RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPUIAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE MÉDEA
FACULTÉ DES SCIENCES



Mémoire

pour obtenir le diplôme de Master

Spécialité : physique des matériaux

Thème :

Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques de composé SnTe

Présenté par :

AFFROUN Lemya

BOUDINE Sihem

Soutenue le :23/06/2020

Djamel. HOAUTIS	MCB	Université de Médéa	Président
Mourad. DEHBAOUI	MCA	Université de Médéa	Examinateur
Nacer el din. ZAGHOU	MCB	Université de Médéa	Examinateur
Missoum.RADJAI	MCB	Université de Médéa	Encadreur

Dédication

Merci Allah ; mon Dieu de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve.
Je dédie ce modeste travail :
À ma très chère mère (rabi yarhmha),
À mon très cher père ,
À mes frères et mes sœurs,
À tous les membres de ma famille,
À celle qui m'a accompagné au chemin universitaire "Sihem"
À tous mes amis et à tous ceux que j'aime.
Dédicace "Lemya"

Je dédie ce modeste travail :
À ma très chère mère,
À mon très cher père,
À mes frères et mes sœurs,
À tous les membres de ma famille,
À celle qui m'a accompagné au chemin universitaire "Lemya"
À tous mes amis et à tous ceux que j'aime
Dédicace "Sihem"

Remerciements

Merci Allah ; notre Dieu ; de nous avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir.

Cette étude a été effectuée au niveau du Département des sciences de la matière de l'université de Médéa, au sein du laboratoire d'informatique au lycée, sous la direction de Mr. M. RADJAI.

Tout d'abord, nous adressons nos vifs et sincères remerciements à notre encadreur Mr. M. 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 adressons aussi nos remerciements au Mr. D. HOAUTIS pour avoir accepté de présider le jury.

Egalement, nous remercions les deux examinateurs Mr. N.ZAGHOU et Mr. M. DEHBAOUI pour avoir accepté d'examiner notre travail.

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

Nous n'oublions pas non plus de remercie M.A. AFFROUN et sa femme S.RAHIM qui nous ont aidés à rédiger ce mémoire.

Nomenclature

CASTEP : Cambridge Serial Total Energy Package
DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)
LDA : Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)
GGA : Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)
PP : Pseudo potentiel (Pseudo-potentiel)
ZB : Zone de Brillouin (Brillouin zone)
$E_{cut-off}$: énergie de coupure (Enery cut off)
E_{XC} : Energie d'échange-corrélation (Exchange-Correlation energy)
B : Module de compressibilité (Bulk modulus)
B_v : Module de compressibilité dans l'approximation de Voigt
B_R : Module de compressibilité dans l'approximation de Reuss
B_H : Module de compressibilité dans l'approximation de Hill
B' : La dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité
C_{ij} : Constantes élastiques
G : Module de cisaillement (Shear modulus)
E : Module de Young (Young Modulus)
ν : Coefficient de Poisson (Poisson ratio)
E_g : Energie du gap (Energy band gap)
TDOS : Densité d'états totale(Total density of states)
PDOS : Densité d'états partielle (Partial density of states)

Table des matières

Table des figures 6

Liste des tableaux 7

Introduction 8

1 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) 10
- 1.1 Introduction : . . . 10
- 1.2 Problème à N corps . . . 11
- 1.3 Approximation de Born-Oppenheimer : . . . 11
- 1.4 Approximation de Hartree : . . . 12
- 1.5 Approximation de Hartree-Fock : . . . 13
- 1.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) : . . . 14
  - 1.6.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn : . . . 14
  - 1.6.2 Les équations de Kohn-Sham : . . . 15
  - 1.6.3 Approximations de la fonctionnelle d'échange et corrélation : . . . 16
  - 1.6.4 La résolution des équations de Kohn et Sham : . . . 17

2 La méthode de pseudopotentiel et ondes planes 19
- 2.1 Introduction : . . . 19
- 2.2 Ondes planes : . . . 20
  - 2.2.1 Théorème de Bloch : . . . 21
  - 2.2.2 Echantillonnage de la première zone de Brillouin : . . . 21
- 2.3 La méthode de pseudo potentiel : . . . 21
  - 2.3.1 Les types du pseudo-potentiel : . . . 22
- 2.4 Description du code CASTEP : . . . 22
  - 2.4.1 Présentation du code CASTEP : . . . 22
  - 2.4.2 Optimisation de la géométrie du code CASTEP : . . . 23
- 2.5 Les semi-conducteurs : . . . 23
  - 2.5.1 Définition d'un semi-conducteur : . . . 24
  - 2.5.2 Gap direct et gap indirect : . . . 24
  - 2.5.3 Semi-conducteurs binaires : . . . 24

3 Résultats et discussoins 26
- 3.1 Introduction : . . . 26
- 3.2 Propriétés structurales : . . . 26
  - 3.2.1 Détails de calculs : . . . 26
  - 3.2.2 Propriétés structurales : . . . 27
  - 3.2.3 Propriétés structurales à pression nulle : . . . 28

3.2.4 Propriétés structurales à pression non nulle : 29
3.3 Propriétés élastiques : 33
3.3.1 Étude à pression nulle : 33
3.3.2 Critères de stabilité : 34
3.3.3 Constantes élastiques des composés en phase polycristalline : 34
3.3.4 Vitesses de propagation des ondes élastiques et température de Debye : 36
3.3.5 Étude à pression non nulle : 36
3.4 Propriétés électroniques : 42
3.4.1 Structure de bandes à pression nulle : 42
3.4.2 Densité d'états électroniques : 42
3.4.3 Analyse de population de Mulliken : 44
3.4.4 Densité de charges électroniques : 44

Conclusion **46**

Bibliographie **50**

Table des figures

1.1 Différentes étapes de la résolution auto-cohérente des équations de Kohm – Sham. 18

2.1 Représentation schématique des principaux choix d'implémentation de la DFT concernant la nature de la base et du potentiel, ainsi que le traitement d'énergie cinétique et celle d'échange-corrélation. 20
2.2 Construction du pseudo-potentiel et la pseudo-fonction d'onde. 23
2.3 Structure de bande d'énergie du : (A) gap indirect et (B) gap direct [1]. 25

3.1 Convergence de l'énergie totale du SnTe en fonction du nombre de points k et E cut-off. Les calculs sont effectués en utilisant la GGA. . 27
3.2 La structure SnTe 28
3.3 Energie en fonction de volume pour le composé cubique SnTe ajusté à l'équation d'état de Birch 29
3.4 Pression en fonction du volume pour le composé cubique SnTe ajusté à l'équation d'état de Birch-Murnaghah 30
3.5 Pression en fonction du volume pour le composé cubique SnTe ajusté à l'équation d'état de Murnaghan. 31
3.6 Pression en fonction du volume pour le composé cubique SnTe ajusté à l'équation d'état de Vinet. 31
3.7 La variation de constante du réseau et volume unitaire en fonction de pression 32
3.8 Variation des constantes élastiques C_{11}, C_{12} et C_{44} en fonction de pression. 37
3.9 Variation des critères de stabilité en fonction de pression. 38
3.10 Variation des modules d'élasticité isotropes B, G et et E en fonction de la pression pour SnTe. 39
3.11 Variation du rapport B/G en fonction de la pression pour SnTe. . . . 40
3.12 Variation du facteur d'anisotropie A en fonction de la pression pour SnTe. 40
3.13 Variation du rapport en fonction de la pression pour SnTe. 41
3.14 Variation ν_l ν_t et $\nu_m$en fonction de la pression pour SnTe. 41
3.15 Variation du Θ_D en fonction de la pression pour SnTe. 42
3.16 Structure de bandes électroniques pour SnTe. 43
3.17 Densités d'états électroniques totales(TDOS) et partielles (PDOS) pour SnTe. 43
3.18 Densité de charge électronique pour SnTe. 45

Liste des tableaux

3.1 Paramètres structuraux d'équilibre (à 0 GPa et 0 K) ; paramètre de maille a, le volume 28
3.2 Paramètres structuraux d'équilibre (à 0 GPa et 0 K) ; paramètre de maille a, le volume 28
3.3 Paramètres structuraux d'équilibre (à 0 GPa et 0 K) ; paramètre de maille a, le volume 33
3.4 Tableau illustre les langueurs des liaisons de SnTe (à 0GPa et 0K). . . 33
3.5 Les constantes élastiques C_{ij} , pour SnTe,calculées en utilisant la GGA à 0 GPa. 34
3.6 Modules d'élasticité isotropes B,G_R,G_V,G,E et (à 0 GPa et 0K), le rapport B/G et A pour le composé cubique SnTe. 35
3.7 vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne ν_l ,ν_t, et ν_m en(m/s) et température de Debye $\Theta_D(k)$ pour le cubique SnTe calculé à 0GPa. 37
3.8 Charges partielles et totales et charges transférées pour SonTe , issues de l'analyse de population de Mulliken. 44

Introduction

Chaque matériau solide contientde nombreuses particules en interactions, les électrons et les noyaux. généralement les propriétés physicochimiques de ces matériaux sont liées par le comportement de leurs électrons qui se trouvent dans un potentiel périodique créé par les ions atomiques composant le solide cristallin.

les noyaux des atomes se disposent aux nœuds du réseau cristallin qui possède une périodicité spatiale telle que les propriétés physiques ou chimiques des solides cristallins peuvent être déterminées dans le cadre de la mécanique quantique, en considérant que tout état stationnaire d'un système quantique est décrit par l'équation de Schrödinger indépendante du temps $H\Psi = E\Psi$; avec H : représente l'hamiltonien total du solide cristallin considéré et Ψ : est la fonction d'onde électronique totale du système.

Les composés semi-conducteurs sont considérés comme une classe importante des matériaux et cela grâce à la richesse de leur propriétés structurales ,électroniques et élastiques.[1]

Les propriétés physiques (électroniques, structurales, élastiques . . .) des systèmes complexes ont attiré un grand intérêt pour la physique fondamentale et appliquée ; que de nombreux travaux sont concentrés sur la compréhension théorique d'une variété de semi-conducteurs composés et de leurs propriétés relatives.[2].

L'objectif principal de notre travail est l'étude modélisatrice en utilisant le formalisme des pseudo-potentiels et ondes planes basées sur la DFT comme elle est implémentée dans le code CASTEP [3] des propriétés structurales, élastiques, électroniques, les liaisons chimiques du composé SnTe. Dans cette étude, les différentes propriétés étudiées pour ce matériau ont été examinées sous l'effet de la pression entre 0 et 15 GPa.

Dans ce mémoire pour comprendre les différentes propriétés, il est nécessaire d'étudier le milieu physique dans lequel se déplacent les électrons. Cette étude est reliée aux méthodes de calcul qui peuvent être subdivisées en trois groupes [4] :

1. Les méthodes empiriques, qui utilisent les données expérimentales de certains paramètres ou grandeurs pour déterminer les valeurs des autres grandeurs.
2. Les méthodes semi-empiriques qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées.
3. Les méthodes ab initio permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes.

Il suffit en effet de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique (elles utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètre d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger). Parmi les méthodes ab- initio, la théorie de la fonction-

nelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) est une méthode appropriée à la modélisation des solides, de par la simplification drastique qu'elle apporte aux équations de la mécanique quantique.

Ce manuscrit est divisé en deux parties essentielles : la première partie présente le cadre théorique dans lequel a été effectué .Ce travail et qui est rédigé dans les deux premiers chapitres . Dans le premier chapitre nous présenterons les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et nous avons vu que la méthode qu'est utilisée pour résoudre le problème électronique résultant de l'introduction de l'approximation de Born-Oppenheimer dans l'équation multicorps de Schrödinger , et les approximations utilisées pour traiter la partie d'énergie d'échange-corrélation.

Ensuite le deuxième chapitre est basé sur les deux approches employées pour résoudre les équations monoélectroniques de Kohn-Sham, l'approche des ondes planes pour l'expansion des orbitales monoélectroniques de Kohn-Sham et l'approche des pseudo-potentiels pour traiter l'interaction coulombienne électrons-noyau (potentiel externe).

Le même chapitre rapporte une description approfondie de code de calcul utilisé dans le présent travail ; le code CASTEP employé pour simuler les propriétés structurales, élastiques et électroniques des systèmes considérés, généralement le dernier chapitre contient les résultats obtenus concernant les propriétés structurales, élastiques et électroniques du composé SnTe.

En fin de compte , le travail a abouti à une conclusion générale .

Chapitre 1

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

1.1 Introduction :

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory) est devenue, au fil des dernières décennies, un outil théorique qui a pris une place très importante parmi les méthodes utilisées pour la description et l'analyse des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques, magnétiques, thermodynamiques, mécanismes de transfert de charges, liaisons chimiques,... etc, pour les systèmes complexes.

La théorie DFT a été à l'origine développée principalement dans le cadre de la théorie quantique non relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer ; par la suite la DFT a été étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps et au domaine relativiste (TDDFT : Time Dependent Density Functional Theory).

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. [5, 6] Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. [7]

L'objectif principal de DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs.

Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de 3N variables (où N : est le nombre total de particules du système), la densité est en fonction de trois variables qu'elle s'agit d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement.

Au cours de ce premier chapitre, nous présenterons tout d'abord des généralités quant au traitement quantique non relativiste d'un système composé de plusieurs particules puis nous aborderons les deux grandes familles de calculs quantiques : l'approximation d'Hartree-Fock et le traitement de la corrélation électronique d'une part, et la théorie de la fonctionnelle de la densité d'autre part.[4]

1.2 Problème à N corps

Équation de Schrödinger d'un solide cristallin Selon la mécanique quantique, tout état stationnaire d'un système quantique est décrit par l'équation de Schrödinger indépendante du temps [8] :

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

Où : H : c'est l'hamiltonien total du cristal,
ψ :la fonction d'onde,
E : c'est l'énergie propre
Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentées dans le cristal. Exactement, si le système est composé de « N électrons » et « M noyaux », on exprime ces opérateurs sous la forme d'une somme d'opérateurs. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou l'attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H = T + V \tag{1.2}$$

$$T = T_e + T_n \tag{1.3}$$

$$V = V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \tag{1.4}$$

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \tag{1.5}$$

si on remplace l'hamiltonien dans l'équation de Schrödinger, on trouve :

$$(T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn})\psi = E\psi \tag{1.6}$$

Avec : $T_e = -\frac{\hbar^2}{2m}\ \Sigma_i \triangle_i$:terme d'énergie cinétique des électrons.
$T_n = -$
$V_{ee} = \frac{Ke^2}{2}\Sigma_{i,j\neq i}\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: terme d'interaction électrons-électrons.
$V_{en} = Ke^2\Sigma_{i,k}\frac{Z_k}{|\vec{R}_K - \vec{r}_i|}$:terme d'interaction électrons-noyaux.
$V_{nn} = \frac{Ke^2}{2}\Sigma_{K,L\neq K}\frac{Z_k Z_l}{|\vec{R}_K - \vec{R}_L|}$:terme d'interaction noyaux- noyaux.
Où les indices i, j et K, L sont liés respectivement aux électrons et aux noyaux [9].
M_k :représentent la masse du $K^{ème}$ noyau
Z_k :représente la charge du $K^{ème}$ noyau ;
m : la masse d'un électron ;
$k = \frac{1}{4\Pi\varepsilon_0}$:constante de Coulomb.

