée par :

$$N_{pw} \approx N_k \times \frac{1}{2\pi^2}\Omega E_{cutoff}^{\frac{3}{2}}, \tag{2.5}$$

Avec :

N_k le nombre de vecteurs dans la première zone de Brillouin.

Ω est le volume de la cellule de simulation.

2.6 La méthode Pseudo-Potentiel (PP) :

La méthode des pseudo potentiels a été initialement proposée par Fermi (1934) [28] puis Hellmann (1935) [29]. Cette approche est basée sur l'approximation de cour gelée, les électrons de valence déterminent presque toutes les propriétés physiques des matériaux en formant des liaisons chimiques et en se délocalisant dans le solide, et les électrons de cour sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes parce qu'elles possèdent généralement de fortes oscillations autour des noyaux. L'interaction entre les électrons de valence avec les noyaux et les électrons de cœur (ions rigides) peut être remplacée par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau. Ce potentiel effectif est appelé un pseudo potentiel [30]. L'idée de cette approche est alors la simplification des calculs de la structure électronique par élimination des états de cœur qui présentent des fortes oscillations, ce qui influe sur le temps de calcul.

En pratique, les fonctions d'onde réelles ϕ_V des électrons de valences sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde ϕ_V^{ps} , Ces pseudo-fonctions d'onde sont plus lisses ou douces que celles des fonctions d'onde réelles, ces dernières elles peuvent de ce fait être représenté d'un nombre d'ondes planes très supérieur à celui nécessaire dans le traitement des pseudo-fonctions d'onde. On définit r_c le rayon de coupure, le rayon de la sphère qui délimite la région du cœur.

- $\phi_V = \phi_V^{ps}$ imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c.
- ϕ_V^{ps} est choisie à l'intérieur de la sphère de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde avec les états de cœur.

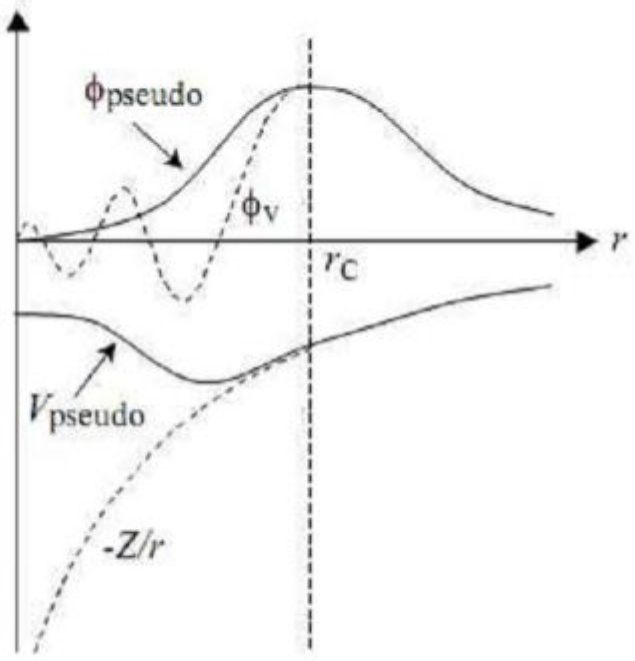


FIGURE 2.1 – Représentation schématique de la construction de la pseudofonction d'onde et le pseudopotentiel.

Il existe deux types de pseudo-potentiel :

- Les pseudo-potentiels à norme conservée.
- Les pseudo-potentiels ultra-doux.

2.6.1 Les pseudo-potentiels à norme conservée :

La conservation de la norme (norm-conserving pseudo-potentials) développée par Hamann, Shulter et Chaing (1979) [31], ce qui revient à dire que les densités électroniques déterminées par les normes (amplitudes au carrée de chaque fonction d'onde) des états $\phi_{ae}(r)$ et des pseudo-états de valence $\phi_{ps}(r)$ sont identiques. Il y a plusieurs conductions pour dire qu'un potentiel est à norme conservée :

- Les valeurs propres de pseudo fonction est fonction réelles sont égale pour une configuration.
- Fonction d'onde réelle et pseudo sont égales pour $r > r_c$.
- Les pseudo-fonctions ne possèdent pas de nœuds.
- Les intégrales de densité de charge réelles et pseudo s'accordent pour chaque état de valence.

2.6.2 Pseudo-potentiel ultra-doux :

Les pseudo-potentiels Ultra-soft (Ultra-doux) sont développés par Venderbilt en 1990 ,qui consiste une fonction d'onde arbitrairement lisses dans la région du cœur [32].
Le rôle de cette méthode (US-PP : Ultra-Soft Pseudo-Potentiels) est de réduire frottement l'énergie de coupure (E_{cut}) nécessaire pour décrire des orbitales localisées en autorisant l'utilisation d'un rayon de coupure plus grand que pour le pseudo potentiel à norme conservée.
Les avantages de cette méthode est la convergence la plus rapide avec un nombre d'ondes planes inferieurs et par rapport à pseudo-potentiel conservé.

2.7 Le code CASTEP :

Les codes de calcul dans tous les domaines et spécialement l'état de la matière, solide liquide ou gaz ont étaient mise 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.

CASTEP a été créé par le professeur Mc Payne [33] et développé par les chercheurs de l'université du Royaume-Uni, principalement par l'équipe de la médecine traditionnelle chinoise du groupe de Cambridge.

CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) est un programme basé sur la mécanique quantique qui utilise la méthode pseudo potentiels à ondes planes de la théorie fonctionnelle de la densité DFT, qui vous permet d'effectuer des calculs de mécanique quantique de premier principe qui explorent les propriétés des cristaux et des surfaces dans les matériaux. CASTEP sert à calculer les énergies totales, forces et contraintes d'un système atomique, ainsi que le calcul de la géométrie optimale, les structures de bandes[33]. CASTEP utilise la méthode de Monkhorst-PACK pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin [27].

Le code CASTEP nécessite comme paramètres d'entré le groupe d'espace, paramètre de maille et choix des pseudo-potentiels (pseudo-potentiels à norme conservée ou ultra doux) et le type des fonctionnelles (LDA, GGA, ... etc).

2.8 Les semi-conducteurs :

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité électrique est intermédiaire entre celles des métaux (conducteurs) et les isolants (non conducteurs)[34], la variation de la conductivité électrique des semi-conducteurs varie de 10^{-3} à 10^{4} $\Omega.cm$ [35] et très sensible aux variations de la température, de la lumière, et de la présence des impuretés.

Dans le semi-conducteur il y a deux bandes d'énergie :

1. **la bande de valence :** est la dernière bande d'énergie complètement remplie d'électrons.
2. **la bande de conduction :** est la bande d'énergie supérieure ou égale à celle de la bande de valence, mais qui n'est pas remplie par les électrons (vide).

Ces deux bandes sont séparées par un gap ' bande interdite', la différence entre la bande de valence et la bande de conduction est appelée un écart énergétique (énergie de gap). Ce gap correspond à l'énergie nécessaire au système pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction ($E_g = E_V - E_C$).

- Un semi-conducteur à gap direct si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde k (figure 2.2 a)[36].

- Un semi-conducteur à gap indirect si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde k (figure 2.2 b) [36].

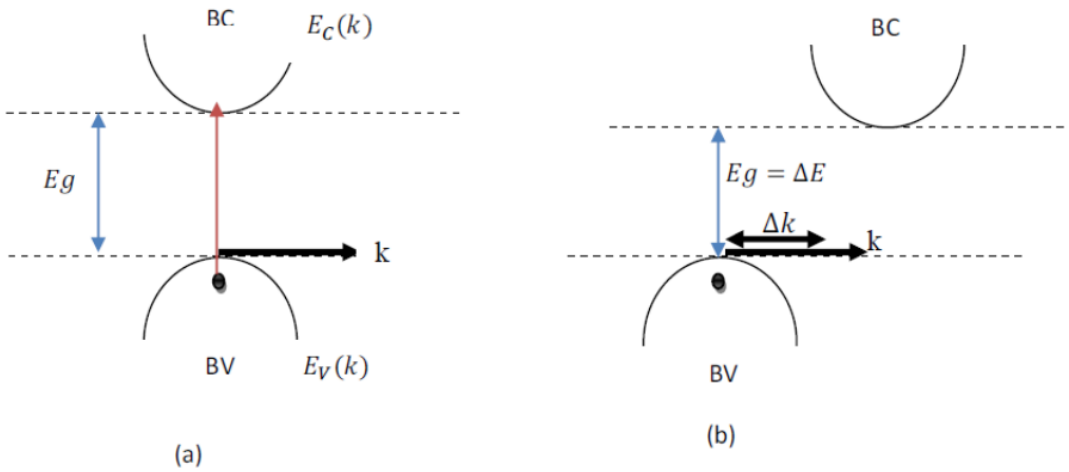


FIGURE 2.2 – (a) semi-conducteur à gap direct, (b) semi-conducteur à gap indirect

Chapitre 3

Résultats et Discussions

3.1 Introduction

Dans ce chapitre nous avons discuté les différents résultats obtenus par nos calculs, concernant les propriétés structurales, élastiques et électroniques de composé semi-conducteur ternaire KAsSn, dans le cadre de la DFT et comparé ces résultats avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles, ces résultats ont été calculés par le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) en utilisant la méthode pseudo-potentielle et ondes planes (PP-PW). L'énergie d'échange et de corrélation a été traitée par l'approximation $GGA - PBEsol$.

