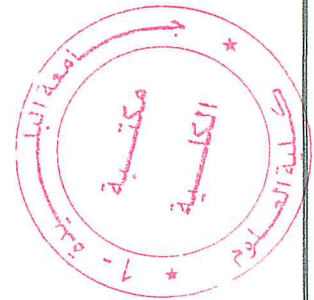


République algérienne démocratique et populaire
 Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
 Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des sciences
 Département de physique

LABORATOIRE DE PHYSIQUE FONDAMENTALE ET APPLIQUEE
 "FUNDAPL"



Mémoire de fin d'étude
 Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique
 Option : physique Appliquée

Thème :

**Etude ab-initio de la structure électronique des matériaux
 binaires ScX (X= S, Se, Te)**

Présenté par :

BEHLOUL MOHAMED

Soutenu le 03 / 07 / 2018 devant le jury composé de :

Président

BENAMAR Mohamed El Amine

Professeur

Université de Blida 1

Encadreur

AIDOUNI Ahmed Amine

M.C.B

Université de Blida 1

Examineur

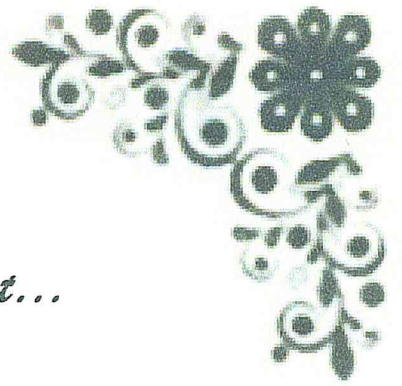
OUELD MOHAMED Mounir

M.A.A

Université de Blida 1

Blida 1 - 2017/2018-

Dédicaces



Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut...

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude,

L'amour, le respect, la reconnaissance...

Je dédie ce travail....

A toute ma famille :

A mes chers parents

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez

Depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.

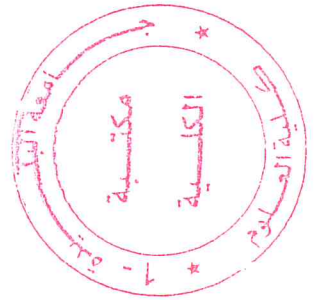
A mes frères et mes sœurs et leurs enfants

Je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès et que Dieu, le tout puissant, vous protégé et vous garde.

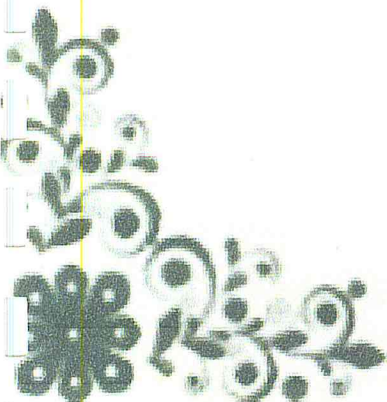
A mes meilleurs amis

En souvenir de notre sincère et profonde amitié et des moments

Agréables que nous avons passés ensemble.



Behloul Mohamed



Remerciement

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux Qui A Fait que Nous Soyons Des Musulmans Et Qui Illuminé Notre Chemin De La Lueur Du Savoir Et De La Science et qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

Je tiens à remercier infiniment mon encadreur Monsieur AIDOUNI Ahmed Amine, maitre de conférence à l'université de Blida 1, pour l'orientation, la confiance, la patience et son aide qu'il m'a accordée au long de notre recherche. Qu'il trouve dans ce travail un hommage vivant à sa haute personnalité.

Je tiens à remercier monsieur le professeur BENAMAR Mohamed El Amine, directeur du Laboratoire de physique fondamentale et appliquée (FUNDAPL) à l'université de Blida 1, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury.

Je remercie Monsieur OUELD MOHAMED Mounir, Maitre assistant à l'université de Blida 1, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à exprimer, d'une façon particulière, ma profonde gratitude à tous les enseignants du Département de Physique pour leurs suivis durant la formation de Master. Leurs compétences scientifiques nous ont été d'un grand apport pour l'aboutissement de notre Master.

Je tiens vivement à remercier mes très chères parentes et toute ma famille de m'avoir supportée durant cette période.

Mes remerciements à mes collègues de travail.

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Je remercie mes très chers amis avec qui j'ai partagé des moments inoubliables.

Dédicaces	i
Remerciement	ii
Table des matières	iii
Liste des figures	v
Liste des tableaux	vii
Liste des abréviations	viii
Résumé	ix
Abstract	x
ملخص	xi
Introduction générale	2
Références Bibliographiques	

Chapitre I : Rappel théorique

Partie I : Les méthodes fonctionnelles de la densité

Introduction.....	6
1. Approches ab-initio	6
1.1 Equation de Schrödinger.....	6
1.2 Approximation de Born-Oppenheimer.....	7
1.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	7
1.3.1 Formulation de Hohenberg et Kohn.....	7
a) Premier théorème de Hohenberg et Kohn (1964).....	8
b) Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn (1965).....	8
1.3.2 Méthode de Kohn-Sham.....	8
1.3.3 Approximation de la densité locale (LDA).....	9
1.3.4 Approximation de gradient généralisé (GGA).....	9

Partie II : Les méthodes de calcul

Introduction.....	11
1. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	11
1.1 La méthode APW.....	11
1.2 Principe de la méthode FP-LAPW.....	14
1.3 Rôles des énergies de linéarisation.....	16
1.4 Développement en orbitales locales.....	16
1.5 Méthode LAPW+LO.....	16

1.6 Méthode APW+lo.....	17
1.7 Concept de la méthode FP-LAPW.....	18
2. Le code WIEN2K.....	18
2.1 Initialisation.....	19
2.2 Calcul SCF.....	19
2.3 Calcul des propriétés.....	20
 Références Bibliographiques	
Chapitre II : Résultats et discussions	
Introduction.....	25
1. Les chalcogénures de Scandium.....	25
2. Les matériaux étudiés.....	26
2.1 Monosulfure de Scandium (ScS).....	26
2.2 Monoséléniure de Scandium (ScSe).....	26
2.3 Monotellurure de Scandium (ScTe).....	27
3. Les principales structures étudiées.....	27
3.1 Chlorure de Sodium NaCl (B1).....	27
3.2 Chlorure de Césium CsCl (B2).....	28
3.3 Sulfure de Zinc ZnS (B3).....	28
3.4 Arsenic de Nickel NiAs (B8).....	29
4. Résultats et discussion.....	31
4.1 Procédure de calcul.....	31
4.2 Propriétés Structurales.....	33
4.2.1 Pour le composé ScS.....	34
4.2.2 Pour le composé ScSe.....	35
4.2.3 Pour le composé ScTe.....	38
4.3 Propriétés électronique.....	41
4.3.1 La Structure de bande.....	42
4.3.2 Densité d'état (DOS).....	46
4.4 Pression de transition.....	50
Conclusion générale	56
 Références Bibliographiques	

Liste des figures

Figure I.1 : Organigramme du cycle auto-cohérent de la fonctionnelle de la densité.....	9
Figure I.2: Répartition des cellules atomiques unitaires en sphères muffin tin (S) de rayon R_{mt} et en une région interstitielle (I) adoptée dans la méthode APW.....	11
Figure I.3: Schéma de code wien2k à la base de DFT.....	20
Figure II.1 : Maille élémentaire de chlorure de sodium NaCl.....	26
Figure II.2 : Maille élémentaire de chlorure de Césium CsCl.....	27
Figure II.3 : Maille élémentaire de : a) zinc blende, b) Wurtzite.....	28
Figure II.4 : Maille élémentaire de arsenic de nickel NiAs.....	28
Figure II.5 : La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le composé ScS dans les structures NaCl (B1), CsCl (B2), ZnS (B3), Wurtzite (B4), NiAs (B8) en utilisant les deux approximations : GGA et LDA.....	33
Figure II.6 : La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le composé ScSe dans les structures NaCl (B1), CsCl (B2), ZnS (B3), Wurtzite (B4), NiAs (B8) en utilisant les deux approximations : GGA et LDA.....	35
Figure II.7 : La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le composé ScTe dans les structures NaCl (B1), CsCl (B2), ZnS (B3), Wurtzite (B4), NiAs (B8) en utilisant les deux approximations : GGA et LDA.....	37
Figure II.8 : Structure cristalline obtenue par la visualisation xcrysden pour : a) ScS, b) ScSe, c) ScTe dans la phase NiAs (B8).....	39
Figure II.9 : La première zone de Brillouin des composés : a) ScS, b) ScSe, c) ScTe dans la phase NiAs (B8)	40
Figure II.10 : La structure de bande de composé ScS dans la structure la plus stable NiAs (B8) utilisant Les deux approximations : « GGA » et « LDA ».....	42
Figure II.11 : La structure de bande de composé ScSe dans la structure la plus stable NiAs (B8) utilisant Les deux approximations : « GGA » et « LDA ».....	43
Figure II.12 : La structure de bande de composé ScTe dans la structure la plus stable NiAs (B8) utilisant Les deux approximations : « GGA » et « LDA ».....	44
Figure II.13 : La densité d'état (totale et partielle) de composé ScS dans la structure la plus stable NiAs (B8) utilisant Les deux approximations : « GGA » et « LDA ».....	46

Figure II.14 : La densité d'état (totale et partielle) de composé ScSe dans la structure la plus stable NiAs (B8) utilisant Les deux approximations : « GGA » et « LDA ».....	47
Figure II.15 : La densité d'état (totale et partielle) de composé ScTe dans la structure la plus stable NiAs (B8) utilisant Les deux approximations : « GGA » et « LDA ».....	48
Figure II.16 : la variation de l'enthalpie (l'énergie libre de Gibbs) en fonction de la pression pour ScS dans les deux approximations « GGA » et « LDA ».	51
Figure II.17 : la variation de l'enthalpie (l'énergie libre de Gibbs) en fonction de la pression pour ScSe dans les deux approximations « GGA » et « LDA ».	52
Figure II.18 : la variation de l'enthalpie (l'énergie libre de Gibbs) en fonction de la pression pour ScTe dans les deux approximations « GGA » et « LDA ».....	53