1.3 Approximation de Born-Oppenheimer :

Selon Born et Oppenheimer [10], est basé sur l'approximation adiabatique (approximation adiabatique de BO), cela est dû au fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons ($\frac{m_n}{m_e} = 1800$), les électrons peuvent se déplacer dans le solide beaucoup plus rapide que les noyaux. Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors

leur énergie cinétique est nul($T_n = 0$) et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante ($V_{nn} = cte$). Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par des atomes fixés. Alors l'hamiltonienne électronique devient :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{en} \tag{1.7}$$

L'équation de Schrödinger relative aux électrons s'écrit sous la forme :

$$(T_e + V_{ee} + V_{en})\Psi = E\Psi \tag{1.8}$$

La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique :

$$\Psi(\vec{r}; \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}) \tag{1.9}$$

Sachant que l'équation de Schrödinger est résolue en 2 étapes :

- on résout l'équation électronique en supposant les noyaux fixes.
- résout l'équation nucléaire dans le potentiel crée par les électrons.

Et l'énergie totale du système est obtenue en ajoutant à E_e le terme d'interaction des noyaux : $E_{sys} = E_e + cte$

L'approximation de B.O atteigne ses limites lorsqu'on traite par exemple des problèmes de collisions ou des problèmes de croisement de surfaces d'énergie potentielle, donc on utilise autres approximations complémentaires, dont les premières sont celles d'Hartree [11] et Hartree-Fock [12] basées sur l'hypothèse des électrons libres.

1.4 Approximation de Hartree :

Pour traiter le problème de N corps en 1928 Hartree [11] propose d'approcher la fonction d'onde à N électrons , par un produit de N fonctions d'onde monoélectroniques, appelées spin orbitales.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ...\vec{r}_N) = \Phi(\vec{r}_1)\Phi(\vec{r}_2).....\Phi(\vec{r}_N) = \prod_{i=1}^{n} \Phi_i(\vec{r}_i) \tag{1.10}$$

Les mouvements des électrons sont supposés non corrélés, et chacun des électrons est décrit dans le champ moyen créé par les autres électrons.

L'Hamiltonien d'un tel système s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^{n} h(i) \tag{1.11}$$

L'équation de Schrödinger pour une particule, appelée équation d'Hartree, s'écrit sous la forme [13] :

$$\hat{h}_i\Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Phi_i(\vec{r}) \tag{1.12}$$

Où : l'Hamiltonien $\hat{h}_i$ à un électron s'écrit sous la forme :

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\Delta_i + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_i(\vec{r}) \tag{1.13}$$

Alors l'équation (1.12) devient :

$$\{\frac{-\hbar^2}{2m} + V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r})\}\Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Phi_i(\vec{r}) \tag{1.14}$$

$$V_H(\vec{r}) = Ke^2\sum_j \int |\Phi_j(\vec{r})|^2 \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}|}d^3\vec{r} \tag{1.15}$$

$$V_{ext}(\vec{r}) = -Ke^2\sum_K \frac{Z_K}{|\vec{r}-\vec{R_K}|} \tag{1.16}$$

Ou :

$V_H(\vec{r})$: est le potentiel moyen représentant l'interaction coulombienne d'un électron avec les autres électrons il s'appel le potentiel d'Hartree.

$V_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel extérieur d'un électron dans le champ de tous les noyaux. D'autre part cette approximation a une limite dont la fonction d'onde d'Hartree ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli.

Le principe d'exclusion de Pauli annonce que deux électrons ne peuvent pas occuper un même état.

1.5 Approximation de Hartree-Fock :

En 1930, Fock [12] a montré que la fonction d'onde d'Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli et les électrons comme des fermions.

Donc la fonction d'onde à N électrons est antisymétrique, Cette généralisation est assurée en remplaçant les fonctions d'onde d'Hartree par un déterminant de Slater :

$$\Psi^s(\vec{r}_1,\vec{r}_2,....\vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{q=1}^{N!}(-1)^{pq}P_q\{\Phi_i(x_1)\Phi_j(x_2).....\Phi_k(x_N)\} \tag{1.17}$$

Ou :

$\frac{1}{N!}$:la constante de normalisation de cette fonction d'onde. L'énergie totale avec cette fonction d'onde est [12] :

$$E = \langle\Psi|H|\Psi\rangle = \langle\Psi|T + V_{ee} + V_{en}|\Psi\rangle \tag{1.18}$$

Avec :

$$\langle\Psi|V_{ee}|\Psi\rangle = E_H + E_x \tag{1.19}$$

Ou :

E_x : l'énergie d'échange.

E_H : L'énergie d'Hartree.

E_H : la contribution électrostatique des électrons à l'énergie totale.

E_x : rend compte du fait que des électrons de même spin ont tendance à s'éviter en raison du principe d'exclusion de Pauli, des électrons de spins opposés ne sentent pas cette interaction[14].

1.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La DFT (Desity functional theory) a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux Hohenberg et Kohn en 1964 [15], et de Kohn et Sham en 1965 [16].

La DFT s'est donnée pour le but de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique $\rho(r)$ en tant que quantité de base pour les calculs.

Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de 3N variables (où N : le nombre total de particules du système), la densité est en fonction de trois variables qu'elle s'agit d'une quantité plus facile à traiter.

La densité électronique $\rho(r)$ est la probabilité de trouver l'un des N électrons dans l'élément de volume (ou nombre d'électrons par unité de volume)

$$\rho(\vec{r}) = n \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots \vec{r}_n)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n \tag{1.20}$$

Les propriétés de la densité électronique :

. $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant seulement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace.

$$\rho(\vec{r} \to \infty) = 0 \tag{1.21}$$

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \tag{1.22}$$

. La densité électronique en un point de l'espace r = (x,y,z) et notée $\rho(r)$ est égale à $|\Psi_e|^2$

1.6.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

La DFT est basée sur les deux théorèmes fondamentaux, démontrées par Hohenberg et Kohn :

Théorème 1 :

« Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est déterminé d'une façon unique, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho(r)$.»[2]

$$\downarrow V_{ext}(r) \longleftarrow \rho_0(r)$$
$$\mathrm{H} \rightarrow \Psi_0(r) \rightarrow N$$

En particulier, l'énergie électronique du système E est une fonctionnelle de la densité : $E = E[\rho(r)]$.

Théorème 2 :

« Le minimum de la fonctionnelle d'énergie totale $E(\rho)$ du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel. » [2].

$$E_0 = E(\rho_0) = minE(\rho)$$

1.6.2 Les équations de Kohn-Sham :

En 1965 Kohn et Sham ont remplacé le système réel de N électrons en interaction, difficile à étudier, par un système fictif de particules indépendantes (sans interaction) évoluant dans un potentiel effectif, qui peut être étudié facilement.

Cette approche de Kohn-Sham repose sur les deux hypothèses suivantes :

- Hypothèse1 : la densité exacte de l'état fondamental du système interagissant peut être représentée par la densité de l'état fondamental du système auxiliaire de particules non interagissant.
- Hypothèse2 : l'hamiltonien auxiliaire est choisi de façon à avoir l'opérateur cinétique habituel et un potentiel local effectif $V_{eff}(r)$ agissant sur un électron au point r.

la densité du nouveau système est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\Psi_i(\vec{r})|^2 \tag{1.23}$$

Et l'énergie totale du système est donnée par :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r'})}{|\vec{r}-\vec{r'}|}d\vec{r}d\vec{r'} + \int[\rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[\rho] \tag{1.24}$$

Ou :

$$E_{xc} = T[\rho] - T_0[\rho] + V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r'})}{|\vec{r}-\vec{r'}|}d\vec{r}d\vec{r'} \tag{1.25}$$

Donc on peut définir un hamiltonien auxiliaire qui donnée par :

$$H_{KS} = \frac{-\hbar^2}{2m_e}\vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \tag{1.26}$$

Ou :

$$V_{eff} = V_H + V_{xc} + V_{ext} \tag{1.27}$$

Et le terme d'échange-corrélation est donné par la dérivée de la fonctionnelle :

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial\rho(r)} \tag{1.28}$$

le potentiel de Hartree :

$$V_H(\vec{r}) = \frac{\partial E_H[\rho(\vec{r})]}{\partial\rho(\vec{r})} = -Ke^2\int\frac{\rho(\vec{r'})}{|\vec{r}-\vec{r'}|}d^3r' \tag{1.29}$$

le potentiel extérieur :

$$V_{ext}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{ext}[\rho(\vec{r})]}{\rho(\vec{r})} = -Ke^2\sum_K \frac{Z_k}{|\vec{r}-\vec{R}_K|} \tag{1.30}$$

Si on remplace H_{KS} dans l'équation de Schrödinger on obtient les équations de Kohn-Sham :

$$(H_{KS}(r) - \epsilon_i)\Psi_i(r) = 0 \tag{1.31}$$

1.6.3 Approximations de la fonctionnelle d'échange et corrélation :

Dans l'expression du Hamiltonien de Kohn-Sham, la seule inconnue est le potentiel d'échange-corrélation $V_{ext}[\rho]$. Plus la connaissance de cette dernière sera précise, plus la fonction d'onde sera connue avec précision, et l'énergie sera proche de l'énergie exacte. Cela correspond qu'il est nécessaire de trouver une expression pour le terme d'échange-corrélation qui se rapproche plus de l'expression exacte. Pour cela, il existe plusieurs approximations : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) plus que l'approximation de la densité locale Spin (LSDA).

Approximation locale de la densité (LDA) : (Local Density Approximation) : cette approximation fait l'hypothèse que la densité fluctue assez lentement.

Elle remplace donc le potentiel d'échange et corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons qui interagissent. ceci a été fait au début des années 80 [17].

Elle se base sur les propriétés d'un gaz homogène d'électrons et elle consiste à supposer que la densité $\rho(r)$ est localement uniforme ; la densité électronique et la fonction d'onde sont considérées localement comme constantes. La fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \tag{1.32}$$

Où :

ε_{xc}^{LDA} :représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposé uniforme.[4]

Alors le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation [4] :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\partial(\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})])}{\partial\rho(\vec{r})} \tag{1.33}$$

Approximation de la densité locale Spin (LSDA) :

Khon et Sham ont utilisé LSDA pour les systèmes magnétiques où le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à LSDA, pour tenir en compte l'énergie d'échange et corrélation.

L'équation de la LDA s'écrit sous la forme :

$$E_{xc}^{LSDA}[(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\downarrow}(\vec{r}), \rho_{\uparrow}(\vec{r})]d^3\vec{r} \tag{1.34}$$

Où :$\rho = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r})$

$\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\downarrow}(\vec{r}), \rho_{\uparrow}(\vec{r})]$: l'énergie d'échange et corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogènes.

Approximation du Gradient Généralisé (GGA) (Generalized Gradient Approximation) : cette approximation permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille [18].

L'énergie d'échange-corrélation (GGA) peut être écrite sous la forme[20]

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int (\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}).|\Delta\rho(\vec{r})|]d^3\vec{r}) \tag{1.35}$$

Où :$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}).|\Delta\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. Les méthodes plus utilisées sont celles proposées par Perdew, Becke, Perdew et Wang [19] (PW86 et PW91), et par Perdew, Burke et Ernzerhof [18] sous sa forme initiale (PBE) ainsi que sous sa forme modifiée (rPBE) [20].

1.6.4 La résolution des équations de Kohn et Sham :

La procédure de résolution auto cohérente des équations de Kohn-Sham est décrite par la méthode SCF[4].

Le cycle auto-cohérant : cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérentes selon les étapes suivantes :

1. Commencer par une densité d'essai pour la première itération
2. Calculer le potentiel effectif de Kohn-Sham.
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 différentes grandeurs physiques (Energie, forces, ...).
7. Fin de calcul.

Le schéma représenté dans la figure (1.1) décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohm-Sham :

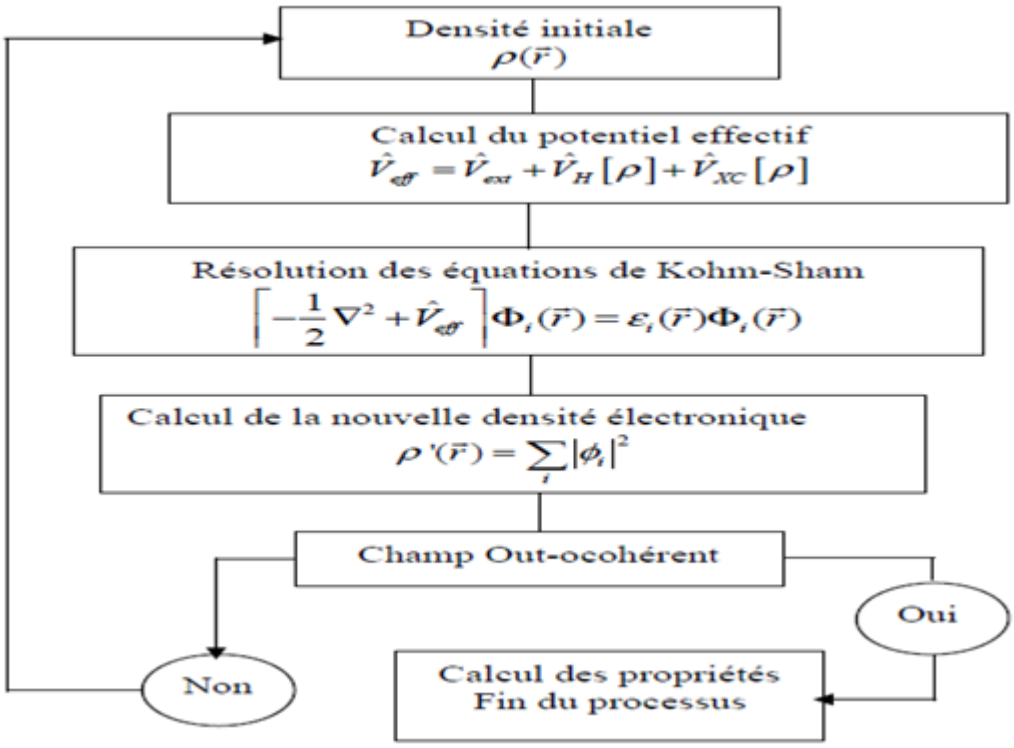


FIGURE 1.1 – Différentes étapes de la résolution auto-cohérente des équations de Kohm – Sham.