En premier lieu nous avons abordé le calcul de leurs propriétés structurales, soit le paramètre du réseau à l'équilibre, le module de compression et sa dérivée, et l'effet de la pression hydrostatique sur les paramètres de la maille. Ensuite nous avons étudié leurs propriétés élastiques telles que les constantes élastiques, le module de Young, ainsi que le coefficient de Poisson... etc. Et enfin nous avons étudié les propriétés électroniques à travers l'analyse de la structure de bandes, la densité des états électroniques (DOS) et la densité des charges.

3.2 Détails du calcul :

Nous avons calculé les propriétés structurales, élastiques et électroniques de composé KAsSn en utilisant la méthode du pseudo potentiel et ondes planes (PP-PW) implémentée dans le code CASTEP, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBESol). Les interactions entre les ions et les électrons de valence sont décrites en utilisant le pseudo-potentiel de Vanderbilt ultrasoft. Les états : K $3p^6 4s^1$, As $4s^2 4p^3$ et Sn $5s^2 5p^2$ sont traités comme étant des états de valence.

La géométrie entièrement optimisée a été réalisée avec les critères de convergence suivants :

- Tolérance de l'énergie : $5.0*10^{-6}$ eV/atome.
- Tolérance des forces maximales : 0.01 eV/Å.
- Tolérance du stress maximal : 0.02 GPa.
- Tolérance du déplacement maximal : $5.0*10^{-4}$ Å.

Nous avons effectué des tests de convergence de l'énergie totale E_{tot} de composé KAsSn en fonction l'énergie de coupure Ecut-off et en fonction de nombre de points

k dans la première zone de Brillouin, l'énergie de coupure de l'onde plane est fixée à 350 eV, la zone de Brillouin (BZ) a été échantillonnée en 5* 5*2 points irréductible de Monkhorst-Pack.

3.3 Propriétés structurales :

Le composé KAsSn est classé comme des phases Zintl. Il cristallise dans la structure hexagonale de type KSnSr qui dérive du groupe d'espace P63/mc (numéro 186 dans les tables cristallographiques), sa structure a été déterminée par analyse de diffraction des rayons X [37]. Comme représenté sur la figure 3.1 la cellule unitaire conventionnelle de KAsSn contient 6 atomes (Z = 2), (K = 2, Sn = 2 et As = 2).

Les atomes ayant les positions suivantes :

K : 2b (1/3, 2/3, 0),

As : 2b (1/3, 2/3,z_As).

Sn : 2a (0, 0,z_Sn).

La structure est ainsi définie par deux paramètres de réseau a et c, et le paramètre structural interne (Z_{Sn} ,Z_{As}).

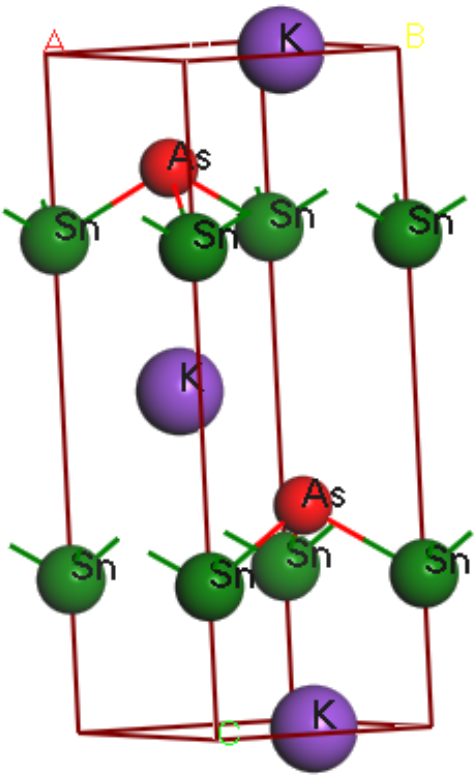


FIGURE 3.1 – La structure cristalline du composé KAsSn.

3.4 Propriétés structurales étudiée à pression nulle :

Dans un premier temps nous avons calculé les paramètres structuraux de KAsSn, nous avons utilisé les constantes expérimentales [2] pour lancer le calcul des paramètres de réseaux (a, c) et le paramètre structural interne (Z_{Sn}, Z_{As}).

Les paramètres structuraux optimisés pour la géométrie à pression nulle (a_0, b_0, c_0, $(a/c)_0$, Z_{0As}, Z_{0Sn}), ont été calculés par les deux approximations GGA-PBEsol et LDA et sont comparés avec les données expérimentales [1, 2] et avec les calculs théoriques qui ont été faits par l'approximation GGA-WC [38]. Les résultats sont résumés dans le tableau 3.1 :

	$a_0(\mathring{A})$	$c_0(\mathring{A})$	$V_0(\mathring{A}^3)$	Z_{0As}	Z_{0Sn}	$(a/c)_0$
GGA-PBESol	4,158	12,568	188,179	0,6677	0,2763	0,3308
LDA	4,022	12,232	171,403	0,6713	0,2779	0,3288
GGA-WC(théorique)[38]	4,138	12,602	186,886	0,676	0,283	0,3283
EXP	4,103(1); 4,102(2)	12,845(1); 12,816(2)	187,30(1); 186,76(2)	0,6709(1); 0,6795(2)	0,2742(1); 0,2823(2)	0,319(1); 0,320(2)

(1) réf[2], (2) réf[1]

TABLE 3.1 – Constantes du réseaux (a_0 et c_0), le Volume V_0, les paramètres internes Z_{0As}, Z_{0Sn} et le rapporte $(a/c)_0$ à 0 GPa.

Le calcul des incertitudes relatives des différentes grandeurs a permis d'une part la comparaison entre les résultats obtenus par les approximations LDA et GGA-PBESol, et d'autre part la comparaison avec les résultats expérimentaux [2]. L'incertitude relative est définie par : $\frac{\Delta X}{X}(\%) = |\frac{X_{exp}-X_{cla}}{X_{exp}}| \times 100$. Les résultats sont résumés dans le Tableau 3.2 :

	Approximation	$\Delta a/a$	$\Delta c/c$	$(\Delta z/z)As$	$(\Delta z/z)Sn$
KAsSn	GGA-PBESol	1,34	2,15	0,76	0,76
	LDA	1,97	4,77	0,05	1,34

TABLE 3.2 – Les valeurs des incertitudes relatives.

D'après les résultats de tableau 3.2, nous concluons que la méthode GGA-PBEsol donne des valeurs des paramètres structurels très proches devant les données expérimentales [1, 2] et théorique [38] par rapport aux LDA. Donc on utilise cette approximation GGA-PBESol pour étudier l'effet de la pression sur les structures cristallines de composé KAsSn.

3.5 Propriétés structurales étudiées à pression non nulle :

3.5.1 Equation d'état de matériau KAsSn :

Parmi les méthodes les plus utilisées pour tester la fiabilité des résultats théoriques obtenus consiste à comparer les valeurs numériques d'une propriété obtenue par

différentes procédures théoriques. Pour ce problème le module de compression B a été utilisé comme paramètre de test.

La figure 3.2 illustre le diagramme d'équation d'état énergie-volume E(V), obtenue dans le cadre de l'approximation GGA-PBESol. Afin de déterminer le module de compression B et sa première dérivée B' par rapport à la pression à T=0K, on a ajusté le diagramme E(V) obtenus avec la GGA-PBESol par l'équation d'état de troisième ordre de Birch [39] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16}\{[(V_0/V)^{2/3} - 1]^3B' + [(V_0/V)^{2/3} - 1]^2[6 - 4(V_0/V)^{2/3}]\}, \quad (3.1)$$

Où E_0 et V_0 sont respectivement l'énergie totale et le volume d'équilibre à pression et température nulles.