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Quelques paramètres structuraux des composés NaCl (B1), CsCl (B2), ZnS (B3), ZnS (Wurtzite, B4), NiAs (B8).....	29
Tableau II.2 : Paramètres utilisés dans les calculs.....	31
Tableau II.3 : Les paramètres structuraux du ScS dans les différentes phases étudiées (Volume V_0 , paramètre du réseau a , le bulk module B_0 et sa dérivée B'_0) comparées avec les valeurs expérimentales et théoriques existantes dans la littérature.....	34
Tableau II.4 : Les paramètres structuraux du ScSe dans les différentes phases étudiées (Volume V_0 , paramètre du réseau a , le bulk module B_0 et sa dérivée B'_0) comparées avec les valeurs expérimentales et théoriques existantes dans la littérature.....	36
Tableau II.5 : Les paramètres structuraux du ScTe dans les différentes phases étudiées (Volume V_0 , paramètre du réseau a , le bulk module B_0 et sa dérivée B'_0) comparées avec les valeurs expérimentales et théoriques existantes dans la littérature.....	38

Liste des abréviations

DFT: La théorie fonctionnelle de la densité

GGA: Approximation de gradient généralisé

LDA: Approximation de la densité locale

FP-LAPW: la méthode des ondes planes augmentées linéarisés a potontiel complet

Wien2k: un programme informatique écrit en Fortran permettant d'effectuer des calculs quantiques sur les solides périodiques.

DOS: densité d'état électronique

MT: les sphères Muffin - tin

Résumé

Dans le cadre de notre travail nous avons étudié les différentes propriétés structurales et électroniques des matériaux binaires de groupe $III_b - VI_a$ ScX (X=S, Se, Te) ainsi que la pression de transition, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisés FP-LAPW qui est basée sur la théorie fonctionnelle de la densité DFT implémentée dans le code Wien2k pour les deux approximations GGA et LDA.

D'après les résultats des propriétés électroniques (la structure de bande, les densités d'état électronique totale et partielle DOS), nous constatons que les matériaux étudiés sont de caractères métallique.

Les deux phases hexagonales Wurtzite et NiAs peuvent être l'état fondamental des ScX en raison de la faible différence d'énergie entre ces deux structures à basse pression.

Mots clé : ScX, FP-LAPW, DFT, Wien2k, GGA, LDA, Structure de bande, DOS, Wurtzite

Abstract

In the framework of our work we studied the different structural and electronic properties of binary materials, group $III_b - VI_a$ ScX (X=S, Se, Te) as well as the transition pressure. Using Full-Potential Linearized Augmented Wave Plane FP-LAPW which is based on the Density Functional Theory DFT implemented in the Code Wien2k for both approximations GGA and LDA.

According to the results of the electronic properties (the band structure, the complete and partial electronic state density) we find that the materials studied are of metallic characters.

The two hexagonal Wurtzite and NiAs phases can be the ground state of the ScX because of the small difference in energy between these two structures at low pressure.

Keywords: ScX, FP-LAPW, DFT, Wien2k, GGA, LDA, Structure de bande, DOS, Wurtzite

المخلص

في سياق عملنا قمنا بدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية المختلفة للمواد الثنائية لمجموعة $III_b - VI_a$ ScX (X=S, Se, Te) بالإضافة إلى الضغط الانتقالي. باستخدام طريقة الموجة المستوية الموسعة الخطية FP LAPW والتي تعتمد على النظرية الوظيفية للكثافة DFT المرفقة في برنامج Wien2k لكل من تقريب LDA و GGA وفقا للنتائج التي تحصلنا عليها من دراسة الخواص الإلكترونية (بنية النطاق الإلكتروني, كثافات الحالات الإلكترونية الكاملة والجزئية DOS) نجد أن المواد المدروسة هي ذات خصائص معدنية. يمكن أن يكون الهيكلين السداسيين Wurtzite و NiAs هي الحالة الأكثر استقرارا لدى مركبات ScX، نظرا لانخفاض فرق الطاقة بين هذين الهيكلين، عند الضغط المنخفض.

الكلمات المفتاحية : ScX ,FP-LAPW ,DFT ,Wien2k ,GGA ,LDA , Structure de bande , Wurtzite

Introduction générale

Introduction générale

La science des matériaux étudie la relation entre les propriétés, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent (métaux, polymères, semi-conducteurs, céramiques, composites, etc.). Elle est au cœur de plusieurs domaines techniques : en électronique, automobile, aéronautique, énergies renouvelables, nanosciences, nanotechnologies, . . . La connaissance et la maîtrise des phénomènes microscopiques tels que la diffusion, l'arrangement des atomes, la recristallisation, l'apparition de phases, etc., donnent la possibilité d'élaborer des matériaux aux propriétés et aux performances voulues. [1]

Au cours de la dernière décennie, les premières méthodes fondées sur des Principes (méthodes *ab initio*) qui utilisent uniquement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour résoudre l'équation de Schrödinger sont devenues les plus puissantes pour étudier un nombre important de propriétés physiques et chimiques Solides. Inutile de mentionner qu'ils sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et qu'ils peuvent parfois remplacer des expériences très coûteuses voire impossibles en laboratoire [2]. Ces nouvelles techniques de calcul sont en général structurées sur des théories du premier principe (*ab-initio*), qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés des systèmes les plus complexes.

En effet, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3] implémentée dans le code WIEN2k [4]. Elle est considérée parmi les méthodes les plus précises et la plus employée dans ce genre d'investigation. Elle a fait ses preuves en donnant des résultats fiables et les plus proches des mesures expérimentales. Pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons employé deux approximations : l'approximation de la densité locale (LDA) [5] et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [6].

Ce travail a pour but de contribuer à la détermination des propriétés structurales et électroniques des composés binaires à base de scandium (Sc) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). En particulier, nous avons étudié les sulfures, sélénure et le tellure de Scandium ScX (X= S, Se, Te)

En général, les chalcogénures de terres rares binaires adoptent une large gamme de types de structures et présentent diverses propriétés physiques, ayant des applications potentielles comme matériaux semi-conducteurs, luminescents, magnéto-optiques et fenêtres infrarouges.

L'objet de notre travail est l'étude des propriétés structurales, électroniques des matériaux suivants : Sulfure de scandium, sélénure de scandium, tellure de scandium en utilisant la méthode FP-LAPW.

Ce manuscrit sera subdivisé en deux grands chapitres:

Le premier chapitre comprend deux parties, la première partie est consacré à un rappel sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) apportées à l'énergie d'échange-corrélation.

La deuxième partie, une présentation de la méthode de calcul utilisée FP-LAPW (full potential-linearized augmented plane Wave) basée sur la DFT.

Dans le deuxième chapitre, nous discuterons l'ensemble des résultats obtenus par la méthode FP-LAPW, nous présenterons les différentes propriétés structurales et électroniques de nos composés, ainsi que l'effet de la pression sur les propriétés structurales des matériaux étudiés.

Finalement notre manuscrit sera achevé par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Références de l'introduction générale :

- [1] Khedidja Younsi. Etude expérimentale et théorique des propriétés structurales et magnétiques des nanomatériaux Pr (Co, Fe) 3. Autre. Université Paris-Est, 2011.
- [2] A. Maachou , H. Aboura , B. Amrani , R. Khenata , S. Bin Omran , Dinesh Varshney, Structural stabilities, elastic and thermodynamic properties of Scandium Chalcogenides via first-principles calculations, Computational Materials Science 50 (2011) 3123.
- [3] P. Hohenberg, and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," Phys. Rev. B136:864, 1964.
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 2001.
- [5] Fran_ cois Bottin, et Gilles Z_erah, Parall_ elisation d'un code de calcul de structure électronique. 26 janvier 2007.
- [6] J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).

Chapitre I :

Rappel théorique

Partie I : Les méthodes fonctionnelles de la densité

Introduction

La théorie fonctionnelle de la densité est une méthode de résolution des problèmes électroniques multi corps basée sur le fait que la distribution de la densité électronique est suffisante pour définir exactement l'état fondamental d'un Système atomique.

1. Approches ab-initio

Les calculs ab-initio cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables. Le point de départ de tous les développements de ces méthodes est l'équation de Schrödinger [1].

1.1 Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation de base pour les théoriciens physico-chimiste. Elle permet de trouver l'énergie totale, les fonctions d'onde associées et toutes les propriétés observables d'un système quantique donné (atome, molécule, ensembles de molécules, macromolécules ou solides), et cela en résolvant l'équation de Schrödinger [2]:

$$H\psi = E\psi \dots \dots (I.1)$$

ψ représente la fonction d'onde de toutes les coordonnées de tous les noyaux et les électrons contenus dans le système, E est l'énergie totale du système et H est l'opérateur Hamiltonien du système à plusieurs corps qui s'écrit comme suit :

$$H = T_e + V_{ee}(r) + V_{en}(r, R) + T_n + V_{nn}(R) \dots \dots (I.2)$$

Avec :

T_e : l'énergie cinétique des électrons

$V_{ee}(r)$: l'interaction électrons-électrons.

$V_{en}(r, R)$: l'interaction électrons-noyaux.

T_n : l'énergie cinétique des noyaux.

$V_{nn}(R)$: l'interaction noyaux-noyaux.

Ce Hamiltonien est trop compliqué ce qui fait que la résolution analytique de l'équation de Schrödinger est presque irréalisable (sauf dans des cas simples) car il s'agit d'un Système multiéléments à plusieurs corps.

Donc, l'objectif ultime de la plupart des approches de la physique quantique est de simplifier et approximer la résolution analytique de l'équation de Schrödinger.