Chapitre 2

La méthode de pseudopotentiel et ondes planes

2.1 Introduction :

Pour résoudre l'équation de Kohn et Sham dans le cadre de la DFT on a besoin d'exigé les implémentations de cette dernière qui sont utilisés pour décrire le potentiel et les orbitales de Kohn et Sham.La figure 2.1 montre les différentes implémentations. Le matériau étudié dans ce mémoire est un solide cristallin c'est-à-dire un système périodique. Alors on a utilisé la base d'ondes planes pourla fonction d'onde, car elle tire profit de la périodicité du cristal. Cette base est couplée avec l'utilisation du pseudopotentiel. C'est la méthode du pseudopotentiel et ondesplanes (PP-PW) [21].

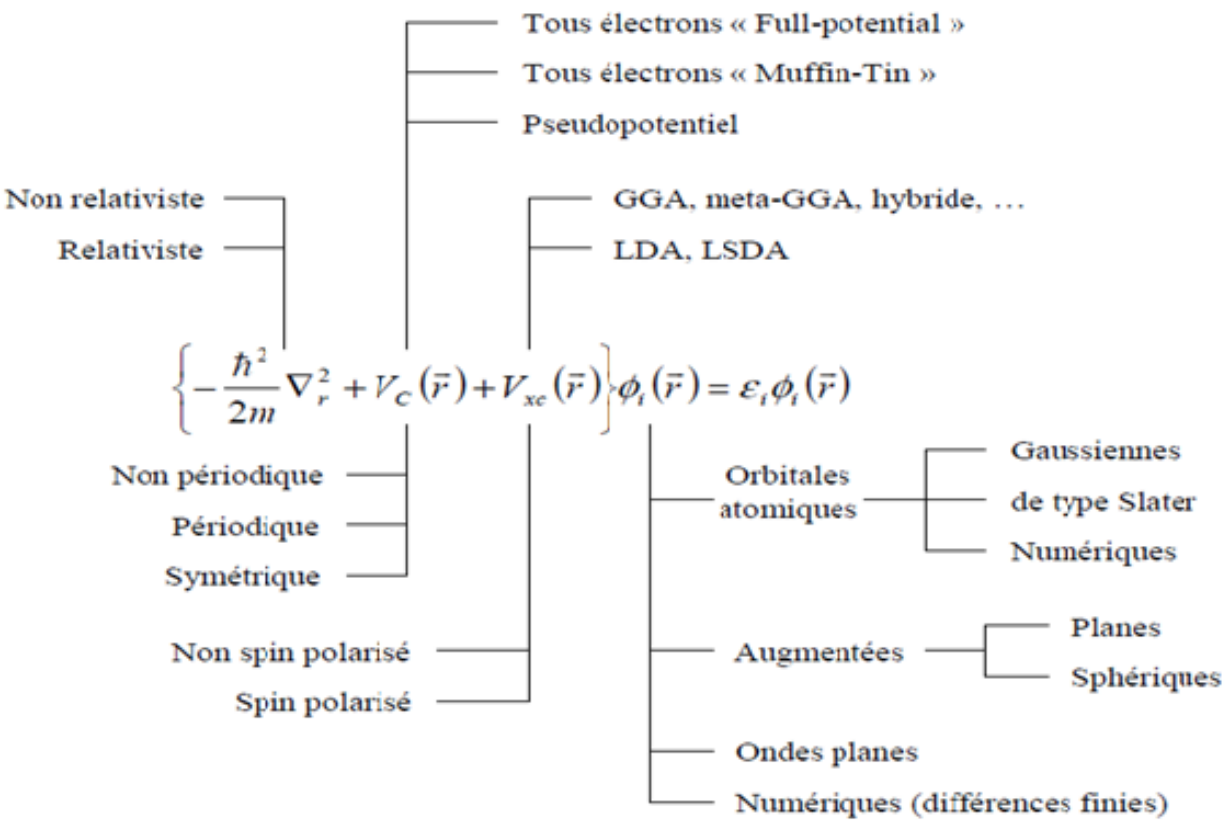


FIGURE 2.1 – Représentation schématique des principaux choix d'implémentation de la DFT concernant la nature de la base et du potentiel, ainsi que le traitement d'énergie cinétique et celle d'échange-corrélation.

2.2 Ondes planes :

La symétrie de translation due à leur périodicité où les ions sont disposés de manière régulière est considérée comme des caractéristiques fondamentales des cristaux .Le Problème difficile qui est trouvé quand les systèmes possèdent une ou plusieurs dimensions comme infinies, le nombre d'électrons du système est lui aussi infini .Cette symétrie impose au potentiel effectif de Kohn et Sham d'être posséder l'invariance par translation, c'est-à dire :

$$V_{eff}^{KS}(\vec{r}) = V_{eff}^{KS}(\vec{r} + \vec{R}) \tag{2.1}$$

Où : $\vec{R}$ est un vecteur de translation du réseau direct de Bravais correspondant à une combinaison linéaire entière des trois vecteurs unitaires du réseau dans l'espace :

$$\vec{R} = I_1\vec{a}_1 + I_2\vec{a}_2 + I_3\vec{a}_3 \tag{2.2}$$

Où :
I_1, I_2 et I_3 : sont des entiers relatifs.
$\vec{a}_1$, $\vec{a}_1$, $\vec{a}_1$: sont les trois vecteurs qui définissent la maille élémentaire.

Les électrons indépendants qui obéissent chacun à une équation de Schrödinger à un seul électron (c.-à-d. l'équation de Kohn et Sham) sont appelés électrons de Bloch. Les états stationnaires des électrons de Bloch ont une propriété très importante, conséquence générale de la périodicité du potentiel V_{eff}^{KS} . Cette propriété va être développée dans ce qui suit [22].

2.2.1 Théorème de Bloch :

Le théorème de Bloch a été proposé en 1929 [23],il permet d'exploiter les propriétés de symétrie du système. On peut dire que la fonction d'onde d'un électron dans un réseau périodique est une onde de Bloch, comme il est énoncé dans le théorème :

La fonction d'onde d'un électron dans un potentiel externe périodique peut Etre écrite comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{K}\vec{r}}$ et d'une fonction $U_{n\vec{K}}$ ayant la périodicité du réseau cristallin [22]

$$\Psi_{n\vec{K}}(\vec{r}) = U_{n\vec{K}}(\vec{r})e^{i\vec{K}\vec{r}} \tag{2.3}$$

Et

$$U_{n\vec{K}}(\vec{r}+\vec{R}) = U_{n\vec{K}}(\vec{r}) \tag{2.4}$$

On peut conclure que la fonction de Bloch est la fonction d'onde d'un électron libre $e^{i\vec{K}\vec{r}}$ modulée par le potentiel périodique du réseau d'ions à travers la fonction $U_{n\vec{K}}(\vec{r})$ [24].

2.2.2 Echantillonnage de la première zone de Brillouin :

Dans la première zone de Brillouin le nombre de vecteurs d'onde $\vec{K}$ est égal au nombre de sites dans le cristal.En théorie l'équation de Schrödinger doit être résolue pour chaque vecteur d'onde $\vec{K}$ dans la première zone de Brillouin mais il y a un problème de l'infinité des points k, pour résoudre ce problème, la première zone de Brillouin doit être échantillonnée de façon à ne de voir calculer que le nombre de points k est minimal.Pour diminuer le nombre de points k il faut :

Utiliser les symétries du système.

Une évolution continue des bandes entre deux points k.

Et cela définie par échantillonnage des points k [2].

En fait différentes méthodes d'échantillonnage de la ZB comme : les méthodes de Shadiet Cohn[25],Joanno-pouloset Cohn[26],Evarestovet Smirnov[27] et aussi de Monkhorst et Pack [28]. La méthode de Monkhorst c'est la première méthode qu'il utilise notre code de calcul CASTEP .La méthode de Monkhorst et Pack a l'avantage de conduire à l'utilisation d'une grille uniforme de points-k dans la ZBI (ZB réduite)[29].

2.3 La méthode de pseudo potentiel :

La méthode du pseudo-potentiel [30] est une approximation permet de développer les fonctions d'onde de valence sur un nombre minimal d'ondes planes. Il reproduit

le potentiel vu par les électrons extérieurs au cœur de l'atome. C'est-à dire on remplace le potentiel de l'interaction colombien entre le noyau et les électrons de cœur par un potentiel effectif interagissant seulement avec les électrons de valence. Les électrons de cœur [30] signifie que les électrons des orbitales qui sont les plus basses en énergie ,sont localisées près du noyau, sont très peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. D'autre part on peut dire que L'approximation du cœur gelé (ou méthode PP) [31] consiste à séparer les électrons de valence aux électrons de cœur et de regrouper ces derniers avec les noyaux, pour constituer des ions rigides. Dans cette approximation l'interaction des électrons de valence avec les noyaux et les électrons de cœur peut être remplacée par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par les noyaux ; ce potentiel effectif est appelé un pseudo-potentiel [30].

Dans ce travail l'approche du pseudo-potentiel est utilisée dans les codes de calculs CASTEP pour déterminer les structures de bandes électroniques

2.3.1 Les types du pseudo-potentiel :

On distingue deux types pseudo-potentiels :

- pseudo-potentiel à norme conservée [32] qui exige la fonction d'onde exacte et la pseudo-fonction d'onde doivent être identiques au-delà du rayon de coupure r_c(voir la Figure 2.3).
- pseudo potentiel ultra-doux (ultra soft), qui diffère par la suppression de la contrainte de conservation de la norme dans la région de cœur. La première génération de pseudo potentiel ultra-doux a été proposée par Vanderbilt [33].

Les pseudos potentiels sont construits de telle sorte qu'au-delà d'un certain rayon de coupure r_c définissant une sphère à l'intérieur de laquelle sont localisés les électrons de cœur, le pseudo potentiel et les pseudo-fonctions d'onde de valence doivent être identiquesau vrai potentiel et les vraies fonctions d'onde de valence : $|r| > r_c$,$V_{pp}(r) = V_{ext}(r)$ et $\Phi_v^{pp}(r) = \Phi_v^{AE}(r)$ (voir la figure 2.3). En dessous de r_c le potentiel et les fonctions d'ondes de valence sont douces. Les pseudo-fonctions peuvent être, de ce fait, représentées correctement en utilisant un nombre de points-k très inférieur à celui nécessité dans le cas des fonctions d'onde de valence tous électrons. Plus que le rayon de coupure r_c , délimitant la région du cœur, sera élevé et plus que le pseudo potentiel et les pseudos fonctions d'onde de valence seront lisses et par conséquent le nombre d'ondes planes nécessaire diminué.

2.4 Description du code CASTEP :

2.4.1 Présentation du code CASTEP :

Le code de CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) est une modélisation numérique réalise l'ensemble des calculs présentés dans manuscrit.

Il développé à l'origine en 1988 par Payne et al

Le code CASTEP utilise la DFT pour la résolution de l'équation de Schrödinger et emploi des conditions périodiques et le théorème de Bloch, en utilisant l'approximation de densité locale (LDA ; Local Density Approximation) [17] et l'approximation généralisée de gradient (GGA ; Géneralized Gradient Approximation) [34, 35] pour la description de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation, dans

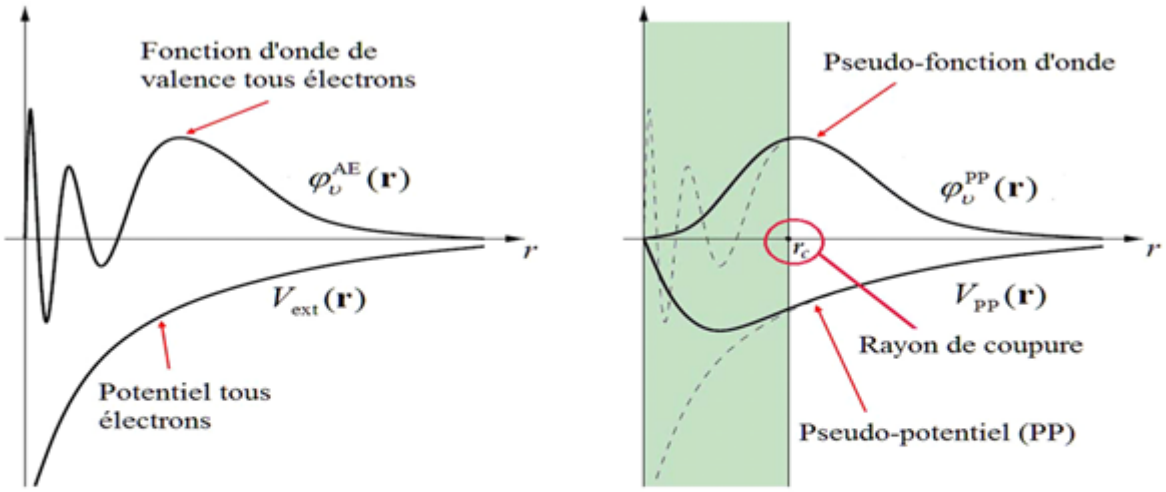


FIGURE 2.2 – Construction du pseudo-potentiel et la pseudo-fonction d'onde.

ce cadre les calculs sont effectués par l'utilisation de la technique pseudo-potentielle et d'ondes planes (PP-PW).

D'autre part , il y a des méthodes qui sont implémentés dans le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Pckage) comme les deux algorithmes SCF (Self-consistent .eld : Density Mixing (DM) [36] et EDFT [37] :

- L'algorithme DM est plus rapide, ce n'est pas un algorithme variation-nel. La somme des valeurs propres électroniques est minimisée dans le potentiel fixe au lieu de la minimisation auto cohérente de l'énergie totale [29].
- L'algorithme EDFT est variation-el, plus lent, en particulier en présence des bandes vide , impliquant la minimisation de l'énergie totale.

2.4.2 Optimisation de la géométrie du code CASTEP :

Dans le package CASTEP l'optimisation géométrique est nécessaire de minimiser les forces internes agissant entre les atomes du solide cristallin. Pour arriver à une structure où la somme des forces interne est nulle .Le calcul de ces forces s'effectue grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer et au théorème d'Hellman-Feynman [38].