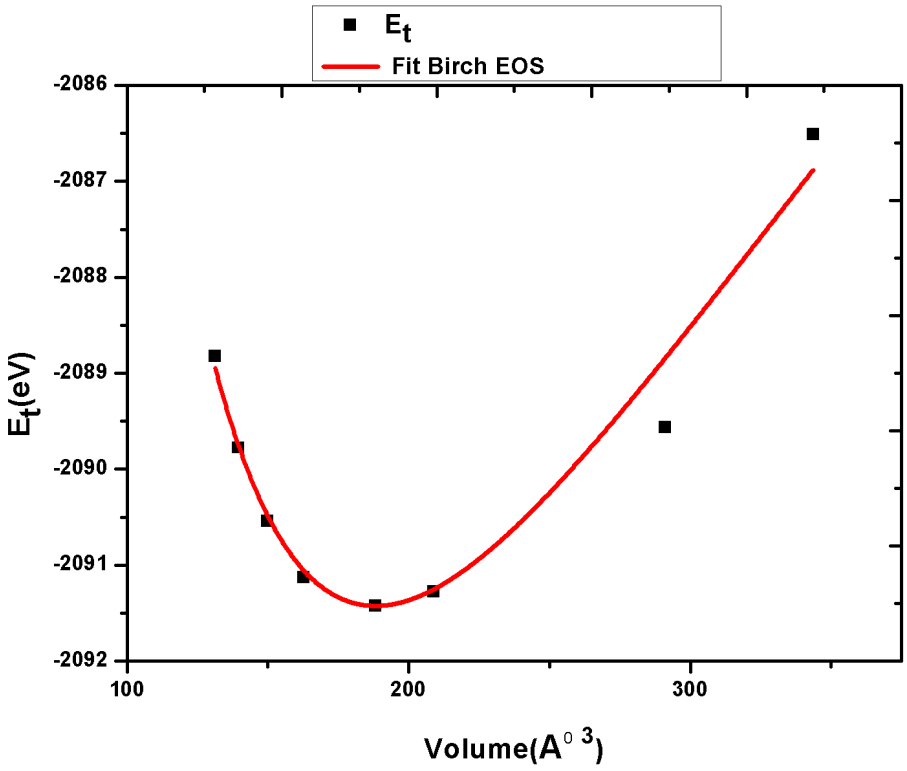


FIGURE 3.2 – Energie en fonction de volume pour le composé KAsSn à l'équation d'état Birch.

Pour nous assurer la vérification des valeurs concernant le module de compression B et sa dérivée par rapport à la pression B' d'une autre manière nous avons déterminé ce module pour le composé KAsSn à partir des courbes représentant la variation de la pression P en fonction de volume V, que nous avons tracé sur les figure 3.3, 3.4 et 3.5 les courbes P(V) sont obtenues par l'ajustement (fiting) des données P-V à l'aide des trois équations d'état de troisième ordre de Birch-Murnaghan [40],Murnaghan [41] et vinet [42] de troisième degré (EOS) respectivement :

$$P(V) = \frac{3}{2}B_0[(V_0/V)^{7/3} - (V_0/V)^{5/3}]\{1 + \frac{3}{4}(B_0' - 4)[(V_0/V)^{2/3} - 1]\}, \quad (3.2)$$

$$P(V) = \frac{B}{B'}[(V_0/V)^{B'} - 1], \tag{3.3}$$

$$P(V) = 3B(\frac{V_0}{V})^{-2/3}[1 - (\frac{V_0}{V})^{-2/3}] \exp[\frac{-2}{3}(B' - 1)[(\frac{V_0}{V})^{1/3} - 1]], \tag{3.4}$$

Avec V et V_0 sont respectivement le volume de la maille primitive à la pression hydrostatique P, et à la pression nulle.

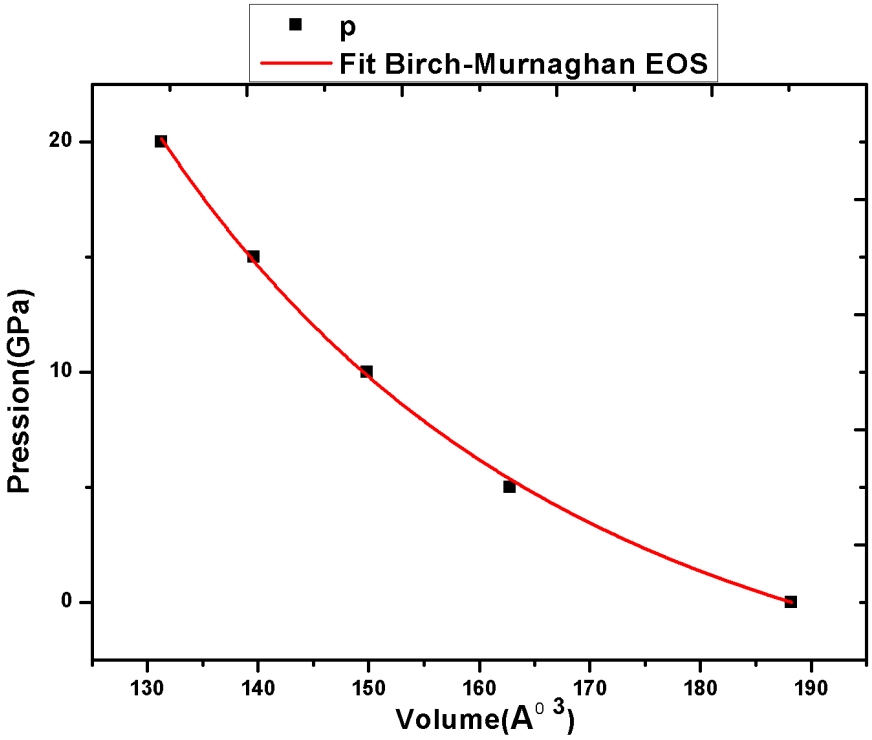


FIGURE 3.3 – Equation d'états P(V), ajustée à l'équation d'état de Birch-Murnaghan pour KAsSn.

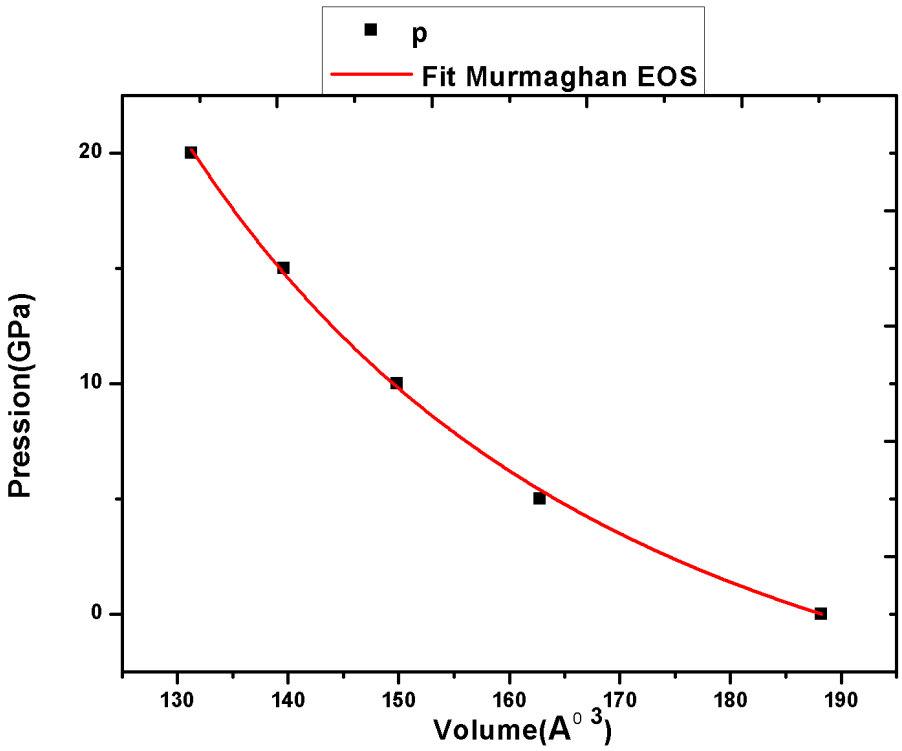


FIGURE 3.4 – Equation d'états P(V), ajustée à l'équation d'état de Murnaghan pour KAsSn.