1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation proposée par Born et Oppenheimer [3], visant à simplifier l'équation de Schrödinger, consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux atomiques s'appuyant sur la différence importante entre la masse de l'électron et celle du noyau. Avec cette approximation, si l'on considère que les noyaux sont fixes, le terme énergie cinétique des noyaux peut être négligé ($T_n = 0$), On définit alors l'Hamiltonien électronique par :

$$H_e = T_e + V_{en} + V_{ee} \dots \dots \dots (1.3)$$

La résolution de cette équation reste toujours difficile. Donc il a fallu trouver d'autres approximations (et/ou théorie) pour simplifier ce problème.

1.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (sous-entendu électronique) DFT (de l'anglais : Density Functional Theory) trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas [6,7] et Enrico Fermi [8,9] à la fin des années 1920.

L'objectif principal de la théorie de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique (utilisée dans la théorie de Hartree-Fock) [4,5] par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Il s'agit d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement (parce qu'elle dépend seulement de 3 variables, par opposition à la fonction d'onde multiélectronique qui dépend de $3N$ variables) et conceptuellement (la densité électronique a un sens physique et ce n'est pas le cas pour la fonction d'onde qui est une grandeur mathématique et qui n'a pas un sens physique).

La DFT a été, à l'origine, principalement développé dans le cadre de la théorie quantique non relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps). La théorie fut, par la suite, étendue au domaine relativiste (équation de Dirac [10]).

1.3.1 Formulation de Hohenberg et Kohn

L'idée consiste à exprimer l'énergie du système en fonction de sa densité électronique. En fait, l'idée est ancienne, elle date principalement des travaux de Thomas [11] et Fermi [12] et n'a été prouvée que par la démonstration des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [13]. Ces théorèmes révèlent qu'il est possible de décrire l'état fondamental d'un solide à partir de sa densité électronique.

a) Premier théorème de Hohenberg et Kohn (1964) :

« Toute propriété physique d'un système à N électrons soumis à l'effet d'un potentiel extérieur V_{ext} statique peut s'écrire, dans son état fondamental, comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$ ». [13]

$$E = E[\rho(r)] \dots \dots \dots (I.4)$$

b) Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn (1965) :

« L'énergie atteint son minimum pour la densité réelle. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel » [14]

Ce théorème découle du fait que, pour une densité d'essai $\rho(\vec{r})$, telle que $\rho(\vec{r}) \geq 0$ et pour un nombre d'électrons N fixé ; $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$, l'énergie

est minimale pour la fonction d'onde exacte et donc, la relation suivante est vérifiée :

$$E_0 \leq E[\rho(\vec{r})] \dots \dots \dots (I.5)$$

1.3.2 Méthode de Kohn-Sham :

Kohn et Sham [15] ont pensé qu'il était nécessaire d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme d'énergie cinétique de l'énergie totale d'un système de N électrons interagissant. Pour ce faire, ils ont introduit la notion de système fictif d'électrons sans interaction mais possèdent la même densité que le système réel. Donc, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N électrons non interagissant comme une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$. Cette correspondance entre systèmes d'électrons en interaction et sans interaction a, en réalité, de nombreuses conséquences, parmi ces conséquences : l'énergie cinétique (T_{el}) et l'énergie potentielle (V_{el-el}) des N électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommer classique et non-classique.

L'énergie cinétique classique (T_{el}^{ind}) provient du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique (V_{el-el}^{cla}) n'est autre que l'énergie de Hartree. Le reste - énergies cinétique et potentielle non-classiques - a été regroupé dans une quantité appelée énergie d'échange-corrélation, E_{xc} [16,17] (elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte). Son expression représente la principale difficulté de la méthode, et de nombreuses solutions ont été proposées.

1.3.3 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et de corrélation est l'approximation de Densité Local (LDA, Local Density Approximation, ou LSDA, Local Spin-Density Approximation). Cette approximation fait l'hypothèse de la densité électronique fluctue assez

lentement. Elle remplace donc le potentiel d'échange-corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz homogène d'électrons. Le gaz d'électrons est pris avec la même densité que la densité au point calculé permettant d'en donner une expression exacte. Ceci a été fait au début des années 80 [18] et l'énergie d'échange-corrélation est donnée par la relation suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \dots\dots(1.6)$$

Où ε_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation par électron.

1.3.4 Approximation de gradient généralisé (GGA)

La manière la plus normale d'améliorer LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité, en introduisant dans l'énergie d'échange-corrélation des termes dépendants du gradient de la densité.

Les fonctionnels non locaux, où dépend le gradient de la densité $\frac{d\rho(r)}{dr}$ fournissent une augmentation considérable de l'exactitude des énergies et des structures prévues. Les fonctionnels non locaux disponibles sont : PW91 (Perdew-Wang Generalized- Gradient approximation) [19], PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof Functional) [20] et RPBE (Revised Perdew-Burke-Ernzerhof functional) [21].

L'énergie d'échange-corrélation par particule E_{xc} en (GGA) est une fonctionnelle des densités de charge locales et de leurs gradients s'écrivent de la manière suivante :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} \dots\dots(1.7)$$

Où ε_{xc}^{GGA} est la densité d'énergie d'échange-corrélation.

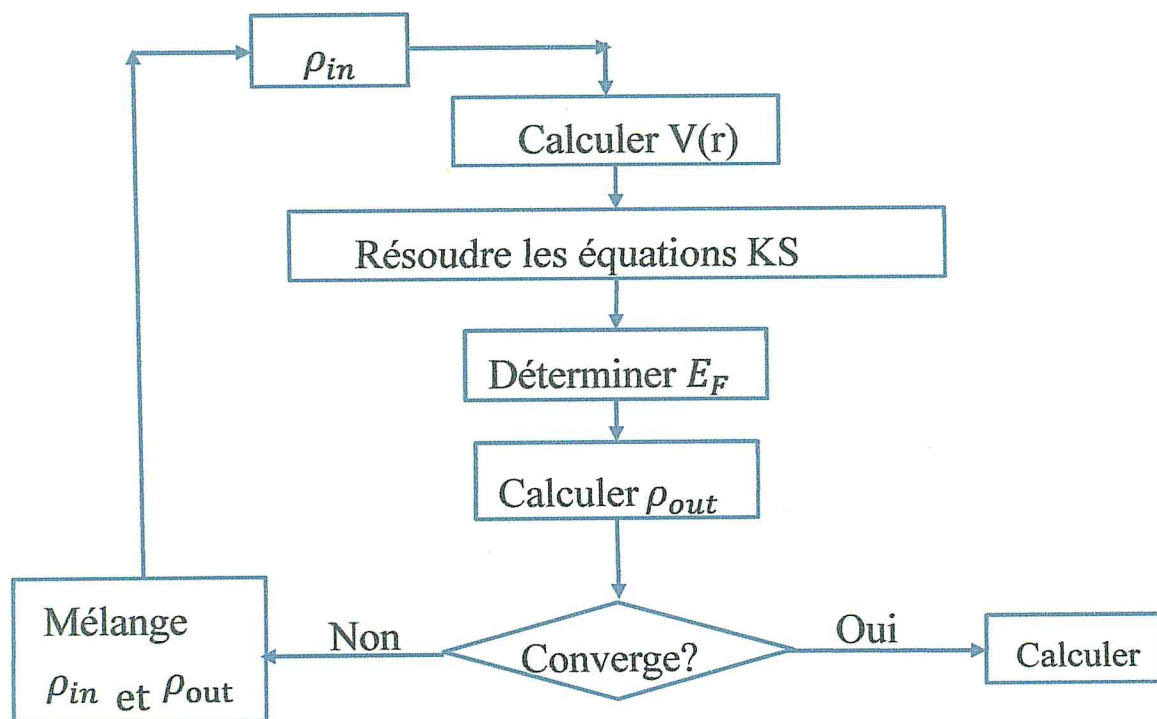


Figure I.1 : Organigramme du cycle auto-cohérent de la fonctionnelle de la densité

L'ensemble des calculs présentés dans le manuscrit ont été réalisés en utilisant le code de calcul ab-initio et la méthode FP-LAPW

Partie II : Les méthodes de calcul

Introduction :

Les recherches théoriques et expérimentales dans le domaine des sciences des matériaux ont connu un grand progrès, grâce à l'apport précieux de la physique numérique, qui a permis la découverte de techniques de calculs performantes.

Le code que nous avons utilisé pour obtenir les résultats présentés dans cette mémoire est le code Wien2k [22] qui utilise la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées plus Orbitales Locales à Potentiel Total (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave + Local Orbitals, FP-L/APW+lo), dédiée aux cristaux infinis et périodiques.

Nous présentons d'abord la méthode des ondes planes augmentées (APW), puis ses successives améliorations: la méthode des ondes planes linéarisées (LAPW) et celle des ondes planes Augmentées locales (APW+lo).

1. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), basée sur la méthode LAPW développée par Andersen [23], elle est fondamentalement une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW), élaborée par Slater [24,25]. Elle reste la méthode la plus précise actuellement pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère «muffin-tin » MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{array} \right. \dots \dots \dots \text{(II. 1)}$$

1.1 La méthode APW :

À la recherche d'une base qui emploie des fonctions autres que les ondes planes, Slater a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale.

Cela fait introduire l'approximation de Muffin tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation le système se divise en deux régions, illustré sur la figure (1).

- ❖ La première région décrit les sphères centrées sur les sites atomiques dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées.
- ❖ La seconde décrit la région interstitielle restante avec l'expansion de base d'ondes planes.