2.5 Les semi-conducteurs :

A partir des propriétés électriques, les matériaux peuvent être classés en trois groupes : les conducteurs, les semi-conducteurs et les isolants. Dans ce partie,nous

proposons de donner des rappels bibliographiques sur les propriétés physiques des semi-conducteurs. Nous nous intéresserons plus en détail aux semi-conducteurs binaires.

Les semi-conducteurs ont une grande importance en technologie. Ils forment la base de la plupart des dispositifs électroniques et optoélectroniques modernes pour le traitement de l'information et de la communication. Leur importance est née avec la découverte du transistor en 1948 [39]. Les propriétés physiques (électroniques, structurales,. . .) des systèmes complexes ont attiré l'intérêt considérable pour la physique fondamentale et appliquée ; alors qu'une grande quantité de travail a été concentrée sur la compréhension théorique d'une variété de semi-conducteurs composés et de leurs propriétés relatives

2.5.1 Définition d'un semi-conducteur :

Un semi-conducteur est un corps cristallin dont les propriétés de conductivité électrique sont intermédiaires entre celles des isolants et des conducteurs, elles varient très sensiblement sous nuance des facteurs extérieurs de l'environnement (température, pression . . .), de la présence des impuretés (dopage, défauts du réseau), et de la lumière

2.5.2 Gap direct et gap indirect :

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

Les structures de bandes représentées sur la figure I.8 font apparaître deux types fondamentaux de semi-conducteur. Les semi-conducteurs dans 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 $\overrightarrow{k}$

Si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de $\overrightarrow{k}$: On dit que le semi-conducteur a un gap direct. Tandis que, si ce maximum et ce minimum correspondent différentes valeurs de $\overrightarrow{k}$ le semi-conducteur a un gap indirect [40].

2.5.3 Semi-conducteurs binaires :

Les semi-conducteurs binaires sont composés de deux atomes dont la somme d'électrons de valence des deux atomes égale à huit . Les semi-conducteurs binaires les plus courants sont les semi-conducteurs composés d'éléments des colonnes III-V et II-VI du tableau périodique [40].

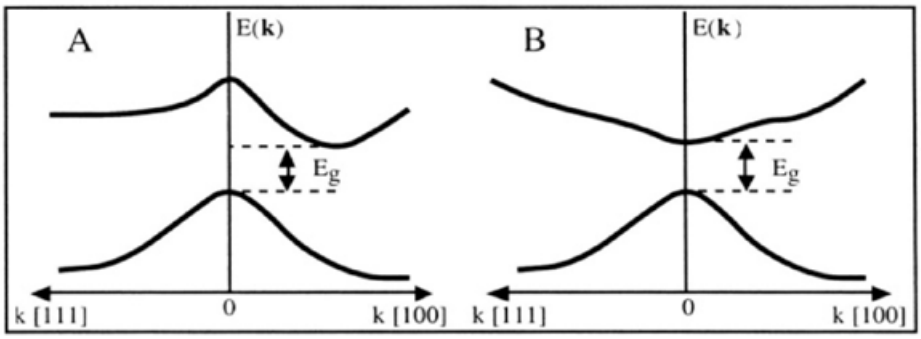


FIGURE 2.3 – Structure de bande d'énergie du : (A) gap indirect et (B) gap direct [1].

Chapitre 3

Résultats et discussoins

3.1 Introduction :

1. Dans ce chapitre,nous fournirons les détails des résultats des calculs que nous avons mené concernant les propriétés structurales , élastiques et électroniques de composé binaire SnTe.

   Avant de calculer les différentes propriétés mentionnées ce dessus , en effectuant des tests de convergence sur deux paramètres essentiels sont réalisés, le premier sur l'énergie de coupure "$E_{cut-off}$" qui joue un rôle important pour obtenir une bonne convergence de l'énergie totale. le deuxième test se fait sur le nombre de points k pris en compte dans l'intégration à travers la première zone de Brillouin [41].

2. Les propriétés élastiques des matériaux solides ont une grande importante en science et en technologie.

   Leur mesure donne des informations relatives aux forces qui lié les atomes ou les ions d' un solide, Puisque les propriétés élastiques décrivent le comportement mécanique des matériaux ,cette étude est également importante pour le domaine de l'ingénierie [42]

3. D'autre part nous avons concentrons sur le calcul propriétés électroniques ,les structures de bandes de notre composé étudié SnTe et nous avons calculés, à pression nulle, leur structure de bandes électroniques, densités d'états électroniques totaux (TDOSs) et partiels (PDOSs), ainsi que l'analyse de population de Mulliken.[41]

3.2 Propriétés structurales :

3.2.1 Détails de calculs :

Dans ce mémoire, les calculs ab initio sont effectués par l'utilisation de la méthode du pseudo-potentiel et ondes planes (PP-PW) [21] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [43, 44], implémentée dans le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Pckage) [3] , et cela pour déterminer les paramètres de structure et les modules d'élasticité du composé étudu.

Généralement la fonctionnelle d'échange et corrélation est traitée dans l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA-

PBEsol).

Le type du pseudopotentiel utilisé est l'ultra-soft de Vanderbilt [45] qui diminue le nombre d'ondes planes requis comparativement au pseudopotentiel à normes conservées [2]. Ces figures montrent qu'une $E_{cut-off}$ égale à 400 eV et 6*6*6 points k de la première zone de Brillouin sont assez pour :

Une convergence de $5 * 10^6$ eV / atome de l'énergie totale.

La force maximale est $0.01eV/A^0$.

La contrainte maximale est 0.02 GPa.

Un déplacement atomique de $5 * 10^{-4}A^0$.

Les états de valence sont : Sn ($5s^25p^2$),Te ($5s^25p^4$).

Premièrement on va préciser les valeurs des paramètres importants qui affectent sur la précision et le temps du calcul sachant que ces paramètres sont : le nombre de points k dans la première zone de Brillouin et l'énergie de coupure $E_{cut-off}$.

L'énergie de coupure ($E_{cut-off}$) doit être ajusté pour obtenir la précision souhaitée sur les calculs, d'autre part il faudra trouver un accord entre le temps de calculs et un nombre de points k qui donne une valeur convergée de l'énergie totale, généralement on utilise dans notre travail les grilles de Monkhorst-Pack [28].

Nous avons effectuaient des tests de convergence de l'énergie totale E_{tot} du composé SnTe en fonction de nombre de points k dans la première zone de Brillouin et en fonction du paramètre de coupure $E_{cut-off}$ tel que les figures montrent les résultats de ce calcul.

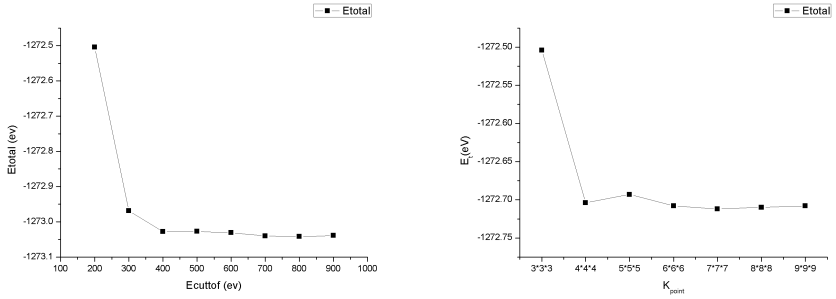


FIGURE 3.1 – Convergence de l'énergie totale du SnTe en fonction du nombre de points k et E cut-off. Les calculs sont effectués en utilisant la GGA.

3.2.2 Propriétés structurales :

Le composé SnTe se cristallise aux conditions ambiantes de la structure du NaCl [groupe de symétrie Fm3m (225), $a = 6.235A^0$]. Le réseau du NaCl est cubique ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90$) à faces centrées (cfc).les positions atomiques sont : Sn (0, 0, 0), Te ($\frac{1}{2}$,$\frac{1}{2}$,$\frac{1}{2}$) est associée à chaque noeud, comme on peut le voir sur la figure 3.2.

On retrouve quatre fois cette base dans chaque maille conventionnelle. Chaque atome est entouré de six atomes de l'autre espèce. Les atomes ayant les positions suivantes :

Sn : : (0, 0,0) ;($\frac{1}{2}$,$\frac{1}{2}$,0) ; ($\frac{1}{2}$,0, $\frac{1}{2}$) ; (0,$\frac{1}{2}$,$\frac{1}{2}$).

Te :($\frac{1}{2}$,$\frac{1}{2}$,$\frac{1}{2}$) ; (0, 0,$\frac{1}{2}$) ; (0,$\frac{1}{2}$,0) ; ($\frac{1}{2}$, 0,0). .

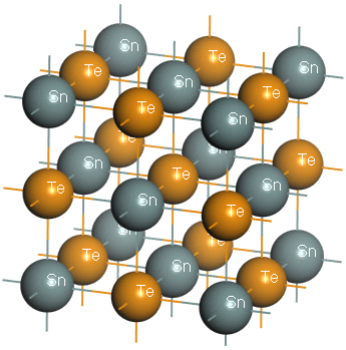


FIGURE 3.2 – La structure SnTe

3.2.3 Propriétés structurales à pression nulle :

Tout d'abord, nous avons calculé les paramètres structuraux de SnTe à 0 GPa. Les résultats de l'optimisation des géométries de nos matériaux, obtenus moyennant le code CASTEP et utilisant les deux méthodes GGA (PBEsol) et LDA sont rapportées dans le tableau 3.1. Les valeurs expérimentales et celles obtenues par d'autres calculs sont données aussi dans le tableau 3.1 pour la comparaison. Comme le montre le tableau, nos valeurs de paramètres de maille obtenues soit par GGA ou par LDA sont en accord parfait avec les valeurs expérimentales.

Paramètre structurale de SnTe	$a_0(A)$	$V_0(A^3)$
GGA-PBE sol (notre travail)	6.279	247.584
LDA (notre travail)	6.174	235.398
EXP[46]	6.318	252.196
EXP[42]	6.295	249.452
EXP[47]	6.235	242.387

TABLE 3.1 – Paramètres structuraux d'équilibre (à 0 GPa et 0 K) ; paramètre de maille a, le volume

Les écarts des valeurs obtenues pour le paramètre du réseau a et le volume V calculés par GGA et LDA par rapport aux résultats expérimentaux selon l'incertitude relative définit par : $\frac{\triangle X}{X}(\%) = |\frac{X_{cal}-X_{exp}}{X_{exp}}| * 100$

Les résultats sont résumés dans le Tableau 3.2 :

Approximation	$\frac{\triangle a}{a_0}$	$\frac{\triangle V}{V_0}$
GGA	0.7	2.88
LDA	0.97	2.14

TABLE 3.2 – Paramètres structuraux d'équilibre (à 0 GPa et 0 K) ; paramètre de maille a, le volume

Les bons résultats sont obtenus avec la méthode GGA. peut-être remarqué sur le tableau 3.1 que la GGA surestime le paramètre du réseau expérimental, tandis

que la LDA le sous-estime.

3.2.4 Propriétés structurales à pression non nulle :

Equation d'états d'un matériau SnTe :

Par les méthodes les plus utilisées pour tester la fiabilité des résultats théoriques obtenus consistés à comparer les valeurs numériques d'une propriété obtenue par différentes procédures théoriques pour ce problème le modules de compressibilité B a été utilisé comme paramètre de test.

La figure 3.3 montre le diagramme des équations d'état énergie volume E(V) de SnTe, et cela obtenue par l'approximation GGA. Pour déterminer le module de compression B_0 et sa première dérivée par rapport à la pression B'_0 de SnTe (à $T = 0$ K), on a ajusté le diagramme E(V) obtenu avec la GGA par l'équation d'état de troisième ordre de Birch [48] donnée par :

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

Où E_0 et V_0 :sont respectivement l'énergie totale et le volume d'équilibre à pression et température nulles, et les valeurs de B_0 ,B'_0 ,V_0 et E_0 sont donnés sur le tableau 3.3.

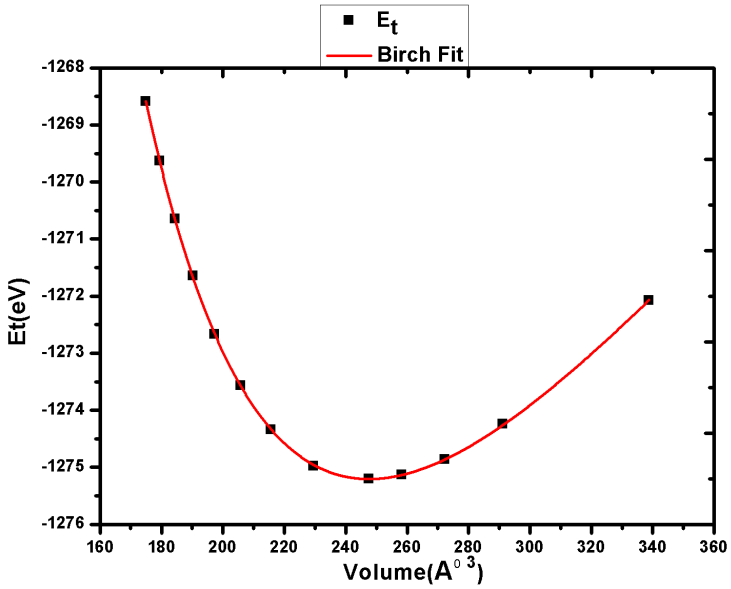


FIGURE 3.3 – Energie en fonction de volume pour le composé cubique SnTe ajusté à l'équation d'état de Birch

D'autre part, nous avons calculé la variation de la pression en fonction du volume dans la fenêtre de pression [0 ; 15 GPa], utilisant la méthode GGA , et nous avons déterminé le module de compression B et sa dérivée par rapport la pression B' à partir des courbes représentant la variation de pression P en fonction du volume V qui est tracé dans les figures 3.4, 3.5 et 3.6.

Tel que les courbes P(V) sont obtenus par l'ajustement (fitting) une donnée P-V à l'aide des trois équations de troisième ordre de Birch-Murnaghan [49], Murnaghan [50] et Vinet [51] respectivement :

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

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

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

Où V et V_0 , sont respectivement ,le volume de la maille primitive à la pression hydrostatique, et aux pressions nulles ; est B le module de compression et B' sa première dérivée. Les résultats obtenus des paramètres structuraux(B et B') pour le composé SnTe sont aussi regroupés dans le tableau 3.3.Ce tableau découvre un bon accord entre les valeurs de B et B' calculées à partir les diagrammes E(V) grâce à les équations d'état E(V) de Birch, et celles calculées à partir des ajustements des équations d'état P(V) à l'aide de l'équation d'états P(V) de Birch-Murnaghan ,Murnaghan ,et de Vinet. Sachant que L'étude de l'effet de la pression hydrostatique sur le volume du composé SnTe, montre qu'entre 0 et 15 GPa.