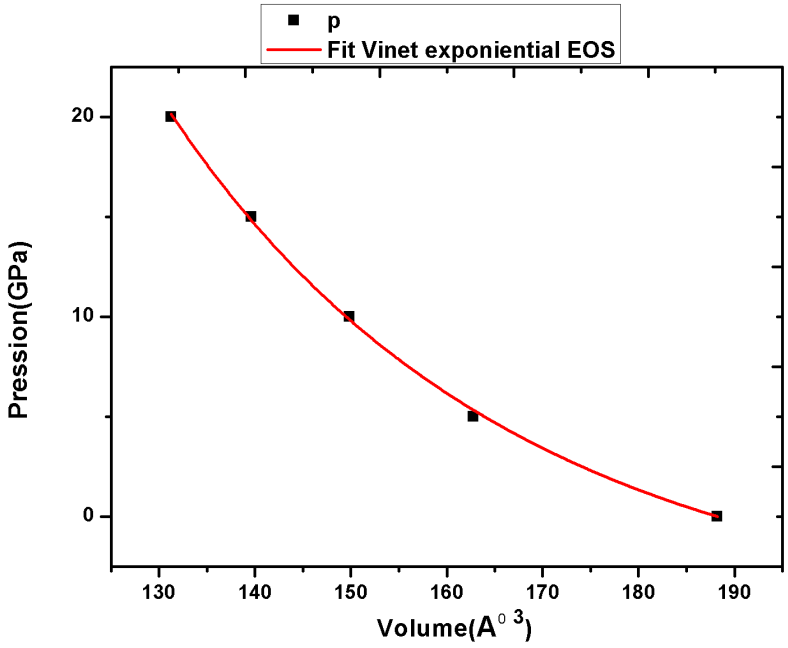


FIGURE 3.5 – Equation d'états P(V), ajustée à l'équation d'état de Vinet pour KAsSn.

Les résultats obtenus sur les paramètres structuraux (B et B') pour le composée KAsSn sont regroupés aussi dans le tableau 3.3, Ce tableau révèle un accord parfait entre les valeurs de B et B' calculées par lissage de diagramme E(V) via l'équation d'état E(V) de Birch et celles calculées à partir des lissages des équations d'état P(V) de Birch-Murnaghan, Murnaghan et de Vinet.

Les valeurs de B , B' obtenues dans lapproximation GGA-PBESol (nos calcul), sont données sur le tableau 3.3, il se trouve que le résultat obtenu pour le module de compression B et B' par autre calcul théorique GGA-WC [38] sont en bon accord avec un écart de B égale 5,86%, notons ici qu'il n'existe aucune mesure expérimentale sur B et B'.

	KAsSn				
B	30,36[a]	30,5[b]	28,19[c]	27,28[d]	27,84[e]
	28,81[f]	28,62[h]	29,63[g]	32,25[k]	31,25[l]
B'	3,08[b]	3,30[c]	4,16[d]	3,87[e]	3,85[f]
	-	-	-	-	-

TABLE 3.3 – Le module de compression B (GPa) et sa première dérivée par rapport à la pression B'(GPa) pour KAsSn obtenus par différentes procédures théoriques.

a calcul avec GGA PBESol,
b calcul avec Birch-Murnaghan EOS (autre calcul) [38, 39],
c calcul avec Birch E-V EOS [39],
d calcul avec Vinet P-V EOS [42],
e calcul avec Birch-Murnaghan P-V EOS [40],
f calcul avec Murnaghan P-V EOS [41],
g calcul avec compressibilité linéaires $B = 1/(2\beta_a + \beta_c)$,
h calcul avec compressibilité de volume $B = 1/\beta_V$,
k calcul avec compressibilité linéaires (autre calcul) [38],
l calcul avec compressibilité de volume (autre calcul) [38],

L'étude de l'effet de la pression hydrostatique sur le volume de composé KAsSn, montre qu'entre 0 et 20 GPa, le volume de la maille primitive décroit, ce valeur justifie normalement la croissance de B.

D'apres la figure 3.6 nous observons une dépendance polynomiale du troisième ordre dans toutes les courbes lorsque la pression augmente. On peut remarquer que les paramètres de réseaux normalisés (a/a_0, c/c_0) et le volume cellulaire (V/V_0) diminuent avec la pression est augment entre 0GPa et 20 GPa. De plus, on voit que l'axe c décroit plus rapidement que l'axe a, ce qui indique que l'axe c est beaucoup plus compressible que l'axe a, et on peut aussi voir que le rapport $(a/c)_0$ restent presque constant avec le changement de pression.

Les équations polynomiales obtenues par l'ajustement sont :

$$\begin{cases} (\frac{a}{a_0}) = 1,0002 - 0,01003P + 6,14306 \times 10^{-4}P^2 - 1,42697 \times 10^{-5}P^3. \\ (\frac{c}{c_0}) = 0,999 - 0,01487P + 4,17159 \times 10^{-4}P^2 - 8,11585 \times 10^{-6}P^3. \\ (\frac{V}{V_0}) = 0,99931 - 0,03374P + 0,00168 \times 10^{-4}P^2 - 3,73368 \times 10^{-5}P^3. \end{cases} \quad (3.5)$$

Le module de compression B pour le cristal hexagonal peut être estimé à partir des compressibilités linéaires β_χ le long des axes a et c comme suit :

$$B = 1/(2\beta_a + \beta_c), \quad (3.6)$$

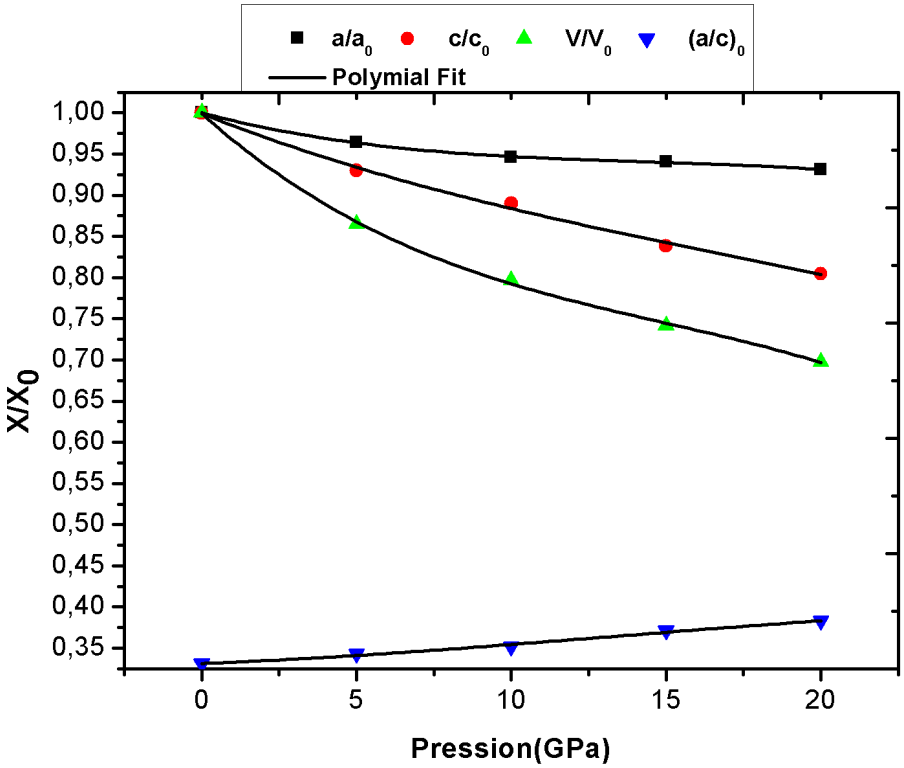


FIGURE 3.6 – Dépendantes de variation de la pression avec des constantes de réseaux normalisés a/a_0 et c/c_0, et le volume unitaire normalisé V/V_0 et le rapport $(a/c)_0$.

Pendant ce temps, en utilisant la compressibilité en volume, le module de compression peut être obtenu par :

$$B = 1/\beta_V, \tag{3.7}$$

Les valeurs de compressibilités linéaires β_a, β_c et compressibilité en volume β_V sont :

β_a= 0,01003 GPa^1 , β_c=0,01487 GPa^1 , β_V=0,03374 GPa^1 .

Le résultat obtenu sur le module de compression B sont regroupées aussi dans le tableau 3.3, Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues par l'équation d'état E(V) de Birch et les équations d'état P(V) de Birch-Murnaghan, Murnaghan, Vinet et autre calcul [38]. Ceci constitue une bonne preuve de la fiabilité de nos calcul.

Les longueurs de liaison de KAsSn dans les conditions ambiantes sont reportées dans le tableau 3.4 et sont comparées aux valeurs expérimentaux.

	L_{As-Sn} (Å)	L_{K-As} (Å)
GGA-PBESol	2,761	3,186
GGA-WC [38]	2,745	3,246
Exp	2,7154[2], 2, 716[1]	3,2304[2], 3, 3026[1]

TABLE 3.4 – Les longueurs de liaison As-Sn et K-As de composée KAsSn.

Les résultats obtenus concernant les longueurs de la liaison sont en accorde avec autres calcules[1, 2, 38]. La figure 3.7 montre la dépendance des longueurs de la liaison à la pression.