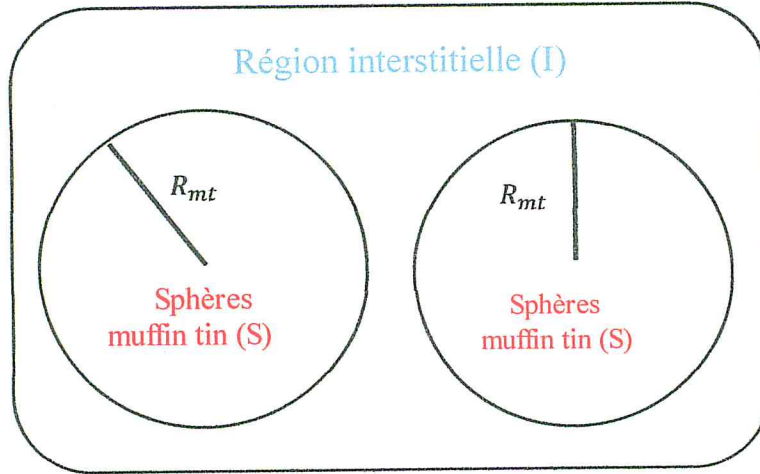


Figure I.2: Répartition des cellules atomiques unitaires en sphères muffin tin (S) De rayon R_{mt} et en une région interstitielle (I) adoptée dans la méthode APW.

La fonction d'onde est de la forme suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G} + \vec{K}) \cdot r} & r > R_{mt} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_{mt} \end{cases} \dots \dots \dots \text{(II. 2)}$$

D'où :

Ω : Le volume de la cellule élémentaire.

$C_{\vec{G}}$: Coefficients de développement en ondes planes.

A_{lm} : Les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

$U_l(r)$: La fonction radiale.

R_{mt} : Le rayon de la sphère S « Muffin-tin ».

\vec{G} : Le vecteur du réseau réciproque.

\vec{K} : Le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin (ZIB).

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \dots \dots \dots \text{(II. 3)}$$

Où :

$V(r)$: représente le potentiel muffin-tin.

E_l : représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (II.3) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [26] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \dots \dots \dots \text{(II. 4)}$$

Où :

U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II. 4) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_1 est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées (CFC), et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie Du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère muffin-tin, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces Coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R_{mt})} \sum_G C_G J_l(|K + g|R_{mt}) Y_{lm}^*(K + G) \dots \dots \dots \text{(II. 5)}$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_1 sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_1 . En conséquence, l'énergie E_1 doit être égale à celle de la bande d'indice G. Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_{mt})$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.5). En effet, suivant la valeur du paramètre E_1 , la valeur de $U_{mt}(R_{mt})$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [28] et par Andersen [26]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(R_{mt})$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

Une onde plane dont la période la plus courte est $2\pi/K_{max}$ à $2/(2\pi/K_{max}) = K_{max}/\pi$ nœuds par unité de longueur. Les coupures pour les ondes planes (K_{max}) et pour les fonctions angulaires (l_{max}) sont de « qualité » comparable si le nombre de nœuds par unité de longueur est identique. Ce choix induit la condition suivante :

$$R_{mt}K_{max} = l_{max} \dots \dots \dots (II.6)$$

La pertinence de l'utilisation d'une base APW ou LAPW est jugée par le produit ($R_{mt}^{min} K_{max}$) entre le plus petit rayon muffin tin et le K_{max} .

1.2 Principe de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(R_{mt}) Y_l(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}(r) Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (II.2) et la fonction $\dot{U}(r) Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \dots \dots \dots (II.7)$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K).r} & r > R_{mt} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{mt} \end{cases} \dots \dots \dots (II.8)$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW.

A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \dots \dots \dots (II.9)$$

Où : $O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère de MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FPLAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque ceci n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW.

En générale, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubler [28] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N = 2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [29] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

1.3 Rôles des énergies de linéarisation :

Les fonctions $U_l(r)Y_{lm}$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}$ sont orthogonales à n'importe quel état de coeur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de coeur avec le même l , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de coeur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande, si la bande a le même l .

1.4 Développement en orbitales locales :

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [26]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [30,31] et les métaux de transition [29,32]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

1.5 Méthode LAPW+LO :

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [29] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions:

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{mt} \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R_{mt} \end{cases} \dots \dots (II. 10)$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

1.6 Méthode APW+lo :

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [32] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie U_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivantes :

- Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\cdot r} & r > R_{mt} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_{mt} \end{cases} \dots \dots \dots \text{(II. 11)}$$

- Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{mt} \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_{mt} \end{cases} \dots \dots \dots \text{(II. 12)}$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l .

En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [33].

1.7 Concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [34] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions Interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et elle est Développée sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_{mt} \\ \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(r) & r < R_{mt} \end{cases} \dots \dots (II.13)$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_{mt} \\ \sum_{\ell m} \rho_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(r) & r < R_{mt} \end{cases} \dots \dots (II.14)$$

2. Le code WIEN2K :

Le programme utilisé dans ce travail est le programme WIEN2K [22] développé par Blaha et ses collaborateurs depuis 1990 à l'institut de Chimie des matériaux de Vienne, basé sur la méthode FP-LAPW. On donne dans ce qui suit un bref aperçu sur la structure du programme. Ce programme est composé de plusieurs sous programmes indépendants, chacun d'eux effectue une étape bien précise des calculs. En commençant par la spécification du système à étudier (composition, structure cristalline, symétrie, etc....) passant par le calcul auto-cohérent (SCF calculations), et procédant aux calculs des caractéristique électroniques et optiques du système en question (densité d'états, structure de bande etc.....).

La première étape consiste donc à exécuter un nombre de programmes afin de préparer les données nécessaires aux calculs auto-cohérents à savoir:

2.1 initialisation :

Pour déterminer les propriétés d'un matériau donné, il faut générer les données de départ qui se trouvent dans le fichier (ScS.struct). Ce dernier contient le paramètre du réseau, la structure cristalline, les rayons Muffin-Tin, les opérations de symétrie...etc.

Cette étape est faite pour la préparation du cycle SCF.

Ces éléments sont générés par une série de petits programmes:

- **NN:** donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon de la Sphère Muffin-Tin.
- **LSTART:** génère les densités atomiques et détermine comment les différentes Orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande (c'est à dire états de Cœur et états de valence, avec ou sans orbitales locales ...).
- **SYMMETRY:** génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le Groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les Harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- **KGEN:** génère une maille k dans la zone de Brillouin.
- **DSTART:** génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des Densités atomiques générées dans LSTART.

2.2 Calcul SCF:

Le cycle SCF comprend les étapes suivantes :

- **LAPW0:** génère le potentiel à partir de la densité.
- **LAPW1:** calcule les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres).
- **LAPW2:** calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.
- **LCORE:** calcule les états de cœur et les densités.
- **MIXER:** mélange les densités de valence et du cœur pour produire la nouvelle Densité.

2.3 Calcul des propriétés:

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes:

- **OPTIMISE:** détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le Paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.
- **TETRA:** calcule la densité d'état totale et partielle.
- **SPAGHETTI :** calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées Par LAPW1.