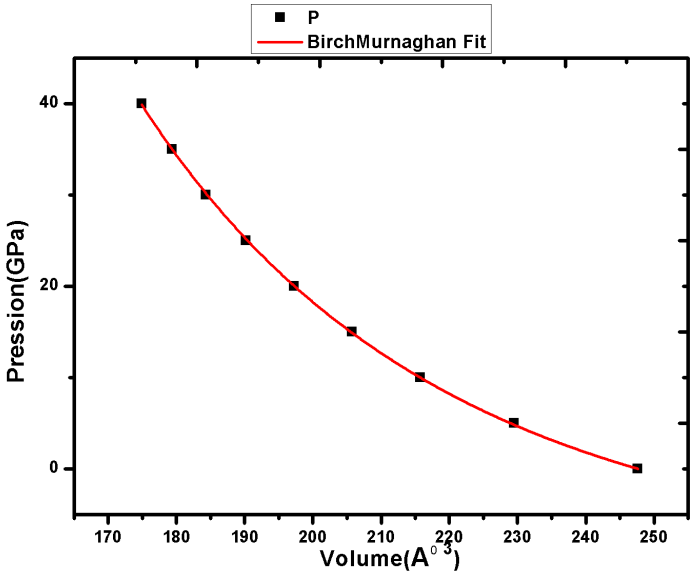


FIGURE 3.4 – Pression en fonction du volume pour le composé cubique SnTe ajusté à l'équation d'état de Birch-Murnaghah

Les manifestations plus évidentes l'effet de l'application de la pression hydrostatique sur un matériau et la diminution de son volume et de ses constantes de réseau. Nous avons ajusté les quantités a/a_0 et $V/V - 0$ (où a_0 : est le paramètre de réseau et V_0 : le volume de cellules à pression nulle) à partir d'une expression polynomiale sous la forme suivante :

$$\{\frac{X(P)}{X_0}\} = 1 + \beta_x P + \sum_{n=2}^{3} K_n P^n \tag{3.5}$$

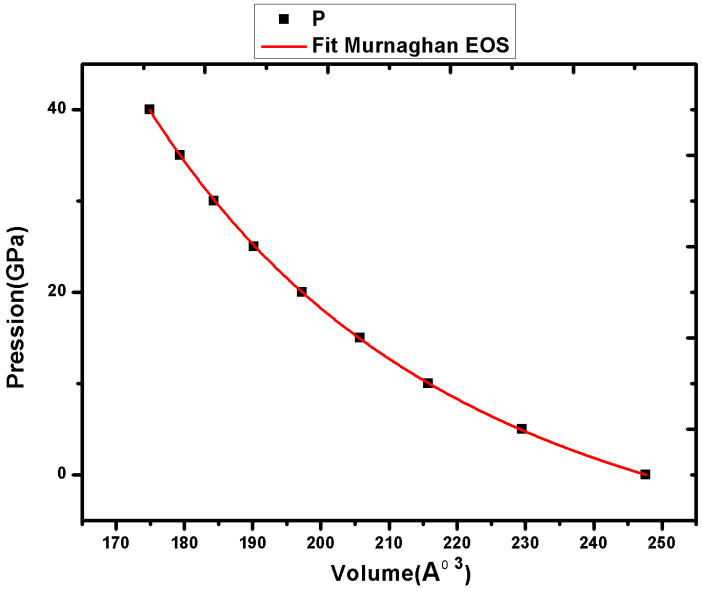


FIGURE 3.5 – Pression en fonction du volume pour le composé cubique SnTe ajusté à l'équation d'état de Murnaghan.

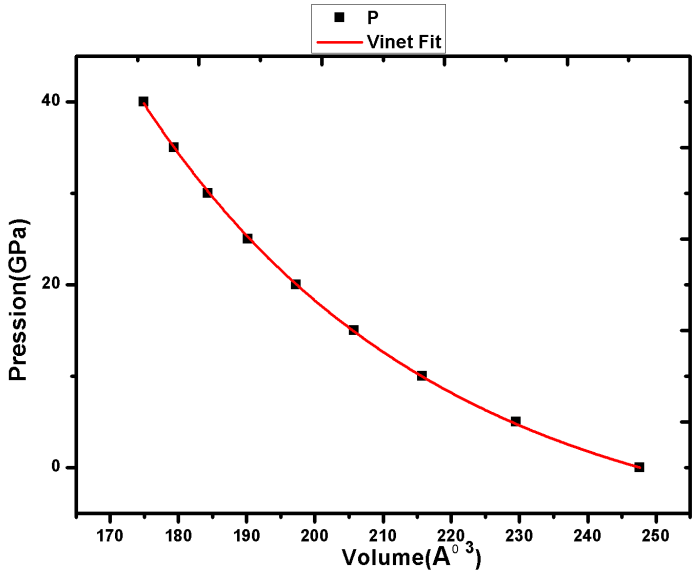


FIGURE 3.6 – Pression en fonction du volume pour le composé cubique SnTe ajusté à l'équation d'état de Vinet.

Les résultats sont résumés dans le Tableau3.2 :

Où : X= a, V

Tandis que Les compressibilités linéaires obtenues ,β_a, β_b ,β_c des paramètres de réseau a ; b et c, respectivement, et la compressibilité en volume β_V ont utilisés pour estimer le module de compression B comme suit :

$$B = \frac{1}{3\beta_a}$$

(3.6)

$$B = \frac{1}{\beta_V} \tag{3.7}$$

Les résultats obtenus du module de compression B pour le composé SnTe avec cette méthode ont regroupé dans le tableau(3.3), et ils sont en accord avec les valeurs de B calculées par lissages des diagrammes E(V) via l'équation d'état E(V) de Birch , et les équations d'état P(V) moyennant l'équation d'états P(V) de Birch-Murnaghan ,Murnaghan ,et de Vinet et cela pour la preuve de nos calculs.

La figure (3.7) montre la dépendance de constante de réseau normalisée (a/a_0) et du volume unitaire cellulaire normalisé (V/V_0) en fonction de la pression.

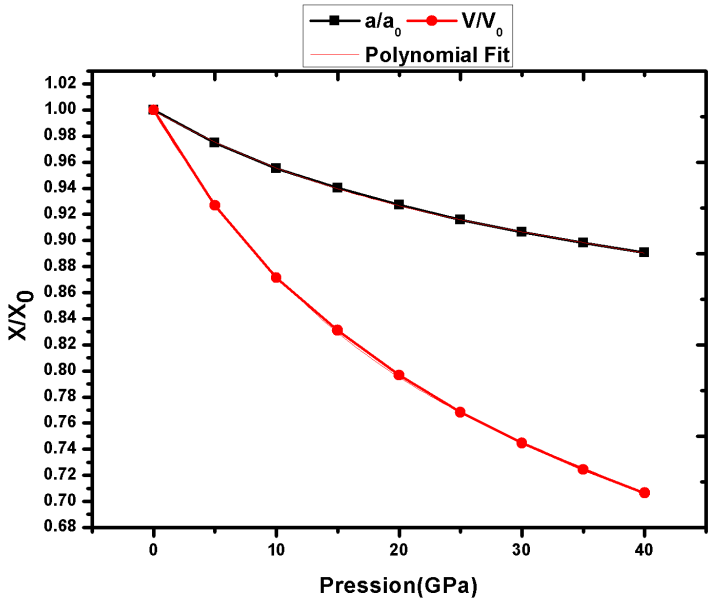


FIGURE 3.7 – La variation de constante du réseau et volume unitaire en fonction de pression .

Nous observons une dépendance polynomiale du troisième ordre dans toutes les courbes aux pressions de 0 GPa à 40 GPa. Le volume unitaire V/V0 et le rapport a/a0 diminuent avec la pression.

Alors Les équations polynomiales obtenues de l'ajustement sont :

$\frac{a}{a_0} = 0.99963 - 0.00532P + 1.020603 * 10^{-4}P^2 - 9.45914 * 10^{-7}P^3$

$\frac{V}{V_0} = 0.99873 - 0.01561P + 3.3581 * 10^{-4}P^2 - 3.22372 * 10^{-6}P^3$

On peut dire que les valeurs de module de compression obtenues à propriété structurale seront comparées avec les valeurs obtenues à partir des constantes élastiques.

(a)Calcul avec GGA PBEsol,

(b)Calcul avec Birch E-V [46],

(c) Calcul avec Vinet P-V EOS [51],

(d) Calcul avec Murnaghan P-V EOS [50],
(e) Calcul avec Birch –Murnaghan P-V EOS [49],
(f) calcul à partir de la compressibilité linéaire $B = \frac{1}{3\beta a}$
(g) calcul à partir de la compressibilité $B = \frac{1}{\beta_V}$
(h) La valeur de module de compression exprementale [42].

	SnTe		
B	69.953^a	52.924^b	52.598^c
	55.598^d	53.768^e	62.656^f
	64.061^g	46^h	
B'		4.454^b	4.685^c
	3.772^d	4.320^e	
$E_0(eV)$	-1275.206		
$V_0(A_3)$	247.584		

TABLE 3.3 – Paramètres structuraux d'équilibre (à 0 GPa et 0 K) ; paramètre de maille a, le volume

Les langueurs des liaisons (à 0GPa et 0K)	Notre Travail	EXP
$L_{Sn4-Te3}$	3.13963	-
$L_{Te3-Te4}$	4.4401	-
$L_{Sn3-Sn4}$	4.4401	-
$L_{Sn4-Te4}$	5.43799	-

TABLE 3.4 – Tableau illustre les langueurs des liaisons de SnTe (à 0GPa et 0K).

3.3 Propriétés élastiques :

Les propriétés élastiques des matériaux solides ont une signification considérable en science et en technologie, elles ont permis de décrire le comportement mécanique des matériaux. Leur mesure fournées des informations concernant les forces liant pour les atomes ou les ions constituant un solide.

3.3.1 Étude à pression nulle :

Les constantes élastiques C_{ijs} des matériaux sont des paramètres importants, car ils fournissent des informations sur leur réponse lorsqu'une contrainte est appliquée sur le matériau [52]. Dans le tableau 3.5 nous reportons les valeurs calculées à pression nulle des constantes élastiques de système cubique (C_{11},C_{12} et C_{44}) pour le monocristal SnTe par l'approximation GGA.

À partir des résultats obtenus, nous pouvons constater que les matériaux étudiés sont caractérisés par une grande valeur de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44}, signifiant qu'ils sont plus résistant à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement.

Nous remarquons que les résultats obtenus dans le tableau 3.5 sont accords avec les résultats expérimentaux.

C_{ij}(GPa)	C_{11}	C_{12}	C_{44}
GGA PBEsol (à 0 GPa)	155.034	2.705	18.167
EXP 1[53]	116.7	4.66	14.10
EXP 2[54, 55]	109.3	2.1	9.69

TABLE 3.5 – Les constantes élastiques C_{ij} , pour SnTe,calculées en utilisant la GGA à 0 GPa.

3.3.2 Critères de stabilité :

Les conditions mécaniques traditionnelles de stabilité dans les cristaux cubiques sont exprimées en fonction des constantes élastiques comme suit [56] : $C_{11}-C_{12}>0$, $C_{44}>0$, $C_{11}+2C_{12}>0$,$C_{12}<B<C_{11}$

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

3.3.3 Constantes élastiques des composés en phase polycristalline :

Les constants élastiques indépendants,C_{11} ,C_{12} et C_{44} qui sont permettant de calculer divers paramètres mécaniques telle que le facteur d'anisotropie A, le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, Le module d'Young E et coefficient de Poisson ν.

Facteur d'anisotropie A :

Pour un corps isotrope $C_{44}=\frac{(C_{11}-C_{12})}{2}$.
et pour le corps est anisotrope $C_{44}\neq\frac{(C_{11}-C_{12})}{2}$.

Dans notre cas le matériau étudié est classé comme un corps anisotrope. Pour quantifier l'anisotropie élastique du composé SnTe , aussi nous avons calculé le facteur d'anisotropie A à partir des valeurs calculées des constantes élastiques en utilisant l'expression suivante [2] :

$$A=\frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \tag{3.8}$$

Pour un matériau isotrope, A est égal à 1, alors que n'importe quelle valeur plus petite ou plus grande que 1 indique l'anisotropie. Si $A<1$ le cristal est plus dur dans la direction [100], et quant à $A>1$ il est plus dur dans la direction diagonale [111] [57].

Le module de compression B :

L'expression du module de compression B pour un cristal cubique reste aussi valable pour un corps isotrope, [2]où :

$$B=\frac{1}{3}(C_{11}-2C_{12}) \tag{3.9}$$

Le module de cisaillement isotrope G :

Le module de cisaillement isotrope G pour un matériau monophasique, polycristallin et statiquement isotrope, est calculé par l'approche de Voigt [58], Reuss [59] et Hill [60] (VRH). Pour les cristaux cubiques, le module de cisaillement de Voigt G_V est donné par :

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \tag{3.10}$$

et le module de cisaillement de Reuss G_R est donné par :

$$G_R = \frac{(5C_{11} - C_{12}).C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \tag{3.11}$$

La valeur réelle de G peut être approximée par la moyenne d'Hill :

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \tag{3.12}$$

Le module de Young E :

$$E = \frac{9GB}{3B + G} \tag{3.13}$$

Le coefficient de Poisson ν :

$$nu = \frac{3B - E}{6B} \tag{3.14}$$

	B (GPa)	G_V(GPa)	G_R(GPa)	G(GPa)	E(GPa)	ν(GPa)	$\frac{B}{G}$	A(GPa
Nos calculs	53.481	41.366	26.124	33.745	83.643	0.239	1.584	0.225
EXP	51 [42]	-	-	-	-	0.25 [61, 62]	-	-

TABLE 3.6 – Modules d'élasticité isotropes B,G_R,G_V,G,E et (à 0 GPa et 0K), le rapport B/G et A pour le composé cubique SnTe.

Les résultats obtenus nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

Si l'on compare le module de compression calculé à partir des C_{ij} et ceux obtenus à partir de l'ajustement (fit) par les équations d'états E (V) de Birch EOS, et P(V) de Birch-Murnaghan,Murnaghan, et Vinet EOS (Tableau3.3)avec la valeur expérimentale nous pouvons remarquer que les résultats sont proches.