Les équations polynomiales obtenues de l'ajustement sont :

$$\begin{cases} (\frac{L}{L_0})_{As-Sn} = 1,00034 - 0,00772P + 4,57391 \times 10^{-4}P^2 - 1,06242 \times 10^{-5}P^3. \\ (\frac{L}{L_0})_{K-As} = 0,99938 - 0,00663P - 7,89167 \times 10^{-5}P^2 + 4,60347 \times 10^{-6}P^3. \end{cases} \quad (3.8)$$

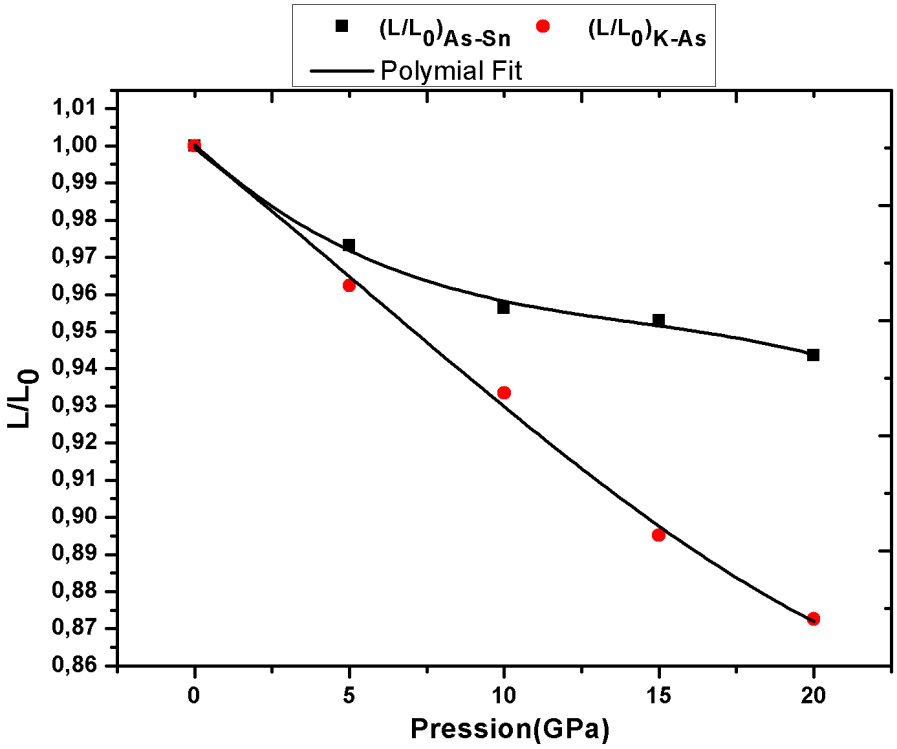


FIGURE 3.7 – Dépendantes de variation de la pression avec les longueurs de la liaison.

3.6 Propriétés élastiques :

Les propriétés élastiques déterminent le comportement mécanique, physique et dynamique des cristaux et donnent des information concernant la nature des forces liants les atomes des solides.

3.7 Propriétés élastiques étudiée à pression nulle :

Les constantes élastiques C_{ij} sont des grandeurs macroscopiques, caractéristiques des cristaux monocristal.

Dans la structure hexagonale on a cinq C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44} constantes élastiques inépendantes pour déterminer les propriétés élastiques de composé KAsSn, en plus, ces constantes reflètent la résistance à la compression unidirectionnelle et a la déformation de cisaillement. Les résultats des constantes Cij sont calculés a température et pression nulles, en utilisant l'approximation GGA-PBEsol et la comparons avec le calcul théorique [38], ces résultats sont illustrés dans le tableau 3.5.

	$C_{11}(GPa)$	$C_{12}(GPa)$	$C_{13}(GPa)$	$C_{33}(GPa)$	$C_{44}(GPa)$	$C_{66}(GPa)$
GGA-PBEsol	51.35	39.87	21.15	43.55	13.48	5.73
GGA-WC [38]	59.11	19.49	18.60	46.60	16.21	19.80

TABLE 3.5 – Les constantes élastiques de composé KAsSn à 0GPa.

À partir des résultats obtenus, les valeurs des constantes élastiques C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33} et C_{66} sont en accord avec celle d'autre de calcul théorique (GGA-WC) [38], et aucune donnée expérimentale.

On peut voir que la valeur de C_{11} est supérieure à la valeur de C_{33}, C_{13} et C_{12}, cela signifie que la résistance à la contrainte appliquée est élevée dans la direction [1 0 0] que dans la direction [0 0 1]. Donc on peut dire que le matériau KAsSn est plus compressible le long de l'axe c que le long de l'axe a. Ceci est en accord avec l'effet de pression sur l'axe a et c qui est montré dans la partie précédente « propriétés structurales étudiées à pression non nulle » sur la Figure 3.6.

D'après le tableau, on remarque que les valeurs de C_{12}, C_{13} et C_{44} sont petites par rapport C_{11} et C_{33}, ce qui indique que le compose KAsSn résiste mieux à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement.

3.7.1 Critères de stabilité :

Les conditions mécaniques traditionnelles de stabilité dans les cristaux hexagonaux sont exprimées en fonction des constantes élastiques comme suit [43] :

$$C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}|, (C_{11} + 2C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2, \tag{3.9}$$

Les constantes élastiques calculées pour le composé KAsSn, satisfaisaient les critères ci-dessus de stabilité, indiquant que ce composé est élastiquement stable.

3.7.2 Propriétés élastiques de composé KAsSn en phase polycristalline :

Les constantes élastiques C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33} et C_{66} sont obtenues à partir des calculs du premier principe pour les matériaux monocristaux. Pour décrire complètement le comportement mécanique d'un matériau polycristallin, on peut utiliser le module de compression B, le module de cisaillement G, le module de Yong E et le coefficient

de poisson ν. dans les approximations de Voigt (V) et de Reuss (R), en termes des constantes élastiques C_{ij}, le module de compression et le module de cisaillement (B_V, B_R, G_V, G_R) pour une structure hexagonale sont [44] :

$$B_V = 1/9[2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}], \tag{3.10}$$

$$G_V = 1/30[M + 12C_44 + 12C_{66}], \tag{3.11}$$

$$B_R = C^2/M, \tag{3.12}$$

$$G_R = 5/2(C^2C_{44}C_{66})/[3B_VC_{44}C_{66} + C^2(C_{44} + C_{66})], \tag{3.13}$$

Avec :

$$C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2, \tag{3.14}$$

$$M = C_{11} + C12 + 2C_{33} - 4C_{13}, \tag{3.15}$$

Les moyennes de Hill sont obtenues par $B_H = (B_V+B_R)/2$ et $G_H = (G_V+G_R)/2$, le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν peuvent être obtenus en utilisant le module de compression et le module de cisaillement [45] :

$$E = \frac{9BG}{3B + G}, \tag{3.16}$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}, \tag{3.17}$$

Les valeurs des déférents modules élastiques isotropes calculés sont regroupées dans le tableau 3.6.

	B_R	B_V	B_H	G_R	G_V	G_H	E	ν	B/G
GGA-PBEsol	32,84	34,51	33,68	8,86	10,81	9,83	26,89	0,36	3,42
GGA-WC [38]	30,5	30,91	30,71	17,44	17,66	17,55	44,22	0,26	1,74

TABLE 3.6 – Modules d'élasticité B_R, B_V, B_H, G_R,G_V, G_H en (GPa), ν et le rapport B/G à p=0 GPa.

Les résultats obtenus nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

- Si l'on compare les modules de compression B calculés à partir des C_{ij} (nos calculs) avec ceux obtenus à partir des calculs théoriques (GGA-WC)[38], et ceux obtenus à partir des équations d'états E(V) de Birch EOS, et P(V) de Birch-Murnaghan ,Murnaghan et vinet EOS (Tableau 3.3). On peut constater un bon accord entre les valeurs de B dérivées en se basant sur ces différentes méthodes. Cette correspondance entre les valeurs de B calculées à partir des C_{ij} et celles calculées à partir des EOS avec le calcul théorique donne une idée générale concernant la fiabilité de nos calculs des C_{ij}.
- Nous pouvons voir que le module de Young E qu'est défini comme le rapport entre la contrainte (compression ou traction) et la déformation qui mesure la rigidité d'un matériau élastique est petite, donc ce composé présente une rigidité faible.

- Pour savoir si un matériau a un comportement fragile ou ductile, Pugh [46] a proposé le rapport B/G. La valeur critique qui sépare la ductilité et la fragilité des matériaux est autour de 1.75 ; i.e. si B/G > 1.75, le matériau se comporte d'une façon ductile ; autrement le matériau se comporte d'une façon fragile. La valeur calculée de B/G (notre calcul) est supérieure à la valeur critique, par conséquent le composé KAsSn peut classifier en tant que matériau ductile.
- Le coefficient de Poisson ν définit la nature de la liaison, pour les matériaux qui ont des liaisons covalentes petites ($\nu = 0.1$), tandis que pour les matériaux ioniques une valeur typique à ν est 0.25 [47]. la valeur calculée de ν est 0,36 et avec autre calcul [38] est 0,26 sont proches de 0.25, donc une contribution ionique plus élevée dans la liaison intra-atomique pour ce composée.