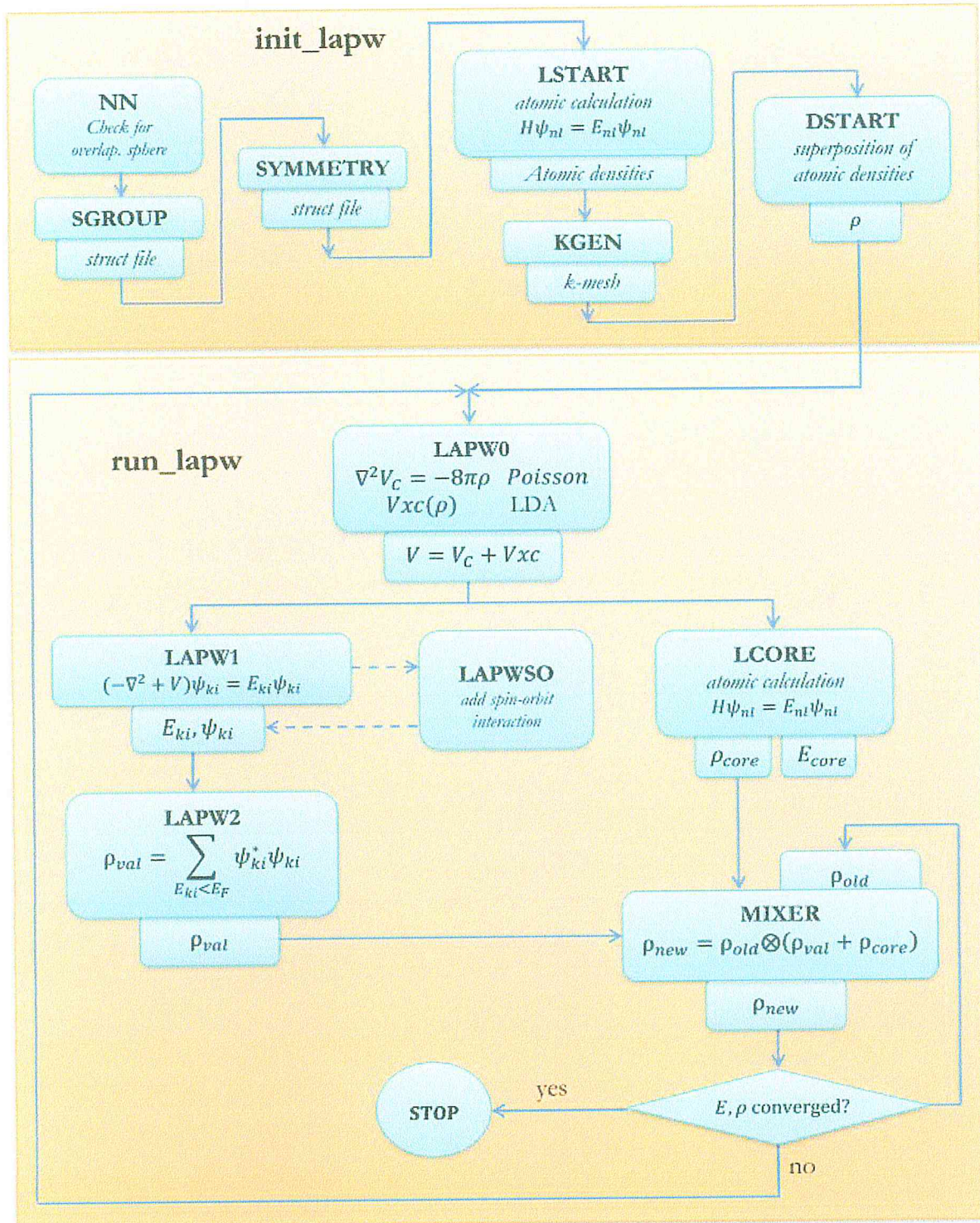


Figure I.3 : Schéma de code wien2k a la base de DFT

Références de Chapitre I

- [1] Saad Saoud Fatima, « Contribution à l'étude de l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés physiques de ZnO : calculs ab-initio », Université Ferhat Abbas-Sétif, Page 6, (2010).
- [2] E. Schrödinger, *Ann. Physik* **84**, 361 (1926).
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, **84** (1927) 457.
- [4] D.R. Hartree. The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field: parts i, ii, iii. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **24**:89, 111, 426, 1928.
- [5] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126(1930); **62**, 795 (1930).
- [6] F. Fischer, M. Keller, T. Gerhard, T. Behr, T. Litz, H. J. Lugauer, M. Keim, G. Reuscher, T. Baron, A. Waag and G. Landwehr // *J. App. Phys. Lett.* **84**: 1650, 1998.
- [7] L.H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.*, **23** :542, 1927.
- [8] K. Wilmers, T. Wethkamp, N. Esser, C. Cobet, W. Richter, V. Wagner, A. Waag, H. Lugauer, F. Fischer, T. Gerhard, M. Keim, and M. Cardona, *Phys. Status Solidi B* **215**: 5, 1999.
- [9] E. Fermi. Un methodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, **6** :602, 1927.
- [10] P.A.M. Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas-fermi atom. *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.*, **26** :376, 1930.
- [11] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Roy. Soc.* **23**, (1927) 542.
- [12] E. Fermi. *Z. Phys.* **48** , (1928) 73.
- [13] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, (1964) 864.
- [14] W. Khon, *Review of Modern Physics*, Vol 71 N°5, The Nobel foundation 1253 (1998).
- [15] W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **137**, 1697 (1965).
- [16] J. Harris et R. O. Jones, *J. Phys. F* **4**, 1170 (1974).
- [17] O. Gunnarson et B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976).
- [18] D. M. Ceperley, B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method", *Phys Rev. Lett.*, **45**, 566-569 (1980).
- [19] J. P. Perdew, Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", *Phys. Rev. B* **45**, 13244-13249 (1992).

- [20] J. P. Perdew, A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems", *Phys. Rev. B* 23, 5048-5079 (1981).
- [21] B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Norskov, "Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals", *Phys. Rev. B* 59, 7413-7421 (1999).
- [22] Blaha P, Schwarz K, Kvasnicka G D and Luitz J 2001 WIEN2k an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria) ISBN.
- [23] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [24] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [25] J. C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1, 35 (1964).
- [26] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [27] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42, 8858 (1990).
- [28] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, 661 (1979).
- [29] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991).
- [30] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43, 1441 (1991).
- [31] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 46, 5849 (1992).
- [32] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114, 15 (2000).
- [33] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, *Phys. Rev. B.* 64, 195134 (2001).
- [34] D. R Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 212, 662 (1979).

Chapitre II :

Résultats et discussions

Introduction :

Dans notre travail, nous avons effectué des calculs par une approche ab-initio dite la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). Celle-ci est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT [1] implémentée dans le code WIEN2K.

Dans notre travail nous avons étudié les différentes propriétés structurales et électroniques des chalcogènes à base de Scandium ScX (X= S, Se, Te) dans les structures cristallographiques NaCl (B1), CsCl (B2), ZnS (B3), Wurtzite (B4), NiAs (B8).

1. Les chalcogénures de Scandium:

Les éléments de métal de transition « d » yttrium et scandium sont parfois inclus dans le groupe des éléments R; en fait, il y a des raisons suffisantes pour considérer Y comme une terre rare, mais l'inclusion de Sc est moins commune et plus controversée [2].

Les éléments de terres rares forment des chalcogénures de stœchiométrie similaires à ceux des oxydes (par exemple, RX_2 , R_2X_2 , R_3X_4 et RX); Cependant, ces matériaux sont très différents des oxydes et ne peuvent pas être traités en utilisant les mêmes concepts, en raison d'effets de valence mixtes.

En général, les chalcogénures de terres rares binaires adoptent une large gamme de types de structures et présentent diverses propriétés physiques, ayant des applications potentielles comme matériaux semi-conducteurs, luminescents, magnéto-optiques et fenêtres infrarouges.

La configuration électronique d'éléments de groupe IIIB :

Scandium (Sc, Z=21) : ([Ar] $(4S^2)(3d^1)$)

Yttrium (Y, Z= 39) : ([Kr] $(5S^2)(4d^1)$)

Scandium, en vertu de sa position dans le tableau périodique, est lié à la fois au lanthane et aux lanthanides, ainsi aux autres membres de la première série de métaux de transition. Par conséquent, les composés qu'il forme. En particulier ceux avec des non-métaux, y compris le soufre, sont, à certains égards, similaires à la fois aux composés de terres rares correspondants et également à d'autres composés de métaux de transition.

Le lanthane et certains éléments de la série des lanthanides ont la configuration électronique [Xe] $(4f^9)(5d^1)(6s^2)$ qui, à l'exception des électrons f, est analogue à [Ar] $(4S^2)(3d^1)$ configuration électronique du scandium. Dans les composés des éléments lanthanides les électrons 4-f sont localisés autour du métal, donc les propriétés de liaison et électriques de ces composés sont déterminées principalement par les électrons de valence s et d du métal (avec les électrons de valence du non-métal) et sont donc similaires à ceux des composés scandium correspondants. Les métaux de la première série de transition ont un nombre croissant d'électrons 3d avec un nombre

atomique croissant. La structure et les propriétés des composés de ces éléments dépendront fortement de la concentration et de la configuration des électrons d.

Il existe peu d'informations sur l'interaction du scandium avec les éléments du sous-groupe (S, Se et Te). Aucun diagramme de phase n'est disponible pour aucun de ces systèmes binaires. Deux composés binaires seulement ont été synthétisés dans le système ScSe par différents groupes de scientifiques.

Le dernier traitement complet du scandium en tant qu'élément et de ses alliages et composants a été donné dans le livre Scandium. en 1975 (Gschneidner 1975). Pendant ce temps, de nombreuses études théoriques ont été publiées dans la littérature concernant principalement les propriétés structurales. Il semble que le temps soit prêt pour essayer de nouvelles méthodes dans le but de donner un aperçu des derniers résultats les plus significatifs et pertinents.

2. Les matériaux étudiés :

Dans notre travail, nous avons étudié des différentes propriétés structurales et électroniques des composés binaires à base de Scandium ScX (X=S, Se, Te).

2.1 monosulfure de Scandium (ScS) :

Le monosulfure de scandium (Scandium monosulfide) c'est un matériau solide de couleur dorée avec une formule moléculaire ScS et de masse molaire 77.02 (g/mol) Bien que sa formule pourrait suggérer que c'est un composé de scandium (Sc^{2+})(S^{2-}), le ScS est probablement décrit comme un composé pseudo-ionique, contenant [Sc^{3+}] [S^{2-}], avec l'électron restant occupant la bande de conduction du solide.

Le sulfure de scandium peut être préparé en chauffant un mélange de scandium métallique et de soufre en poudre en l'absence d'air à 1150 ° C pendant 70 heures. [3]

2.2 monoséléniure de Scandium (ScSe) :

Basé sur des données de rayons X et les données électriques et optiques, Le monoséléniure de scandium est un composé métallique de région étendue d'homogénéité [4,5], avec Une fraction considérable de covalence dans les liaisons chimiques et de densité égale $D = 5.200 \text{ g/cm}^3$. [6]

Le ScSe jaune foncé est préparé en chauffant des portions stœchiométriques des éléments dans des ampoules en verre de quartz sous vide dans un four à deux zones. La poudre résultante a été compactée et soumise à un recuit prolongé entre 1700°C et 1800°C dans une bombe Mo scellée. [6]

2.3 monotellurure de Scandium (ScTe) :

Le monotellurure de Scandium c'est une poudre cristalline de densité $D_{exp} = 5.65 \text{ g/cm}^3$. [7]

Peut être préparé en faisant réagir des quantités appropriées de Te et de Sc sous forme de copeaux dans un tube de quartz sous vide scellé à environ 600°C pendant 18 à 24 h. [8]

3. Les principales structures étudiées :

3.1 Chlorure de Sodium NaCl (B1):

Les anions occupent les nœuds d'un système cubique faces centrées de côté à (paramètre de maille) et les cations occupent les interstices octaédriques du système, au centre du cube et au milieu des arêtes. Nous pouvons aussi bien considérer que les anions occupent les nœuds d'un système cubique à faces centrées et que les cations occupent aussi les nœuds d'un système CFC, décalé par rapport au premier d'une demi- arête.

Atomes par maille : 4 NaCl

Coordinance : 6/6

Géométrie : Octaédrique

Assimilable à : Cubique à faces centrées de Cl^- avec les sites interstitiels octaédriques remplis avec Na^+ .

Cette structure est la même pour les oxydes des alcalinoterreux et que les monoxydes des métaux de transition de la première série, sauf CrO, CuO et ZnO.