Le facteur d'anisotropie A calculé pour le composé SnTe est inscrit dans le tableau 3.5, est inférieur à 1 ($A < 1$) donc le cristal est plus dur dans la direction [100].

Pour savoir si un matériau a un comportement fragile ou ductile, Pugh [63] a proposé le rapport $\frac{B}{G}$. La valeur critique qui sépare la ductilité et la fragilité des matériaux est autour de 1.75 ; c.-à-d., si $\frac{B}{G} > 1.75$, le matériau se comporte d'une façon ductile, autrement le matériau se comporte d'une façon fragile. Le rapport calculé de $\frac{B}{G}$ pour le composé SnTe égal à 1.58 est inférieure à la valeur critique proposée par Pugh, par conséquent le composé SnTe peut classifier en tant que matériau fragile.

La valeur du coefficient de Poisson pour les matériaux qui ont des liaisons covalentes est petite ($\nu = 0.1$), tandis que pour les matériaux ioniques, une valeur typique de 0.25 [61, 62] La valeur calculée de ν pour le composé SnTe est près de 0.25, donc une contribution ionique.

3.3.4 Vitesses de propagation des ondes élastiques et température de Debye :

Les vitesses de propagation des ondes élastiques de ce matériau sont fortement dépendent des directions de propagation des ondes élastiques.

La vitesse moyenne de propagation du son est donnée comme suit [64] :

$$\nu_m = [\frac{1}{3}(\frac{2}{\nu_t^3} + \frac{1}{\nu_l^3})]^{\frac{-1}{3}} \tag{3.15}$$

Où :$\nu_l = \frac{(B+\frac{4G}{3})}{\rho}^{\frac{1}{2}}$ et $\nu_t = (\frac{G}{\rho})^{\frac{1}{2}}$

Ainsi il y a des méthodes standard pour calculer la température (Θ_D) est via la vitesse moyenne de propagation du son (ν_m) [58, 59, 65, 66]

$$\theta_D = \frac{h}{k_B}\left[\frac{3n}{4\pi}\left(\frac{N_A\rho}{M}\right)\right]^{-1/3}\nu_m, \tag{3.16}$$

Où : h : est la constante de Planck
k : est la constante de Boltzmann
N_A :est le nombre Avogadro,
ρ : est la densité,
M : est le poids moléculaire,
n : est le nombre d'atomes de la cellule unitaire.

	ν_l	ν_t	ν_m	$\Theta_D(K)$
Nos calculs	3898.297	2282.011	2530.334	238.31
EXP1[46].	-	-	800	170
EXP2[53]	3171	1220	2869	-
EXP3[67]	3012	1388	2900	-

TABLE 3.7 – vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne ν_l ,ν_t, et ν_m en(m/s) et température de Debye $\Theta_D(k)$ pour le cubique SnTe calculé à 0GPa.

A partir de tableau 3.6 on remarque que la valeur de température de Debye Θ_D n'est pas proche que la valeur typique.

3.3.5 Étude à pression non nulle :

Dans le but d'étudier l'effet de la pression sur les propriétés élastiques de composé SnTe, nous avons étudié en fonction de la pression, l'évolution des constantes élastiques C_{11}, C_{12} et C_{44}, le module de compression B, le facteur d'anisotropie A, ainsi que tous les autres coefficients liés à l'élasticité du matériau isotrope à savoir le module d'Young E, le coefficient de Poisson n et rapport de Pugh $\frac{B}{G}$. Cette étude a été effectuée en utilisant seulement la GGA. Les calculs ont été réalisés pour des pressions allant jusqu'à 15 GPa.

Effet de la pression sur les C_{ij} :

La figure 3.8, présente la variation des trois constantes élastiques indépendantes C_{11}, C_{12} et C_{44} en fonction de la pression pour SnTe. Les valeurs obtenues des différentes constantes élastiques affichent généralement un comportement quasi linéaire.

De façon générale nous remarquerons que C_{11} augmente plus rapidement avec la pression comparée à C_{11}, C_{44}.

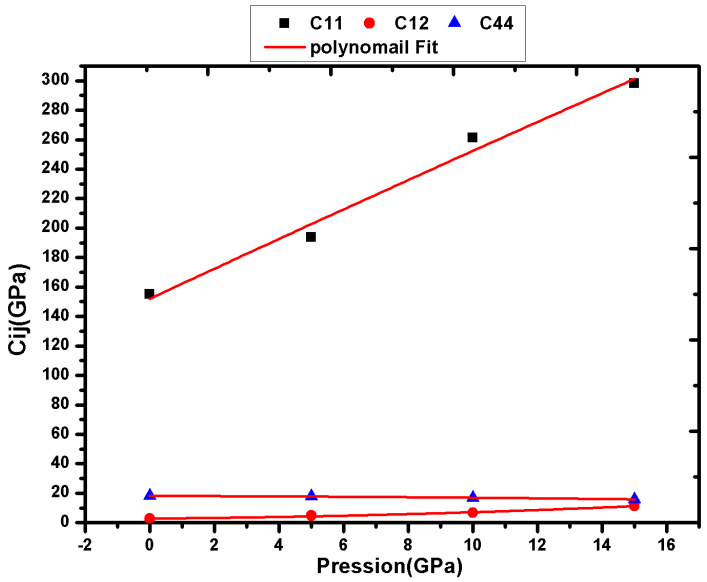


FIGURE 3.8 – Variation des constantes élastiques C_{11}, C_{12} et C_{44} en fonction de pression.

Et les courbes peuvent être écrites par les équations suivantes :
$C_{11} = 152.074 + 10.2171P - 0.01849P^2$.
$C_{12} = 2.8649 + 0.15738P + 0.0271P^2$.
$C_{44} = 18.201 - 0.05169P - 0.00675P^2$.

Critères de stabilité :

Pour un cristal cubique, les trois constants élastiques indépendants devraient satisfaire les critères de stabilité qui sont généralisés pour donner un ensemble de conditions valables sous l'effet de pression, et qui se ramènent aux conditions de BORN à pression nulle. Ces critères généralisés pour le système cubique sont donnés par les expressions suivantes [68] :

$$\frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + P) > 0; \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12} - 2P) > 0; C_{44} - P > 0 \tag{3.17}$$

Où P est la pression hydrostatique appliquée.
On a : $\frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + P) > 0$ puisque $C_{11} > 0$,$C_{12} > 0$ et $p > 0$.

Pour les deux autres critères, nous avons tracé les courbes de la variation de ces derniers en fonction de la pression pour le composé SnTe (figure 3.9). D'après ces courbes, on voit bien que les deux critères derniers de stabilités sont vérifiés.

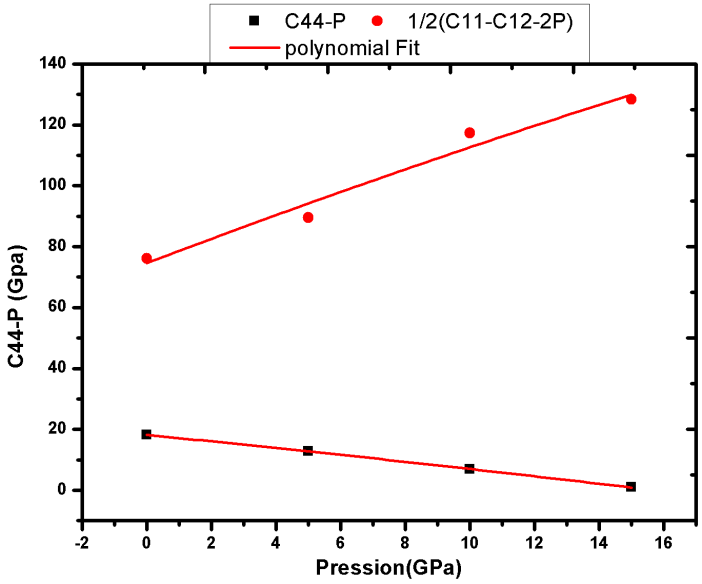


FIGURE 3.9 – Variation des critères de stabilité en fonction de pression.

Effet de la pression sur les propriétés élastiques de polycristallin :

Pour étudier la dépendance en pression des modules d'élasticité isotrope B, G et E pour caractériser le comportement élastique du matériau étudié dans l'état polycristallin, on a calculé les variations des B, G et E en fonction de la pression, ces variations dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé GGA (PBEsol) et cela illustre dans la figure 3.10.

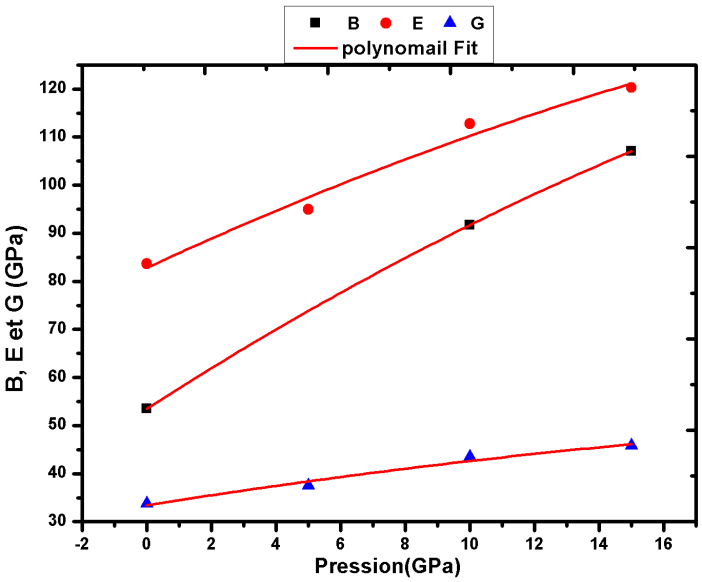


FIGURE 3.10 – Variation des modules d'élasticité isotropes B, G et et E en fonction de la pression pour SnTe.

À partir de la figure 3.10 on peut remarquer que les modules d'élasticité isotropes B, G et E du matériau SnTe croissent avec l'augmentation de la pression et suivent une variation quasi linéaire dans la gamme de pression considérée. Les résultats du fit des courbes des B ;G et E, peuvent être écrire par les équations suivantes :

$B = 53.48 + 4.323P - 0.05P^2$

$E = 82.81 + 3.12P - 0.03P^2$

$G = 33.44 + 1.063P - 0.01P^2$

La figure 3.11 présente la variation du rapport $\frac{B}{G}$ en fonction de la pression pour le composé SnTe , On remarque que le rapport $\frac{B}{G}$ croit avec l'augmentation de la pression et à partir de la pression 2.3 GPa notre matériau change leur phase de matériau fragile a un matériau ductile

Les résultats du fit de la courbe de $\frac{B}{G}$ peut être écrite par l'équation suivante : $\frac{B}{G} = 1.5769 + 0.0501P + 6 * 10^{-5}P^2$.

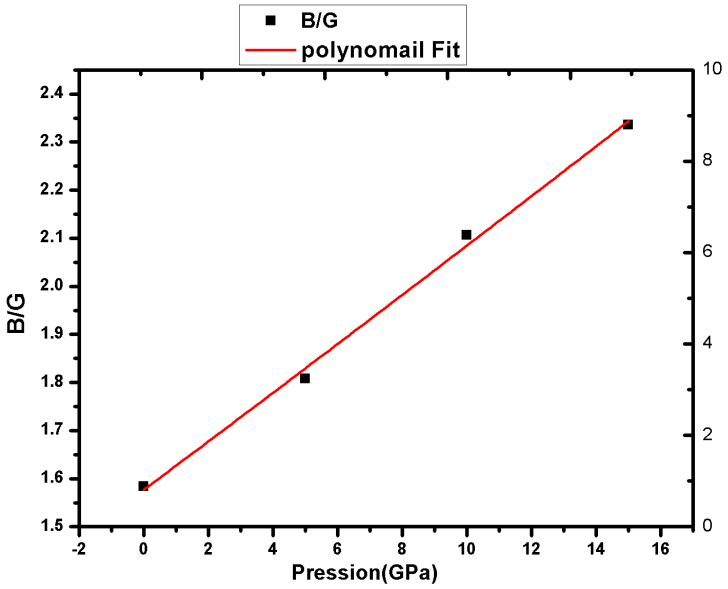


FIGURE 3.11 – Variation du rapport B/G en fonction de la pression pour SnTe.

Les résultats de calculs de l'évolution du facteur d'anisotropie A en fonction de la pression pour le composé SnTesont illustrés dans la figure 3.12. Cette figure montre que le facteur d'anisotropie aaugmenté avec l'augmentation de la pression dans la gamme de la pression considérée (de 0 à 15 GPa).

Sachant que l'équation de la courbe est :

$A = 0.225691 + 0.01251P + 3.14286 * 10^{-4}P^2$

La figure 3.13 montre l'évolution du rapport de Poisson en fonction de la pression allant jusqu'à 15 GPa pour le matériau SnTe nous remarquons que l'augmentation de la pression appliquée affecte le rapport de Poisson, et l'équation de la courbe est écrite sous la forme :

$$\nu = 0.24246 + 0.00286P + 1.77143 * 10^{(} - 4)P^2$$

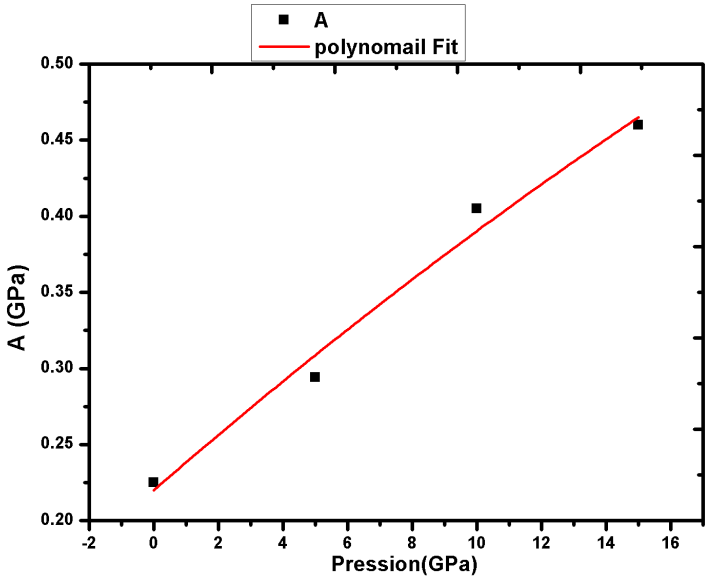


FIGURE 3.12 – Variation du facteur d'anisotropie A en fonction de la pression pour SnTe.