3.7.3 Vitesses d'ondes élastiques :

Les propagations des ondes élastiques résultent de la compétition entre les forces internes et les forces de rappel qui correspond à un échange oscillant entre l'énergie cinétique et l'énergie élastique.

Les vitesses d'ondes élastiques dans un matériau peuvent être obtenues à partir de l'équation de Christoffel [48]. De plus, les vitesses d'ondes élastiques longitudinales ν_L et transversales (ν_{T1} et ν_{T2}) dans les directions [1 0 0], [0 0 1] et [1 2 0] ont été calculées pour le cristal hexagonal en utilisant les constantes élastiques C_{ij}, sont données par les relations suivantes :

$$\nu_L^{[100]} = \nu_L^{[120]} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}, \nu_{T_1}^{[100]} = \nu_{T_1}^{[120]} = \sqrt{\frac{(C_{11} - C_{12})}{2\rho}}, \tag{3.18}$$

$$\nu_{T_2}^{[100]} = \nu_{T_2}^{[120]} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}, \tag{3.19}$$

$$\nu_L^{[001]} = \sqrt{\frac{C_{33}}{\rho}}, \nu_{T_1}^{[001]} = \nu_{T_2}^{[001]} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}, \tag{3.20}$$

Avec ρ la densité volumique (4,126 g/cm^3).

Les valeurs des vitesses d'ondes élastiques pour KAsSn sont représentées dans le Tableau 3.7 :

	$\nu_L^{(100,120)}$	$\nu_{T_1}^{(100,120)}$	$\nu_{T_2}^{(100,120)}$	$\nu_L^{(001)}$	$\nu_{T1}^{(001)}$	$\nu_{T_2}^{(001)}$
GGA-PBEsol	3527	1179	1807	3247	1807	1807
GGA-WC [38]	3780	2188	1979	3356	1979	1979

TABLE 3.7 – Vitesses d'ondes élastiques anisotropie en (m/s) suivantes les directions [100], [120], [001], calculées à 0 GPa pour KAsSn.

Comparativement aux résultats donnés par GGA-WC [38], nos résultas de ces vitesses d'ondes élastiques sont en accord. D'après ces résultats on constate que la vitesse d'ondes élastiques longitudinales ν_L dans la direction [100] est plus grande que la vitesse transversale ν_T, cela singnifie que le déplacement des ondes est plus rapide à l'axe a par rapport l'axe c .

3.7.4 Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et températures de Debye :

La température de Debye θ_D est le paramètre le plus important qui détermine les caractéristiques thermiques des matériaux, lié à beaucoup des propriétés physiques telles que la chaleur spécifique et la température de fusion, sa température peut être estimée à partir de la vitesse moyenne ν_m comme suite [49, 50] :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B}\left[\frac{3n}{4\pi}\left(\frac{N_A\rho}{M}\right)\right]^{-1/3}\nu_m, \tag{3.21}$$

Où h est la constante de la Planck, K_B la constante de Boltzmann, n est le nombre d'atomes dans la molécule, N_A est le nombre d'Avogadro, ρ la masse volumique, M la masse moléculaire et ν_m la vitesse moyenne peut être évaluée comme suit [51] :

$$\nu_m = \left[\frac{1}{3}\left(\frac{2}{\nu_t^3}+\frac{1}{\nu_l^3}\right)\right]^{1/3}, \tag{3.22}$$

On obtient alors V_t et V_L :

$$V_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \tag{3.23}$$

$$V_L = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}}, \tag{3.24}$$

Dans le but d'avoir une comparaison, les résultats obtenus de ces paramètres pour ce matériau, et d'autres résultas obtenus par GGA-WC [38], sont portés dans le Tableau 3.8.

	V_L(m/s)	V_t(m/s)	V_m (m/s)	θ_D(k)
GGA-PBEsol(nos calcul)	3367	1544	1739	164
GGA-WC (autre calcul)[38]	3610	2060	2289	216

TABLE 3.8 – Vitesses de propagation des ondes élastiques V_L , V_T , V_m , et θ_D pour le $KAsSn$, en comparaison avec d'autres valeurs théoriques.

3.8 Propriétés électroniques :

L'étude électronique nous permet d'analyser et de comprendre la densité d'états électronique totale(TDOS) et partielle (PDOS), l'énergie de gap, et la distribution des charges.

3.9 Propriétés électroniques à pression nulle :

3.9.1 Structure de bande électronique :

Nous avons étudié la structure de bande de composé KAsSn en utilisant l'approximations GGA-PBESol, avec les paramètres de maille optimisées obtenus dans la partie précédente « propriétés structurales ».

La figure 3.8 représente la structure de bande électronique selon les directions de haute symétrie de la $1^{ére}$ zone de Brillouin associée à la structure hexagonale pour KAsSn.

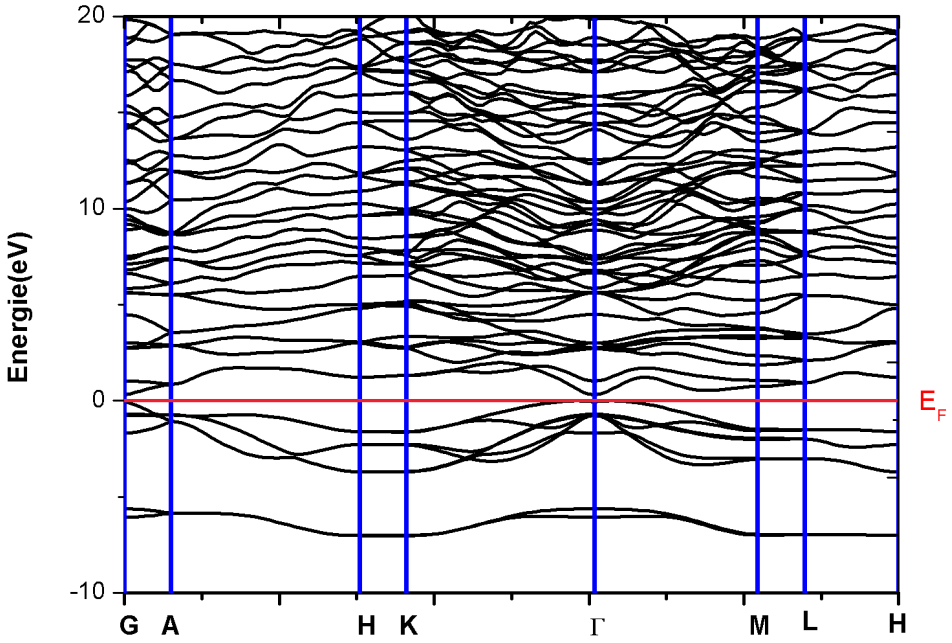


FIGURE 3.8 – Structure de bande électronique pour KAsSn calculée à 0GPa avec GGA-PBESol.

D'après le résultat obtenu par nos calculs, la valeur d'énergie de gap Eg = 0,313 eV, est en bon accord avec autre calcul théorique disponible (Eg = 0,341eV)[38], ou on obtient un écart de 8,21%. D'après l'énergie de gap on dit que le matériau est un semi-conducteur. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au même point de haute symétrie Γ, donc ce composé est caractérisé par un gap direct.

3.9.2 Densité d'états électroniques :

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour la compréhension des propriétés physiques des matériaux, la plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états, nous avons calculé la densité d'états électroniques totale ainsi que la densité d'états partielle en utilisant l'approximation GGA-PBESol. Le niveau de fermi est pris comme étant origine des énergies.

La densité totale des états TDOS et les densités PDOS sont représentées sur la figure 3.9 à pression ambiante (0 GPa). Il est montré que la densité totale des états d'environ -35 eV à 10 eV, d'après la figure 3.9. Nous pouvons distinguer, à partir de l'origine des énergies, six pics principaux (Bv1, Bv2, Bv3, Bv4, Bv5 et Bc1).

- La première bande de valence (BV1) est située entre (-31 eV, -29 eV). Elle provient une forte participation de l'orbitale K (3s).
- La deuxième bande de valence (BV2) est située entre (-15 eV, -13 eV) est formée principalement des états K (3p).
- La troisième bande de valence (BV3) est située entre (-11 eV, -9 eV). Dans cette région la contribution de l'orbitale Sn (5s) est dominante avec une petite contribution des états As (4s) et As (4p).
- La quatrième bande de valence (BV4) est située entre (-7 eV, -5 eV). Dans cette région la contribution de l'orbitale As (4s) est dominante avec des faibles contributions des états de Sn (5p) et Sn (5s).
- La cinquième bande de valence (BV5) est située entre (-4 eV, 0 eV). la contribution des états Sn (5p) et As (4p) est dominante avec une petite contribution des états Sn (5s) et As (4s).
- La bande de conduction (BC1) est située entre (0 eV, 10 eV) est formée principalement des états As (4p) et Sn (5p) avec des faibles contributions des états de Sn (5p) et As (4s) et K (3p).