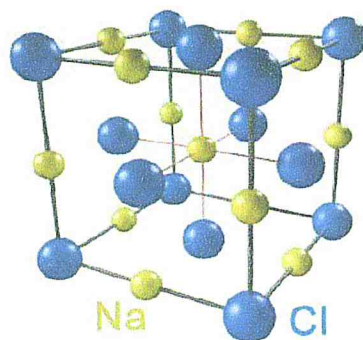


Figure II.1 : Maille élémentaire de chlorure de sodium NaCl

3.2 Chlorure de Césium CsCl (B2) :

Le réseau hôte est un système cubique simple de côté a . Les cations sont situés aux centres des cubes, dans un site de symétrie cubique.

Atomes par maille : 1 CsCl

Coordinance : 8/8

Géométrie : Cubique

Assimilable à : Cubique simple de Cl^- avec le site interstitiel cubique rempli avec Cs^+ .

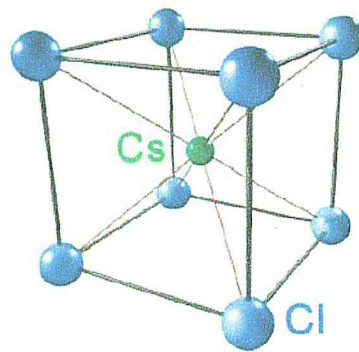


Figure II.2 : Maille élémentaire de chlorure de Césium CsCl

3.3 Sulfure de Zinc ZnS (B3) :

Le sulfure de Zinc peut adopter deux structures différentes : la structure **blende** à maille cubique et la structure **Wurtzite** à maille hexagonale.

- **Structure blende (B3) :**

Atomes par maille : 4 ZnS

Coordinance : 4/4

Géométrie : Tétraédrique

Assimilable à : Cubique à faces centrées de S^{2-} et la moitié des sites interstitiels tétraédriques remplis avec Zn^{2+}

- **Structure Wurtzite (B4):**

Atomes par maille : 4 ZnS

Coordinance : 4/4

Géométrie : Tétraédrique

Assimilable à : Hexagonal compact de S^{2-} et la moitié des sites interstitiels tétraédriques remplis avec Zn^{2+} .

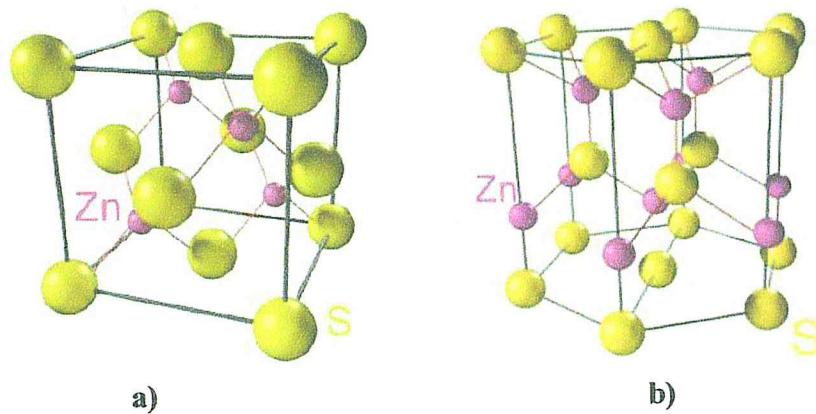


Figure II.3 : Maille élémentaire de : a) zinc blende, b) Wurtzite

3.4 Arsenic de Nickel NiAs (B8) :

La structure NiAs hexagonale est l'une des structures AB les plus courantes dans la chimie des métaux de transition. Il a une position unique dans la chimie des cristaux, étant intermédiaires entre les composés principalement ioniques avec une structure de NaCl et les composés intermétalliques ayant la structure de CsCl. [9]

Les atomes sont cette fois-ci liés entre eux par des liaisons métalliques (et non ioniques comme précédemment). Cette structure est tout de même importante car on la retrouve dans de nombreux composés.

Atomes par maille : 2 NiAs

Coordinance : 6/6

Géométrie : Ni au centre d'octaèdres et As au centre de prismes

Assimilable à : Hexagonal compact de As et les sites octaédriques replis avec Ni.

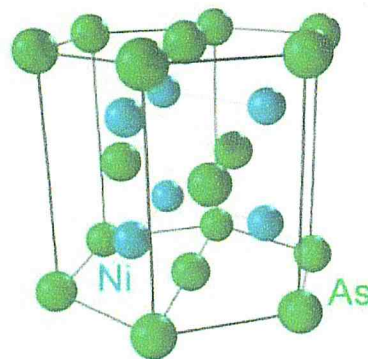


Figure II.4 : Maille élémentaire de arsenic de nickel NiAs.

Nous résumons les structures étudiées dans Le tableau (II.1) qui présente des paramètres décrivant les vecteurs primitifs, la maille élémentaire et la position des atomes relativement des structures les plus importantes que nous avons étudiées.

Structures	Système de symétrie et Groupe d'espace	a (°A)	c (°A)	Vecteurs Primitives	Positions d'atomes
NaCl (Rocksalt, B1)	Cubique $Fm\bar{3}m$	5.64		$(0, 1/2, 1/2),$ $(1/2, 0, 1/2),$ $(1/2, 1/2, 0)$	Na (0, 0, 0) Cl $(1/2, 1/2, 1/2)$
CsCl (B2)	Cubique $Pm\bar{3}m$	4.123		$(1, 0, 0),$ $(0, 1, 0),$ $(0, 0, 1)$	Cs (0, 0, 0) Cl $(1/2, 1/2, 1/2)$
ZnS (Zinc blende, B3)	Cubique $F4\bar{3}m$	5.382		$(0, 1/2, 1/2),$ $(1/2, 0, 1/2),$ $(1/2, 1/2, 0)$	Zn (0, 0, 0) S $(1/4, 1/4, 1/4)$
ZnS (Wurtzite, B4)	Hexagonal $P6_3MC$	3.82	6.26	$(1/2, -3/2, 0),$ $(1/2, 3/2, 0),$ $(0, 0, 1.0)$	Zn (0, 0, 0) ; $(1/2, -1/2\sqrt{3}, 1/2)$ S (0, 0, 0.375) ; $(1/2, -1/2\sqrt{3}, 0.5+u)$ Avec $u=0.375$
NiAs (B8)	Hexagonal $P6_3/mmc$	3.619	5.044	$(1/2, -3/2, 0),$ $(1/2, 3/2, 0),$ $(0, 0, 1.0)$	Ni (0, 0, 0) ; (0, 0, 1/2) As $(1/2, 1/\sqrt{12}, 1/4);$ $(1/2, 1/\sqrt{12}, 3/4)$

Tableau II.1 : Quelques paramètres structuraux des composés NaCl (B1), CsCl (B2), ZnS (B3), ZnS (Wurtzite, B4), NiAs (B8).

4. Résultats et discussion :

Nous avons calculé par la méthode FP-LAPW les propriétés structurales des composés binaires a basse de scandium ScX (X=S, Se, Te) dans le but de déterminer la phase la plus stable parmi les structures cristallines étudiées NaCl (B1), CsCl (B2), ZnS (B3), Wurtzite (B4), NiAs (B8). Cela consiste à trouver la structure géométrique qui donne l'énergie totale (l'énergie des électrons et des noyaux) minimale en relaxant les positions atomiques et les paramètres de maille, pour avoir plus d'informations sur les propriétés des matériaux à étudier du point de vue microscopique. Ainsi que déterminer la pression de transition structurale de chaque composé.

4.1. Procédure de calcul :

La procédure utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à une équation d'état semi empirique.

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs des propriétés structurales et électroniques des composés binaire ScS, ScSe, ScTe, en utilisant le code WIEN2k qui permet de calculer (l'énergie totale, la structure de bande électronique...ect) d'un cristal périodique en utilisant le réseau de bravais ainsi que le groupe de symétrie spatial.

L'énergie de coupure des ondes planes de la zone interstitielle est choisie de sorte que :

$$R_{mt} * K_{Max} = 7$$

La grille choisie pour les structures est de dimension 10 x 10 x 10 ce qui correspond à un nombre total de 1000 K points.

Dans ces calculs, nous avons utilisé une énergie de séparation de -6,0 Ry entre les états de valence et les états de coeur.

Les rayons de muffin-tin R_{mt} ont été résumés dans le tableau (II.2)

		ScS		ScSe		ScTe	
NaCl (B1) :	R_{mt} (GGA):	Sc: 2.03	S: 1.75	Sc: 2.45	Se: 2.45	Sc: 2.5	Te: 2.48
	R_{mt} (LDA):	Sc: 2.45	S: 2.17	Sc: 2.5	Se: 2.28	Sc: 2.5	Te: 2.5
CsCl (B2) :	R_{mt} (GGA):	Sc: 2.5	S: 2.5	Sc: 2.5	Se: 2.5	Sc: 2.5	Te: 2.5
	R_{mt} (LDA):	Sc: 2.5	S: 2.26	Sc: 2.5	Se: 2.45	Sc: 2.5	Te: 2.5
ZnS (B3) :	R_{mt} (GGA):	Sc: 2.04	S: 2.14	Sc: 2.04	Se: 2.14	Sc: 2.04	Te: 2.14
	R_{mt} (LDA):	Sc: 2.32	S: 2.05	Sc: 2.32	Se: 2.05	Sc: 2.5	Te: 2.31
Wurtzite (B4) :	R_{mt} (GGA):	Sc: 2.46	S: 2.12	Sc: 2.25	Se: 2.25	Sc: 2.5	Te: 2.26
	R_{mt} (LDA):	Sc: 2.42	S: 2.08	Sc: 2.35	Se: 2.35	Sc: 2.48	Te: 2.50
NiAs (B8) :	R_{mt} (GGA):	Sc: 2.5	S: 2.18	Sc: 2.46	Se: 2.46	Sc: 2.5	Te: 2.5
	R_{mt} (LDA):	Sc: 2.5	S: 2.18	Sc: 2.46	Se: 2.46	Sc: 2.5	Te: 2.48

Tableau II.2 : Paramètres utilisés dans les calculs.