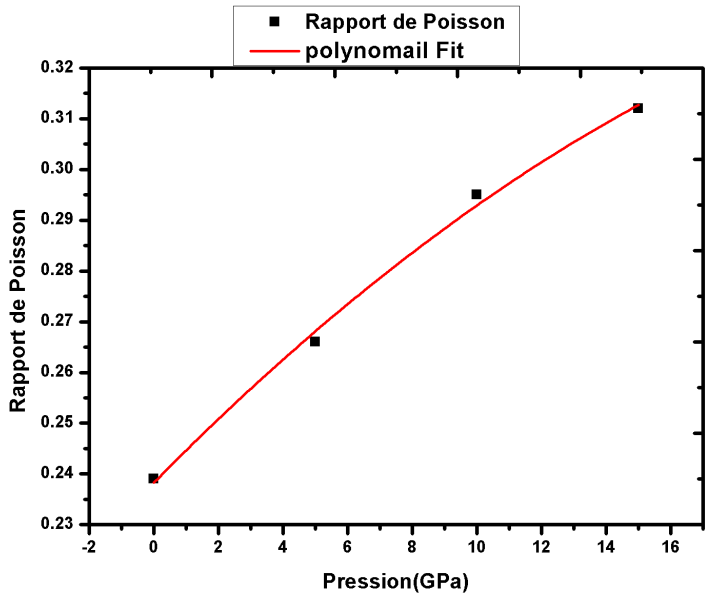


FIGURE 3.13 – Variation du rapport en fonction de la pression pour SnTe.

Effet de la pression sur la température de Debye et les vitesses moyennes longitudinales et transversales :

D'après les courbes qui illustrent à la figure 3.14 on constate que la composante longitudinale ν_l augmente plus que la composante transversale ν_t dans la gamme de pression allant de 0 GPa à 15 GPa.

Autrement que la vitesse moyenne ν_m est augmenté avec la pression mais moins

que ν_L
$etsupérieureà\nu_t$.

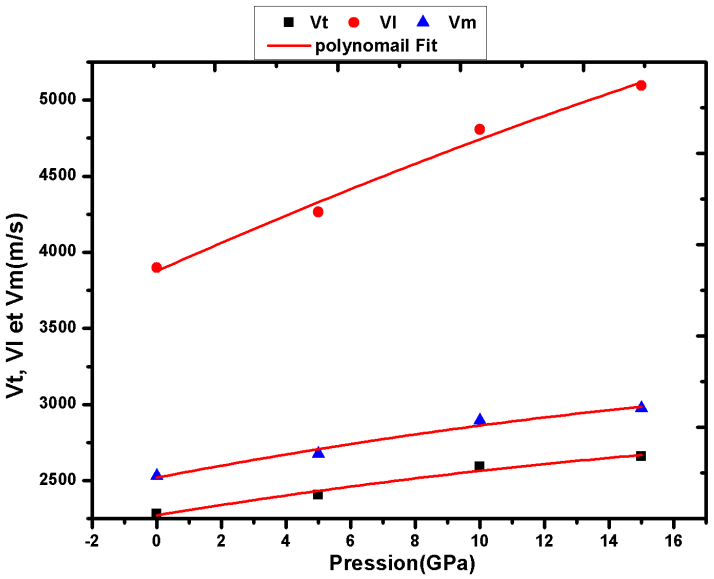


FIGURE 3.14 – Variation ν_l ν_t et $\nu_m$en fonction de la pression pour SnTe.

La figure 3.15 est montre l'accroissement de la température de Debye avec la pression et s'explique par la décroissance du volume des composés étudiés sous l'application de la pression.[15]

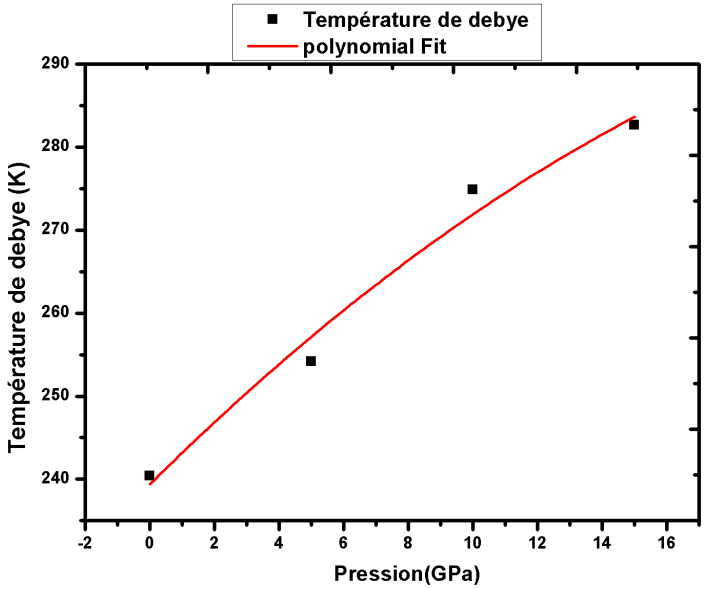


FIGURE 3.15 – Variation du Θ_D en fonction de la pression pour SnTe.

Afin de déterminer les coefficients de pression de premier et de deuxièmes ordres pour Θ_D , ν_l ν_t et ν_m. Les résultats du fit polynomiaux des Θ_D , ν_l ν_t et ν_m peuvent être écrits par les équations suivantes :

$\nu_t = 2272.9119 + 34.75088P - 0.55932^2$

$\nu_l = 3876.57985 + 94.38337P - 0.78421P^2$

$\nu_m = 2519.95155 + 40.54791P - 0.63403P^2$

$\Theta_D = 239.39465 + 3.85203P - 0.06023P^2$

Les résultats obtenus pour le module de compressibilité B par différentes procédures théoriques sont en accord. Sachant qu'il n'existe aucune mesure expérimentale ou calcul théorique sur B' de SnTe pour la comparaison avec nos résultats.

3.4 Propriétés électroniques :

3.4.1 Structure de bandes à pression nulle :

La structure de bandes d'énergie pour le composé SnTe est calculée par l'utilisation de l'approximation GGA, selon les lignes de haute symétrie de l'espace réciproque incluant les points X, Γ, M, X et G, dans la première zone de Brillouin. Le paramètre de maille utilisé pour le composé dans ce calcul est celui calculé à partir du programme d'optimisation géométrique. Les deux états Sn ($5s^25p^2$),Te ($5s^25p^4$) sont traités comme étant des états de valence. La figure 3.16 représente la structure de bandes pour le composé SnTe au zéro absolu (T = 0 K ,0GPa).

le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction est situé au même point Γ, ce qui entraîne une transition de bande d'énergie directe.

La valeur obtenue pour l'énergie du gap est 0.007 eV, la valeur expérimentale pour l'énergie du gap trouvée dans la référence [69] est égale à 0.2 eV. Cette valeur est malheureusement plus grande que celle de nos calculs.

À partir de l'énergie de gap on peut conclure que le materiau SnTe est un semiconducteur [42].

3.4.2 Densité d'états électroniques :

Afin d'illustrer mieux les contributions principales des orbitales dans la structure de bandes électroniques pour le composé SnTe nous avons présenté les densités d'états totaux et partiels (TDOS et PDOS) respectivement de ce composé dans les figures 3.17

La région de la bande de valence BV1 comprise entre -13 et -11eV, présente un pic produit à -12 eV. Cette région provient presque entièrement des états de Sn (5s). avec une contribution considérable des états de Te (5s).

La région de la bande de valence BV2 comprise entre -9.5 et -6.25 eV , présentent un pic produit à -9 eV. Cette région provient presque entièrement des états de Sn (5s).avec des faibles contributions des états de Te (5s) et Te (5P).

La région de la bande de valence BV3 comprise entre -6.22 et 0eV, présente un pic produit à -3 eV. Cette région provient presque entièrement des états de Sn (5P).avec une contribution considérable d' états de Te (5P).

La première bande de conduction est due principalement à des états de Sn (5s), avec des faibles contributions des états de Te (5s) et Te (5P).

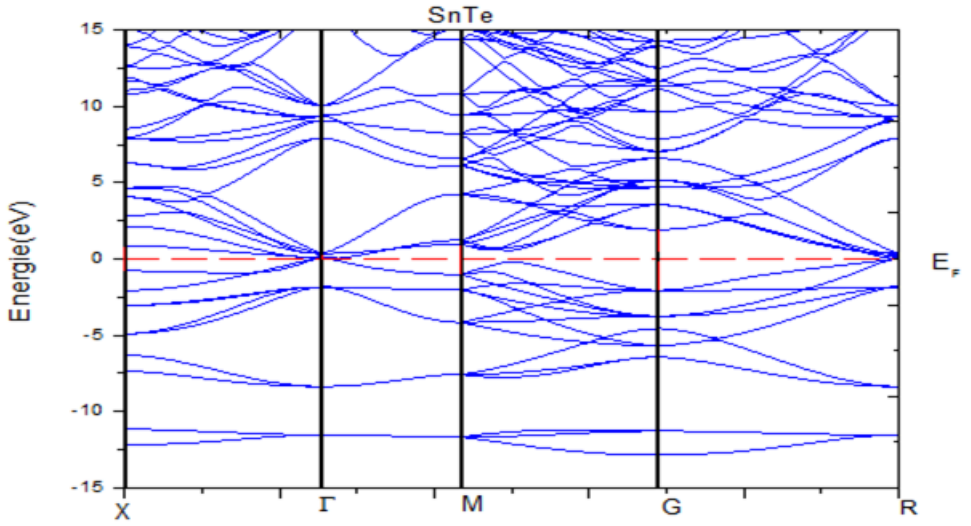


FIGURE 3.16 – Structure de bandes électroniques pour SnTe.

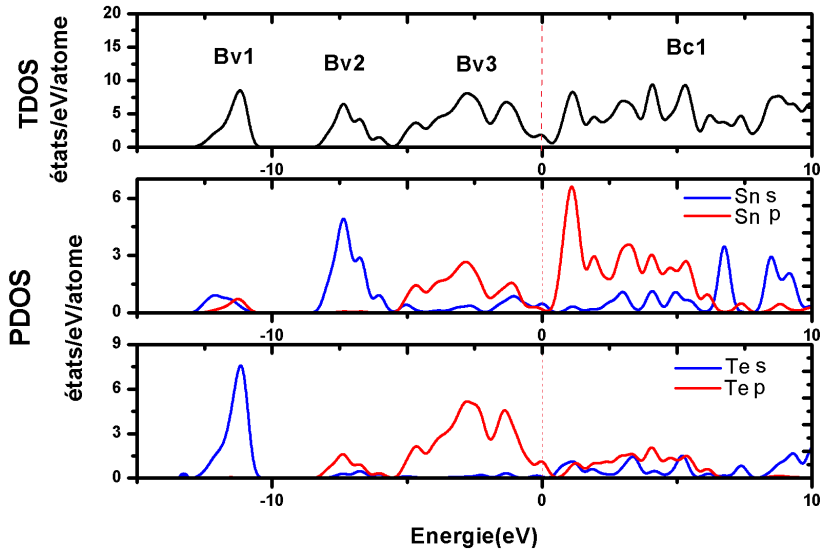


FIGURE 3.17 – Densités d'états électroniques totales(TDOS) et partielles (PDOS) pour SnTe.

3.4.3 Analyse de population de Mulliken :

Afin d'explorer les liaisons chimiques du SnTe nous avons calculé la charge transférée entre les cations et les anions de notre matériau en se basant sur l'analyse de population de Mulliken. Les résultats des calculs charges partielles des orbitales, charge totale pour chaque atome et la charge transférée entre les constituants (Sn et Te), sont rassemblés dans le tableau 3.8. L'atome Sn transfère une charge égale à

0.02 et Te reçoit une charge de 0.02.

L'atome Te a manqué deux électrons pour leur couche externe (la couche de valence) ,par contre chaque atome de Sn possède deux électrons supplémentaires dans sa dernière couche électronique. Ainsi, le matériau considéré possède l'état de valence $Sn^{+2}Te^{-2}$.

	S(e)	P(e)	Totale(e)	Charge(e)
Sn1	2.04	1.95	3.98	0.02
Sn2	2.04	1.95	3.98	0.02
Sn3	2.04	1.95	3.98	0.02
Sn4	2.04	1.95	3.98	0.02
Te1	1.67	4.35	6.02	-0.02
Te2	1.67	4.35	6.02	-0.02
Te3	1.67	4.35	6.02	-0.02
Te4	1.67	4.35	6.02	-0.02

TABLE 3.8 – Charges partielles et totales et charges transférées pour SonTe , issues de l'analyse de population de Mulliken.

3.4.4 Densité de charges électroniques :

Afin de décrire les liaisons atomiques du composé étudié SnTe, nous avons étudié les distributions des charges électroniques entre les deux types d'atomes les constitués utilisant la GGA. Généralement le profil de la distribution de charges se ressemble, indiquant ainsi une similitude de la nature des liaisons chimiques de ce matériau.

On souligne un caractère covalent pour la liaison Sn-Te et ionique pour Sn-Sn et Te-Te. Donc notre composé et mixte des liaisons ionique et covalent.

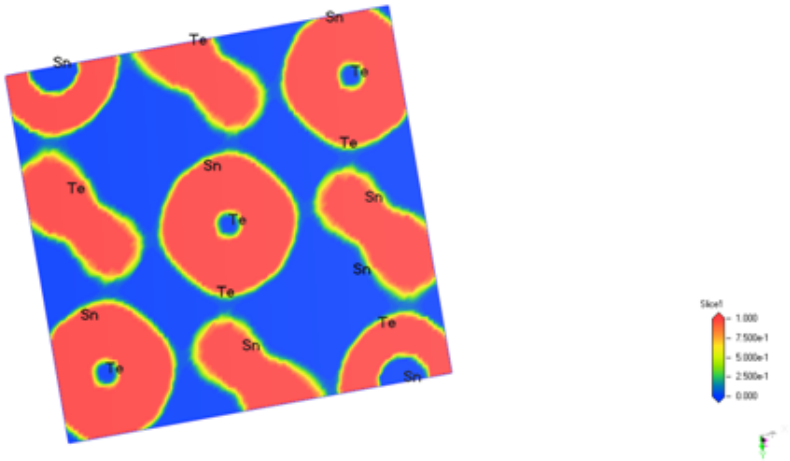


FIGURE 3.18 – Densité de charge électronique pour SnTe.