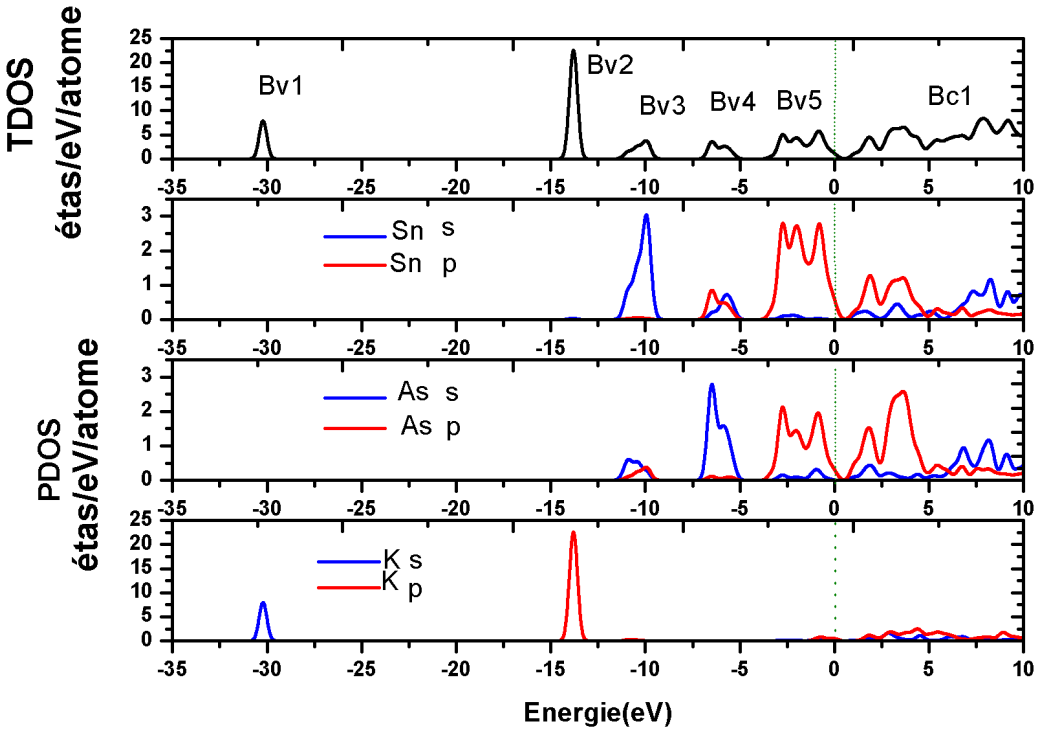


FIGURE 3.9 – Densité d'états électroniques totale (TDOS) et partielles (PDOS) pour KAsSn.

3.9.3 Analyse de la population de Mulliken :

L'analyse de Mulliken est l'analyse de la distribution de charge, elle permet de calculer les charges des atomes et les populations des orbitales atomiques...etc, le caractère ionique d'un matériau dépend au transfert de charge entre les cations et

les anions qui le constituent, nous avons calculé la charge transférée entre les cations et les anions de ce composé en se basant sur l'analyse de population de Mulliken, le tableau 3.9 présente les résultats obtenus de cette analyse a savoir : les charges partielles des orbitales, charge totale pour chaque atome et la charge transférée entre les trois types d'atome constituent le système étudié en utilisant GGA-PBESol. Comme on le voit sur le tableau, les charges se transfèrent des atomes de potassium (K) vers l'atome de l'arsenic (As) et l'atome de l'étain (Sn), les deux atomes (K) transférés des charges égales à 0,2 où les deux atomes As_1, As_2 reçoit 0,17 de la charge totale transférée par les deux atomes de K, et Sn_1, Sn_2 reçoit une charge de 0,03.

La valence ionique effective (effective ionic valence) est définie par la différence entre la charge ionique formelle et la charge de Mulliken, qui permettent de déterminer le caractère ionique d'un matériau solide, une valeur de zéro indique une liaison purement ionique, tandis que les valeurs supérieures à zéro indiquent des niveaux croissants de covalence [52]. Dans nos matériaux l'état de valence formelle est K^{+} As^{-3} Sn^{+2}, l'état de valence effectif calculé par GGA-PBESol est $K^{+0,20}$ $As^{-0,17}$ $Sn^{-0,03}$, d'après le résultat, on conclut que la liaison de KAsSn ne sont pas purement ionique, la valence ionique effective de l'atome K égale à la différence entre sa charge formelle (1 électron) et la charge transférée de cet atome. Par conséquent, la valence ionique effective du cation K égale 0,80 e, sa valeur révèle un degré important de covalence pour ce composé hexagonale.

	s(e)	p(e)	Totale (e)	Charge (e)
K_1	2,46	6,34	8,80	0,20
K_2	2,46	6,34	8,80	0,20
As_1	1,40	3,77	5,17	-0,17
As_2	1,40	3,77	5,17	-0,17
Sn_1	1,63	2,39	4,03	-0,03
Sn_2	1,63	2,39	4,03	-0,03

TABLE 3.9 – Charge partielle et totale et charge transférée pour KAsSn, issues de l'analyse de population de Mulliken.

3.9.4 La densité de charge :

Le calcul de la densité de charge électronique qui est présenté généralement dans un plan ou selon une direction, nous informe sur le transfert de charge et par conséquent sur la nature de la liaison dans le matériau, à savoir le caractère ionique ou covalent de la liaison, pour visualiser la nature du caractère de liaison des solides, nous avons obtenu la carte des distributions de densité de charge pour KAsSn, représenté sur la figure 3.10, on observe une liaison covalent entre les atomes As et Sn, tandis que la liaison entre l'atome K-Sn et K-As est principalement ionique.

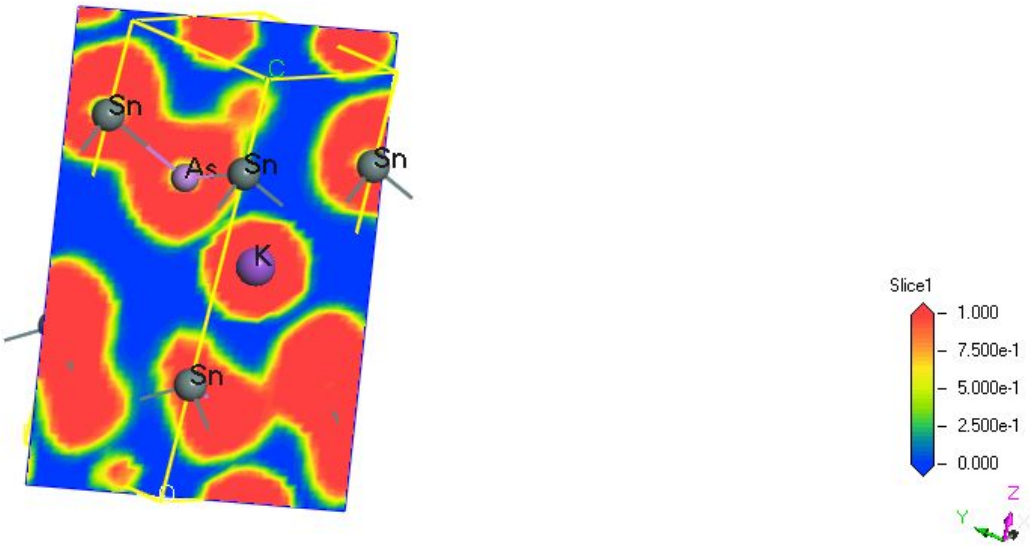


FIGURE 3.10 – Densité de charge.

Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques (structure de bandes, densité d'états) et élastiques (les constantes élastiques , les modules d'élasticité, la température de Debye) de composé ternaire KAsSn par la technique pseudo-potentielle (PP) et la méthode des ondes planes (PW) dans le cadre de la DFT, en utilisant l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof GGA-PBEsol pour traiter l'énergie d'échange et de corrélation, implémentée dans le code CASTEP. Dans cette conclusion, nous tenons, à souligner les points essentiels suivants :

- Les paramètres de la structure cristalline (a et c) et les coordonnées internes (z_{Sn}, z_{As}) calculés avec GGA-PBESol pour KAsSn, sont en accord avec les mesures théoriques et expérimentales.

- D'après les résultats de calcul des incertitudes relatives, nous avons conclu que l'approximation GGA-BPESol donne des paramètres structurels très proches des données expérimentales.

- Le module de compression calculé à partir des constantes élastiques monocritallines est en accord avec celui estimé par l'ajustement EOS et d'autre calcul théorique. Ce résultat montre la fiabilité de nos calculs.