4.2 Propriétés Structurales :

La détermination des structures d'équilibre constitue l'étape fondamentale dans tout calcul. L'énergie totale a été calculée en variant le volume dans le but de déterminer le paramètre de réseau d'équilibre a et le module de compressibilité B . Les courbes obtenues ont été ajustées par l'équation d'état de Murnaghan [10] donnée par :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B}\right)^{1/B'} \dots \dots II.1$$

B est donné par l'équation suivante :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \dots \dots II.2$$

La dérivée du module de compressibilité B' est déterminé par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \dots \dots II.3$$

V_0 : Le volume d'équilibre à l'état fondamental.

Dans ce travail, les calculs des différentes propriétés structurales pour les matériaux ScS, ScSe, ScTe pour les différentes phases structurales étudiées NaCl (B1), CsCl (B2), ZnS (B3), Wurtzite (B4), NiAs (B8) ont été effectués en utilisant les deux approximations GGA et LDA.

Les figures II.5, II.6, II.7 illustrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue pour les différentes phases structurales étudiées.

Nous reportons aux tableaux II.3, II.4, II.5 les différentes paramètres du réseau a (A°), le bulk module B_0 et sa dérivée B'_0 . Dans ces mêmes tableaux une comparaison est faite entre les résultats expérimentaux et théoriques provenant de travaux disponibles en bibliographie.

4.2.1 Pour le composé ScS :

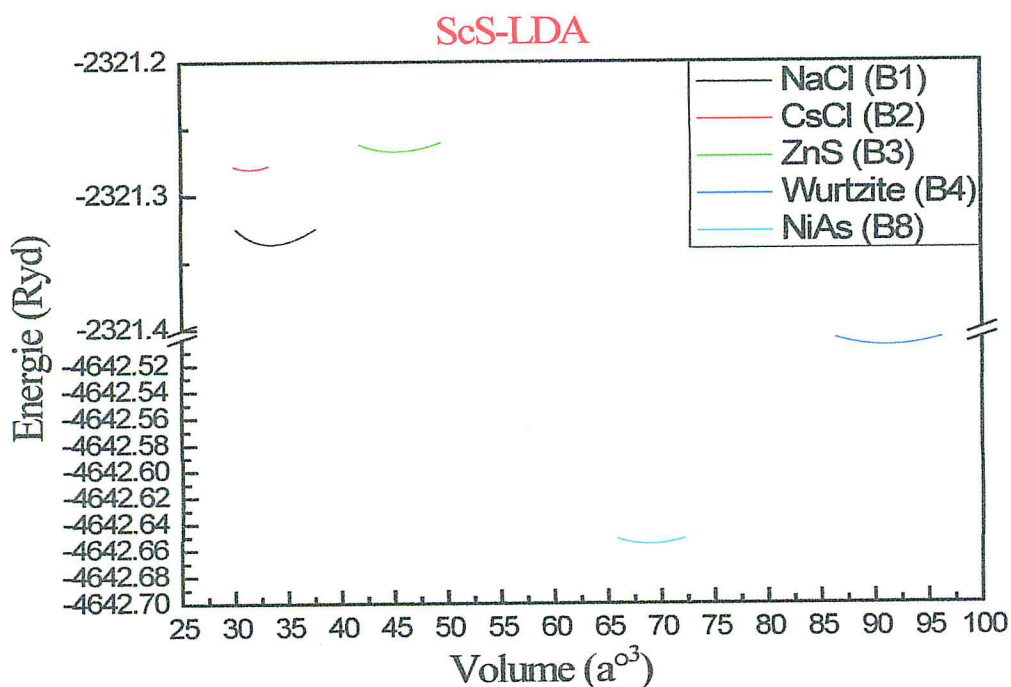
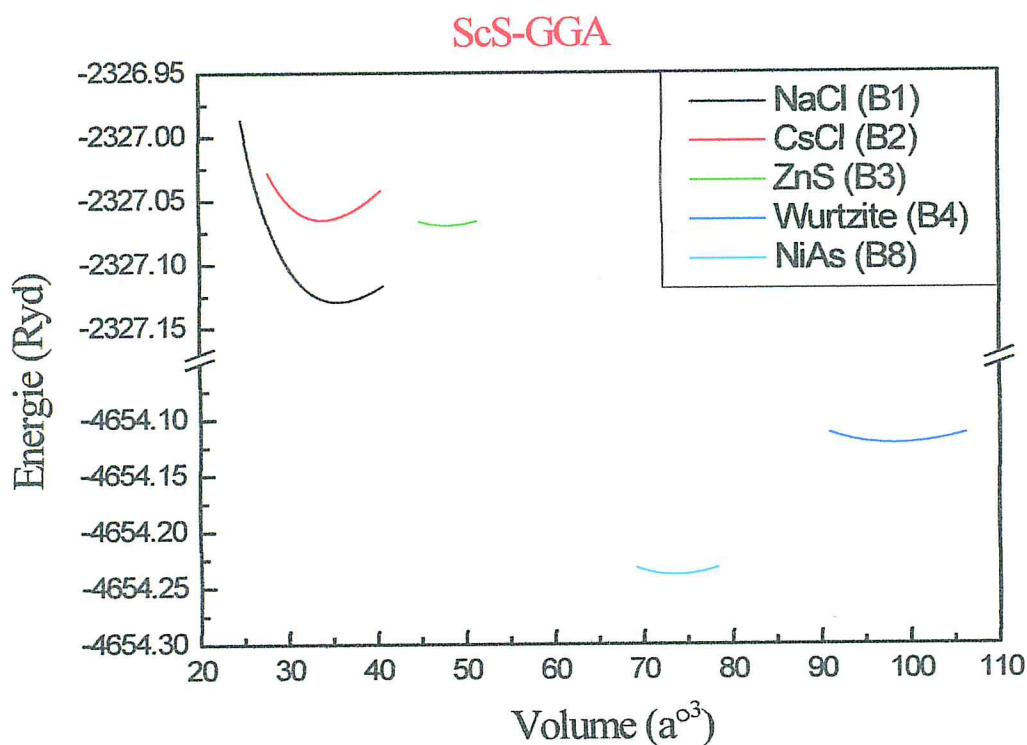


Figure II.5 : La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le composé ScS dans les structures NaCl (B1), CsCl (B2), ZnS (B3), Wurtzite (B4), NiAs (B8) en utilisant les deux approximations : GGA et LDA.

Structure		a (Å)	B_0 (Gpa)	B'_0
NaCl (B1)	Nos Résultats :			
	GGA :	5.2221	88.2858	3.6223
	LDA :	5.1177	122.1547	4.4802
	Expérimental :	5.199 ^a	103 ± 11 ^b	
	Autre (GGA) :	5.2101 ^c	115.33 ^c	3.51 ^c
CsCl (B2)	Nos Résultats :			
	GGA :	3.2379	103.9535	3.4466
	LDA :	3.1583	122.953	3.1505
	Expérimental :			
	Autre (GGA) :	3.158 ^c	118.524 ^c	3.665 ^c
ZnS (B3)	Nos Résultats :			
	GGA :	5.7649	68.1205	3.9432
	LDA :	5.6543	82.1601	3.8089
	Expérimental :			
	Autre :			
ZnS Wurtzite (B4)	Nos Résultats :			
	GGA :	7.6144	68.6302	4.4317
	LDA :	7.5840	95.1176	3.2572
	Expérimental :			
	Autre :			
NiAs (B8)	Nos Résultats :			
	GGA :	6.9789	98.7944	3.3807
	LDA :	6.8243	121.3604	4.0474
	Expérimental :			
	Autre :			

Réf a = [11], Réf b = [12], Réf c = [13].

Tableau II.3 : Les paramètres structuraux du ScS dans les différentes phases étudiées (Volume V_0 , paramètre du réseau a, le bulk module B_0 et sa dérivée B'_0) comparées avec les valeurs expérimentales et théoriques existantes dans la littérature.