Conclusion

Dans ce mémoire, nous avons effectué une étude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés SnTe sous l'effet de la pression hydrostatique, variant de 0 à 15 GPa, par le code CASTEP en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique. L'effet d'échange-corrélation a été traité au moyen des approximations GGA (approximation du gradient généralisé) et LDA (approximation de la densité locale). À partir de notre étude, nous tirons les points essentiels suivants : notre etude , nous tirons les points essentiels suivants :

1. Les propriétés structurales

- Le paramètre de la structure cristalline (a) est en bon accord avec les valeurs expérimentales.
- D'après les résultats de calcul des incertitudes relatives, nous avons conclu que l'approximation GGA donne des paramètres structurels proches des données expérimentales.

2. Propriétés élastiques

- À partir des valeurs des constantes élastiques Cij obtenues, nous avons constaté que : $C_{11} > C_{44}$ et $C_{12} < C_{44}$, donc notre matériau caractérise par une anisotropie élastique remarquable.
- Le facteur d'anisotropie A montre que le composé SnTe est dur dans la direction [100].
- Le composé SnTe reste stable entre les pressions 0 et 15 Gpa
- Le rapport de Pugh ($B/G = 1,58 < 1,75$) indiquant une nature fragile pour ce matériau.sachant que ce composé change leur phase de matériau fragile à matériau ductile à pression 2.3 GPa.

3. Propriété électroniques

- La structure de bande calculée pour notre composé montre la présence d'un gap direct avec un caractère semi-conducteur[42].

Résumé :

Dans ce mémoire, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques et électroniques sous l'effet de la pression hydrostatique pour le composé binaire SnTe qui se cristallise dans la structure cubique et appartienne au groupe Fm3m (225) Nous avons utilisé la méthode de calcul ab-initio, qui est celle du pseudopotentiel et ondes planes ($PP - PW$) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémenté dans le code CASTEP, entraitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof GGAPBE-sol. Les géométries d'équilibres de composé étudié ont été optimisées à T = 0K pour des pressions entre 0 et 15 GP a via CASTEP. Pour un bon comportement mécanique des matériaux considérés sous l'effet de la pression , nous avons calculé d'abord leurs constantes élastiques en état monocristallin C_{ijs}, et à partir de ces valeurs numériques obtenues pour les C_{ijs} nous avons estimé, les modules élastiques isotropes et leurs propriétés associées, ainsi le module de compressibilité, le module de cisaillement, le module d'Young, le coefficient de Poisson, les indices d'anisotropie élastique, l'indicateur de Pugh du comportement fragile / ductile, la vitesse d'onde élastique et la température de Debye. Comme nous avons employé les valeurs numériques de C_{ijs} pour vérifier leurs stabilités mécaniques. Nous avons également abordé les propriétés électroniques : la structure de bande, les diagrammes de densité d'états électronique totale et partielle (TDOS et PDOS) ainsi que la distribution de charge électronique.

Abstract :

In this memoir, we studied the structural, elastic and electronic properties under the effect of hydrostatic pressure for the binary compound SnTe which crystallizes in the cubic structure and belongs to the group Fm3m (225) We used the calculation method ab-initio , which is that of the pseudopotential and plane waves ($PP-PW$) in the framework of the density functional theory (DFT) and implemented in the CASTEP code, entraining the energy of exchange and correlation by the approximation of the generalized gradient of Perdew-Burke-Ernzerhof GGAPBEsol. The equilibrium geometries of the studied compound have been optimized at $T = 0K$ for pressures between 0 and 15GP a via CASTEP. For a good mechanical behavior of the materials considered under the effect of the pressure, we first calculated their elastic constants in monocrystalline state Cijs, and from these numerical values obtained for Cijs we estimated, the elastic modules isotropic and their associated properties, thus the compressibility modulus, the shear modulus, the Young's modulus, the Poisson coeffcient, the elastic anisotropy indices, the Pugh indicator of the fragile/ductile behavior, the elastic wave speed and Debye's temperature. As we used the numerical values of Cijs to check their mechanical stabilities. We also approached the electronic properties : the band structure, the diagrams of density of total and partial electronic states (TDOS and PDOS) as well as the distribution of charge electronic.

ملخص:

في هذه المذكرة ، درسنا الخصائص الهيكلية و المرنة و الالكترونية تحت تأثير الضغط الهيدروستاتيكي للمركب الثنائي SnTe والذي يتبلور في التركيب المكعب و ينتمي إلى المجموعة Fmm3m(225)

استخدمنا طريقة الحساب ab-initio ، وهي تلك التوترات الكاذبة و الموجات المستوية (PP_PW) في إطار نظرية وظيفية الكثافة (DFT) و المطبقة في كود CASTEP، مما يدمج طاقة التبادل و الارتباط من خلال تقريب التدرج المعمم ل Perdew-Burke-Emzerhof GGAPBsol . تم تحسين هندسة التوازن للمركب المدروس عند T=0K للضغوط بين 0 و 15 GPa عبر CASTEP.للحصول سلوك ميكانيكي جيد للمواد التي يتم النظر فيها تحت تأثير الضغط ، قمنا أولا بحساب ثوابتها المرنة في حالة Cijs أحادية البلورية ، ومن هذه القيم العددية التي تم الحصول عليها ل Cjrs التي قدرناها ، فان الثوابت المرنة والخصائص المرتبطة بها ، و بالتالي معامل الإنضغاطية، معامل القص ، معامل Young ، معامل poisson ، مؤشر Pughللسلوك الهش / المرن ، سرعة الموجة المرنة ودرجة حرارة ديباي استخدمنا القيم الغددية ل Cijsللتحقق من استقرارها الميكانيكي ، كما اقتربنا من الخصائص الالكترونية : هيكل النطاق ، الرسوم البيانية لكثافة الحالات الالكترونية و الكلية و الجزئية (TDOS و PDOS) وكذلك توزيع الشحنة الكترونية.

Bibliographie

[1] Etienne, S., David, L. : Introduction à la physique des polymères-2e éd. Dunod (2012)

[2] BEDJAOUI, A. : Contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés alx (x=n, p et as) (2011)

[3] Segall, M., Lindan, P.J., Probert, M.a., Pickard, C.J., Hasnip, P.J., Clark, S., Payne, M. : First-principles simulation : ideas, illustrations and the castep code. Journal of physics : condensed matter **14**(11) (2002) 2717

[4] Salah, D. : Etude numérique des propriétés structurales, élastiques et mécaniques des composés binaires iii-v à base de bore (bn, bp, bas et bsb) (2013)

[5] Thomas, L. : Lh thomas, proc. cambridge philos. soc. 23, 542 (1927). In : Proc. Cambridge Philos. Soc. Volume 23. (1927) 542

[6] Fermi, E. : Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome. Rend. Accad. Naz. Lincei **6**(602-607) (1927) 32

[7] Hsia, C.L.e.a. : Une étude des premiers principes de l'adsorption d'un atome Au et d'un dimère sur une surface *theta* -Al2O3 / NiAl (100). PhD thesis

[8] Hladik, J. : Introduction à la mécanique quantique. (2000)

[9] Mathieu, H. : Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques (2004)

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

[11] Hartree, D.R. : The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part ii. some results and discussion. In : Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. Volume 24., Cambridge University Press (1928) 111–132

[12] Fock, V. : Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. Zeitschrift für Physik **61**(1-2) (1930) 126–148

[13] Demuth, J., Ibach, H. : Observation of a methoxy species on ni (111) by high-resolution electron energy-loss spectroscopy. Chemical Physics Letters **60**(3) (1979) 395–399

[14] Dennler, S. : Structure et magnétisme de systemes mixtes 3d/4d et 3d/5d : une étude ab initio des alliages macroscopiques aux nanoparticules. PhD thesis (2004)

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

[16] Kohn, W., Sham, L. : doi : 10.1103/physrev. 140. a1133. Phys. Rev. A **140** (1965) 113

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

[18] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M. : Phys rev lett 77 : 3865. Errata :(1997) Phys Rev Lett **78** (1996) 1396

[19] Perdew, John P et Wang, Y. : Fonction de distribution de paires et sa moyenne constante de couplage pour le gaz d'électrons à polarisation de spin. Physical Review B **46** 12947

[20] Zhang, Y., Yang, W. : Comment on "generalized gradient approximation made simple". Physical Review Letters **80**(4) (1998) 890

[21] 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

[22] Ashcroft, N.W., Mermin, N.D. : Physique des solides. EDP sciences (2012)

[23] Van den Berg, G. : Chapter iv anomalies in dilute metallic solutions of transition elements. In : Progress in low temperature physics. Volume 4. Elsevier (1964) 194–264

[24] Diep, H. : Physique de la matière condensée» édition dunod (2003)

[25] Fatima, S.S. : DOCTORAT ES SCIENCES. PhD thesis, UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS-SÉTIF (2010)

[26] 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

[27] 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

[28] Monkhorst, Hendrik J et Pack, J.D. : Points spéciaux pour les intégrations de la zone brillouin. Revue physique B **13** 5188

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

[30] Escure, C. : Photodissociation du bromure de méthyle. PhD thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier (2010)

[31] : Validité de l'approximation du noyau gelé et de la théorie pseudopotentielle pour les calculs d'énergie cohésive. Physical Review B **21** 2222

[32] Hamann, DR et Schlüter, M.e.C.C. : pseudopotentiels conservateurs de normes. Physical Review Letters **43** 1494

[33] Kane, M., Shalini, K., Summers, C., Varatharajan, R., Nause, J., Vestal, C., Zhang, Z., Ferguson, I. : Magnetic properties of bulk zn 1- x mn x o and zn 1- x co x o single crystals. Journal of Applied Physics **97**(2) (2005) 023906

[34] Perdew, John P et Wang, Y. : Représentation analytique précise et simple de l'énergie de corrélation électron-gaz. Revue physique B **45** 13244

[35] Perdew, John P et Chevary, J.A.e.V.S.H.e.J.K.A.e.P.M.R.e.S.D.J.e.F.C. : Atomes, molécules, solides et surfaces : applications de l'approximation généralisée du gradient pour l'échange et la corrélation. Revue physique B **46** 6671

[36] Kresse, G., Hafner, J. : 14251) ; g. kresse, j. furthmüller. Phys. Rev. B **54** (1996) 11169

[37] Marzari, N., Vanderbilt, D., Payne, M.C. : Ensemble density-functional theory for ab initio molecular dynamics of metals and finite-temperature insulators. Physical review letters **79**(7) (1997) 1337

[38] Feynman, R.P. : Forces in molecules. Physical review **56**(4) (1939) 340

[39] Ngô, C., Régent, A. : Déchets, effluents et pollution-3e éd. : Impact sur l'environnement et la santé. Dunod (2012)

[40] Mathieu, H., Fanet, H. : Physique des semiconducteurs et des composants électroniques-6ème édition : Cours et exercices corrigés. Dunod (2009)

[41] RADJAI, M. : Etude abinitio des propriétés structurales,élastiques et électroniques des composés de zintl ba2p7x (x = cl ;br ;i) (2020)

[42] Rabe, K., Joannopoulos, J. : Ab initio relativistic pseudopotential study of the zero-temperature structural properties of snte and pbte. Physical Review B **32**(4) (1985) 2302

[43] Hohenberg, P., Kohn, W. : Inhomogeneous electron gas. Physical review **136**(3B) (1964) B864

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

[45] Vanderbilt, D. : Pseudopotentiels auto-cohérents mous dans un formalisme généralisé de valeurs propres. Revue physique B **41** 7892

[46] Bauer Pereira, P., Sergueev, I., Gorsse, S., Dadda, J., Müller, E., Hermann, R.ë.l.P. : Dynamique du réseau et structure de gete, snte et pbte. physica status solidi (b) **250** 1300–1307

[47] Kovalenko, M.V., Heiss, W., Shevchenko, E.V., Lee, J.S., Schwinghammer, H., Alivisatos, A.P., Talapin, D.V. : Snte nanocrystals : a new example of narrow-gap semiconductor quantum dots. Journal of the American Chemical Society **129**(37) (2007) 11354–11355

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

[49] 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

[50] 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

[51] 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

[52] Stacey, T.E. : The characterization of reactivity and stabilization mechanisms in intermetallics using mu3-acidity and DFT-calibrated Hückel theory. PhD thesis, The University of Wisconsin-Madison (2013)

[53] Seddon, T., Gupta, S., Saunders, G. : Hole contribution to the elastic constants of snte. Solid State Communications **20**(1) (1976) 69–72

[54] Allgaier, R., Houston, B. : Weak-field magnetoresistance and the valence-band structure of snte. Physical Review B **5**(6) (1972) 2186

[55] Burke Jr, J.R., Allgaier, R., Houston Jr, B., Babiskin, J., Siebenmann, P. : Shubnikov-de haas effect in snte. Physical Review Letters **14**(10) (1965) 360

[56] Wang, J., Yip, S., Phillpot, S., Wolf, D. : Crystal instabilities at finite strain. Physical review letters **71**(25) (1993) 4182

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

[58] : Lehrbuch der kristallphysik (teubner, leipzig, 1928). Il n'y a pas d'enregistrement correspondant pour cette référence

[59] Reuss, A. : Calcul des limites d'écoulement des cristaux mixtes sur la base de la plasticité des monocristaux. Z. Angew. Math. Mech **9** 49–58

[60] Hill, R. : The elastic behaviour of a crystalline aggregate. Proceedings of the Physical Society. Section A **65**(5) (1952) 349

[61] Shein, I., Shein, K., Ivanovskii, A. : Elastic and electronic properties and stability of srtho3, srzro3 and tho2 from first principles. Journal of nuclear materials **361**(1) (2007) 69–77

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

[63] 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

[64] Sun, Z., Li, S., Ahuja, R., Schneider, J.M. : Calculated elastic properties of m2alc (m= ti, v, cr, nb and ta). Solid state communications **129**(9) (2004) 589–592

[65] Laves, F., Witte, H. : Die kristallstruktur des mgni2 und seine beziehungen zu den typen mgcu2 und mgzn2. Metallwirtsch **14**(33) (1935) 645–649

[66] Okamoto, H. : Cr-ti (chromium-titanium). Journal of Phase Equilibria **4**(23) (2002) 382–383

[67] Esaki, L., Stiles, P. : New type of negative resistance in barrier tunneling. Physical Review Letters **16**(24) (1966) 1108

[68] Mehl, M.J., Klein, B.M., Papaconstantopoulos, D.A. : Intermetallic compounds : principle and practice. Principles **1** (1995) 195–210

[69] Tsu, R., Howard, W.E., Esaki, L. : Optical and electrical properties and band structure of gete and snte. Physical Review **172**(3) (1968) 779