- Nous avons calculé les constantes élastiques, le coefficients de poisson, le module d'Young, le module de cisaillement, la vitesse de son et la température de Debye, nos résultats sont en accord avec ceux obtenus par d'autres méthodes théoriques et les résultats expérimentaux existants.

- En calcul B/G, on a montré que KAsSn doivent classer comme matériau ductile.

- Le calcul de la structure de bandes présentes un caractère semi-conducteur pour notre composé KAsSn avec un gap direct.

- L'analyse de population de mulliken et la densité de charge, montrent que les liaisons chimiques de ce composé sont covalente-ionique.

Finalement, d'après nos expériences courtes sur l'utilisation du code CASTEP il s'avère que ce programme est un code très puissant.

Bibliographie

[1] Klein, J., Eisenmann, B. : Zintl-phasen mit komplexen anionen : Darstellung und einkristallstrukturbestimmung von ksnas und k6sn3as5. Materials research bulletin **23**(4) (1988) 587–594

[2] Lii, K.H., Haushalter, R. : Puckered hexagonal nets in 2[sn33as- 33] and 2[sn33sb- 33]. Journal of Solid State Chemistry **67**(2) (1987) 374–378

[3] Alemany, P., Llunell, M., Canadell, E. : Roles of cations, electronegativity difference, and anionic interlayer interactions in the metallic versus nonmetallic character of zintl phases related to arsenic. Journal of computational chemistry **29**(13) (2008) 2144–2153

[4] Dell, S., Vogelaar, N.J., Ho, D.M., Pascal, R.A. : An in-fluorosilaphane : The largest in-functional group is a uniquely encapsulated fluorine atom j. am. chem. soc. 1998, 120, 6421- 6422. Journal of the American Chemical Society **120**(30) (1998) 7663–7663

[5] Fais, J. : Introduction à la physique des semi-conducteurs. University de neuchatel (2001)

[6] Schrödinger, E. : An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. Physical review **28**(6) (1926) 1049

[7] Born, M., Oppenheimer, J.R. : On the quantum theory of molecules. (1927)

[8] Hartree, D.R. : The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. In : Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. Volume 24., Cambridge University Press (1928) 89–110

[9] Fock, V. : Selfconsistent field "mit austausch für natrium. Zeitschrift für Physik **62**(11-12) (1930) 795–805

[10] Koch, W., Holthausen, M.C. : A chemist's guide to density functional theory. John Wiley & Sons (2015)

[11] Haddadi, K. : Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type xnca3 (2013)

[12] Thomas, L.H. : The calculation of atomic fields. In : Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. Volume 23., Cambridge University Press (1927) 542–548

[13] Fermi, E. : Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. Zeitschrift für Physik **48**(1-2) (1928) 73–79

[14] Parr, R.G. : Density functional theory of atoms and molecules. In : Horizons of Quantum Chemistry. Springer (1980) 5–15

[15] Hohenberg, P., Kohn, W. : Density functional theory (dft). Phys. Rev **136** (1964) B864

[16] Kohn, W., Sham, L.J. : Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review **140**(4A) (1965) A1133

[17] Dirac, P.A. : Note on exchange phenomena in the thomas atom. In : Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. Volume 26., Cambridge University Press (1930) 376–385

[18] Ceperley, D.M., Alder, B.J. : Ground state of the electron gas by a stochastic method. Physical review letters **45**(7) (1980) 566

[19] Hedin, L., Lundqvist, B.I. : Explicit local exchange-correlation potentials. Journal of Physics C : Solid state physics **4**(14) (1971) 2064

[20] Perdew, J.P., Wang, Y. : Erratum : Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy [phys. rev. b 45, 13244 (1992)]. Physical Review B **98**(7) (2018) 079904

[21] Sholl, D., Steckel, J. : Density functional theory : A practical introduction. a john willey & sons. Inc., Publication (2009)

[22] Payne, M.C., Teter, M.P., Allan, D.C., Arias, T., Joannopoulos, a.J. : Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients. Reviews of modern physics **64**(4) (1992) 1045

[23] Bloch, F. : Zum elektrischen widerstandsgesetz bei tiefen temperaturen. Zeitschrift für Physik **59**(3-4) (1930) 208–214

[24] Chadi, D.J., Cohen, M.L. : Special points in the brillouin zone. Physical Review B **8**(12) (1973) 5747

[25] Joannopoulos, J.D., Cohen, M.L. : Electronic charge densities for zns in the wurtzite and zincblende structures. Journal of Physics C : Solid State Physics **6**(9) (1973) 1572

[26] Evarestov, R., Smirnov, V. : Special points of the brillouin zone and their use in the solid state theory. physica status solidi (b) **119**(1) (1983) 9–40

[27] Monkhorst, H.J., Pack, J.D. : Special points for brillouin-zone integrations. Physical review B **13**(12) (1976) 5188

[28] Fermi, E. : E. fermi. Nuovo cimento **11** (1934) 157

[29] Hellmann, H. : A new approximation method in the problem of many electrons. The Journal of Chemical Physics **3**(1) (1935) 61–61

[30] Bechiri, A. : Effet du désordre et du substrat sur la structure électronique dans les alliages semiconducteurs iii-v. (2006)

[31] Hamann, D., Schlüter, M., Chiang, C. : Norm-conserving pseudopotentials. Physical Review Letters **43**(20) (1979) 1494

[32] Bastard, G., et al. : Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures. (1988)

[33] Clark, S.J., Segall, M.D., Pickard, C.J., Hasnip, P.J., Probert, M.I., Refson, K., Payne, M.C. : First principles methods using castep. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials **220**(5/6) (2005) 567–570

[34] BAGHDADLI, N. : Évolution du paramètre exciton de bohr en fonction des propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs iii-v (2013)

[35] Chovet, A., Masson, P. : Physique des semi-conducteurs. Ecole Polytechnique–université de Marseille (2004)

[36] DJERIOUAT, K. : Optimisation du rendement des cellules photovoltaïques à hétérojonctions : Gainp/gaas (2011)

[37] Reshak, A., Azam, S. : First-principles study of the electronic structure, charge density, fermi surface and optical properties of zintl phases compounds sr2zna2 (a= p, as and sb). Journal of magnetism and magnetic materials **345** (2013) 294–303

[38] Guechi, A., Merabet, A., Chegaar, M., Bouhemadou, A., Guechi, N. : Pressure effect on the structural, elastic, electronic and optical properties of the zintl phase kassn, first principles study. Journal of Alloys and Compounds **623** (2015) 219–228

[39] Birch, F. : Finite elastic strain of cubic crystals. Physical review **71**(11) (1947) 809

[40] Ambrosch-Draxl, C., Sofo, J.O. : Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method. Computer physics communications **175**(1) (2006) 1–14

[41] Birch, F. : Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline nacl at high pressures and 300 k. Journal of Geophysical Research : Solid Earth **83**(B3) (1978) 1257–1268

[42] Fu, C.L., Ho, K.M. : First-principles calculation of the equilibrium ground-state properties of transition metals : Applications to nb and mo. Physical Review B **28**(10) (1983) 5480

[43] Kong, B., Chen, X.R., Cai, L.C., Ji, G.F. : Structural, electronic, elastic properties and stabilities of hexagonal zrnial alloy and its hydride zrnialh0. 67 under pressure. Computational materials science **50**(1) (2010) 105–113

[44] Aydin, S., Simsek, M. : First-principles calculations of elemental crystalline boron phases under high pressure : Orthorhombic b28 and tetragonal b48. Journal of alloys and compounds **509**(17) (2011) 5219–5229

[45] Wu, Z.j., Zhao, E.j., Xiang, H.p., Hao, X.f., Liu, X.j., Meng, J. : Crystal structures and elastic properties of superhard ir n 2 and ir n 3 from first principles. Physical Review B **76**(5) (2007) 054115

[46] Pugh, S. : Xcii. relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science **45**(367) (1954) 823–843

[47] Haines, J., Léger, J., Bocquillon, G. : Annu rev mater res. Annu. Rev. Mater. Res. **31** (2001) 1

[48] Newnham, R.E. : Properties of materials : anisotropy, symmetry, structure. Oxford University Press on Demand (2005)

[49] Hao, Y.J., Chen, X.R., Cui, H.L., Bai, Y.L. : First-principles calculations of elastic constants of c-bn. Physica B : Condensed Matter **382**(1-2) (2006) 118–122

[50] Wachter, P., Filzmoser, M., Rebizant, J. : Electronic and elastic properties of the light actinide tellurides. Physica B : Condensed Matter **293**(3-4) (2001) 199–223

[51] Anderson, O.L. : A simplified method for calculating the debye temperature from elastic constants. Journal of Physics and Chemistry of Solids **24**(7) (1963) 909–917

[52] Segall, M., Shah, R., Pickard, C.J., Payne, M. : Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials. Physical Review B **54**(23) (1996) 16317