4.2.2 Pour le composé ScSe :

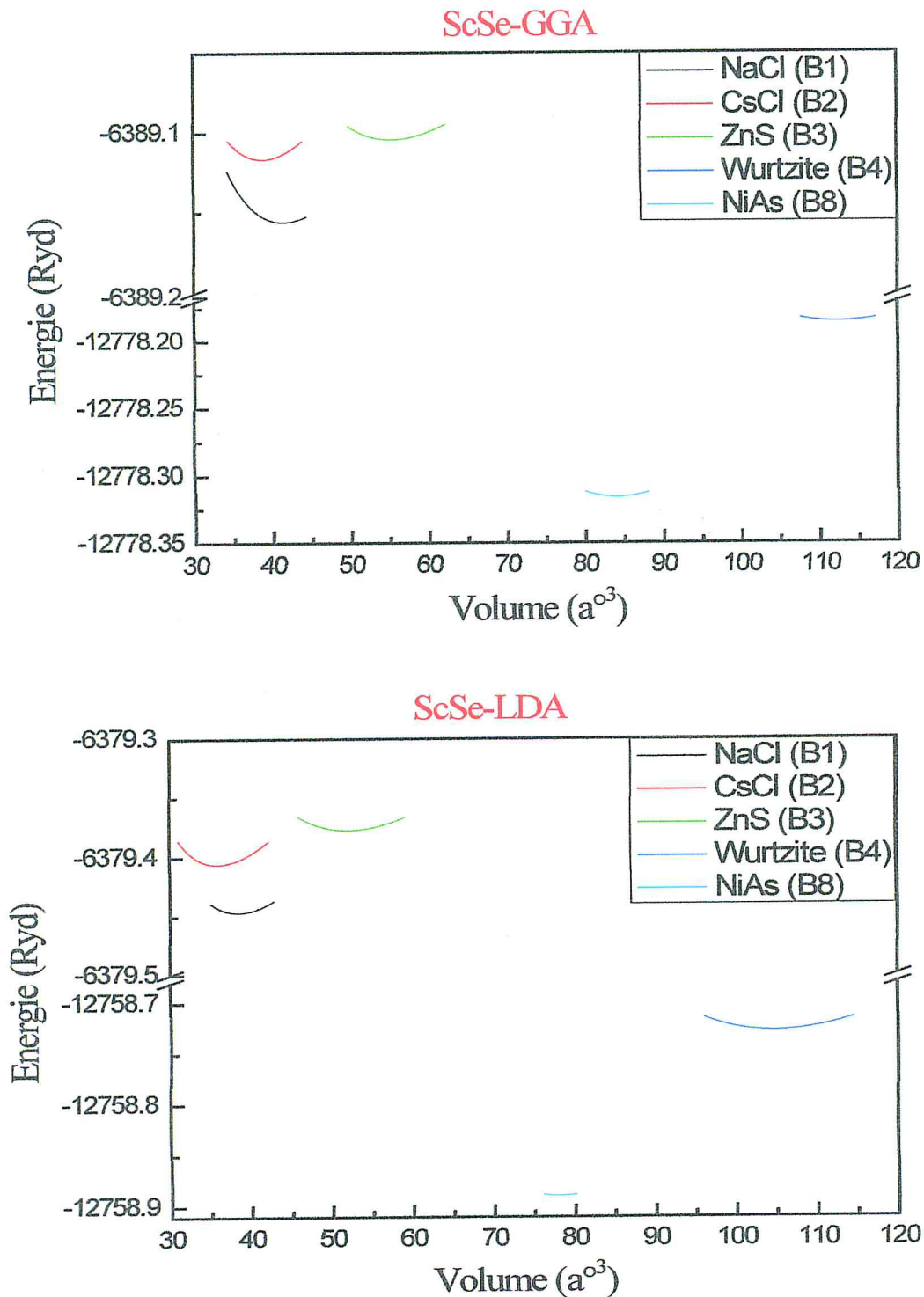


Figure II.6 : La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le composé ScSe dans les structures NaCl (B1), CsCl (B2), ZnS (B3), Wurtzite (B4), NiAs (B8) en utilisant les deux approximations : GGA et LDA.

Structure		a (Å)	B_0 (Gpa)	B'_0
NaCl (B1)	Nos Résultats :			
	GGA :	5.4914	82.1219	3.5622
	LDA :	5.3569	98.8795	3.6407
	Expérimental :	5.398 ^a		
		0.5437 ^d		
	Autre (GGA) :	5.385 ^c	95.92 ^c	3.64 ^c
CsCl (B2)	Nos Résultats :			
	GGA :	3.3863	88.5060	3.0504
	LDA :	3.2999	102.8135	4.4812
	Expérimental :			
	Autre (GGA) :	3.302 ^c	98.466 ^c	3.961 ^c
ZnS (B3)	Nos Résultats :			
	GGA :	6.0494	57.5527	4.2976
	LDA :	5.9302	59.1611	3.0442
	Expérimental :			
	Autre :			
ZnS Wurtzite (B4)	Nos Résultats :			
	GGA :	8.2252	54.1594	3.9946
	LDA :	8.1447	69.4850	3.5619
	Expérimental :			
	Autre :			
NiAs (B8)	Nos Résultats :			
	GGA :	7.3864	83.6409	4.3703
	LDA :	7.0778	107.3423	3.7456
	Expérimental :			
	Autre :			

Réf a = [11], Réf c = [13], Réf d = [14]

Tableau II.4 : Les paramètres structuraux du ScSe dans les différentes phases étudiées (Volume V_0 , paramètre du réseau a, le bulk module B_0 et sa dérivée B'_0) comparées avec les valeurs expérimentales et théoriques existantes dans la littérature.

4.2.3 Pour le composé ScTe :

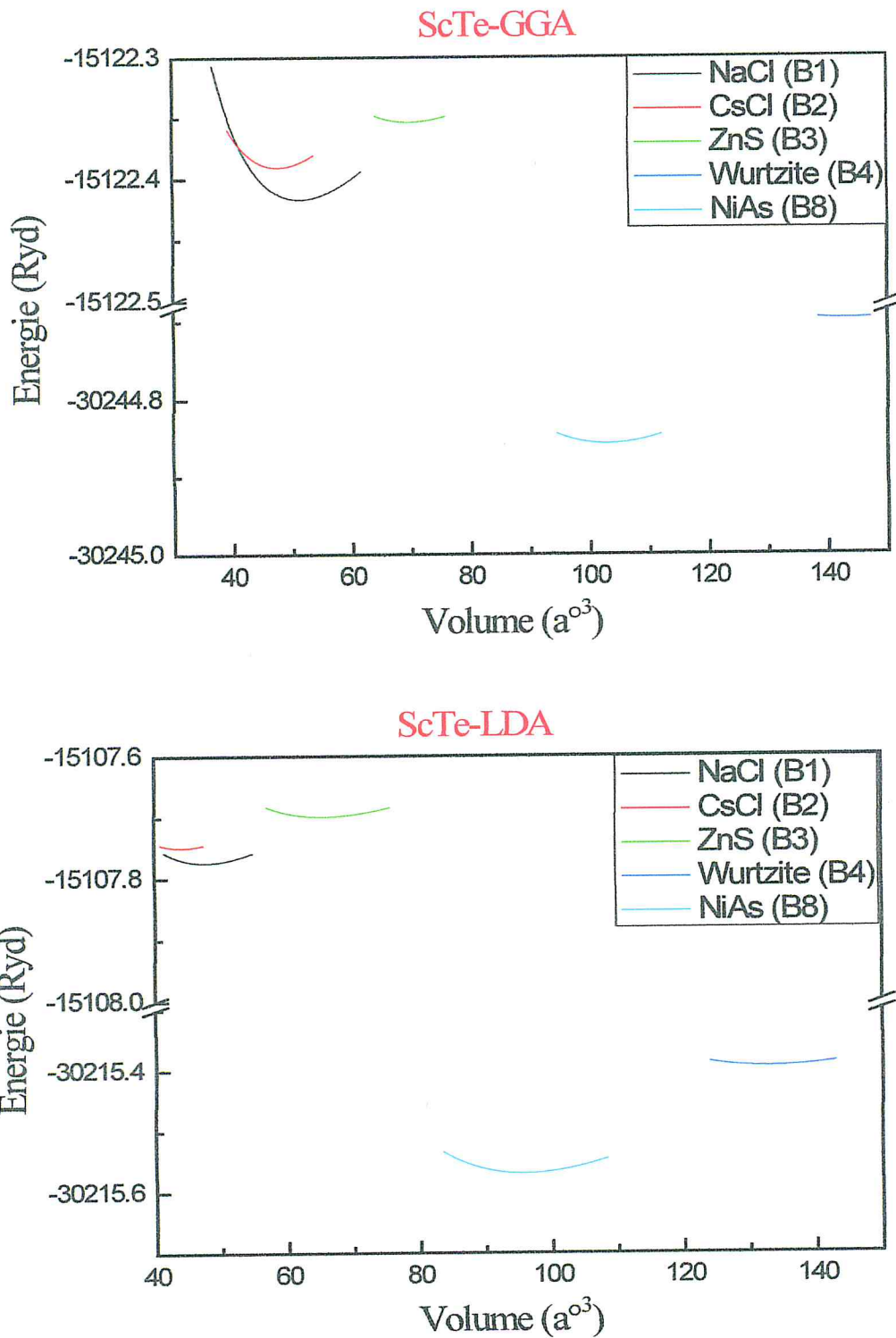


Figure II.7 : La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le composé ScTe dans les structures NaCl (B1), CsCl (B2), ZnS (B3), Wurtzite (B4), NiAs (B8) en utilisant les deux approximations : GGA et LDA.

Structure		a (Å)	B_0 (Gpa)	B'_0
NaCl (B1)	Nos Résultats :			
	GGA :	5.9001	73.9439	3.0238
	LDA :	5.7582	77.7136	3.1702
	Expérimental :			
	Autre :			
CsCl (B2)	Nos Résultats :			
	GGA :	3.6276	69.1287	3.5804
	LDA :	3.5335	80.6615	3.3246
	Expérimental :			
	Autre :			
ZnS (B3)	Nos Résultats :			
	GGA :	6.5365	42.2707	4.8752
	LDA :	6.4011	51.1225	4.0406
	Expérimental :			
	Autre :			
ZnS Wurtzite (B4)	Nos Résultats :			
	GGA :	8.8805	40.3094	4.2912
	LDA :	8.5960	50.5985	3.8492
	Expérimental :			
	Autre :			
NiAs (B8)	Nos Résultats :			
	GGA :	7.9820	71.8847	3.2071
	LDA :	7.3341	78.2342	4.3022
	Expérimental :	6.728 ^F		
		4.130 ^e		
	Autre :			

Réf (e) = [7], Réf (F) = [15]

Tableau II.5 : Les paramètres structuraux du ScTe dans les différentes phases étudiées (Volume V_0 , paramètre du réseau a , le bulk module B_0 et sa dérivée B'_0) comparées avec les valeurs expérimentales et théoriques existantes dans la littérature.

Les courbes obtenues pour ces composés permettent de confirmer que la structure NiAs (B8) est la plus stable comparée aux différentes phases citées auparavant.

On remarque que les valeurs des paramètres de maille et des modules de compressibilité sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et théoriques pour la phase NaCl (B1) et CsCl (B2).

Les structures cristalllographiques des matériaux étudiés dans la phase la plus stable NiAs (B8) ont été obtenues en utilisant le module complémentaire de la visualisation des structures xcrystden implémenté dans le code wien2k. (fig II.8)

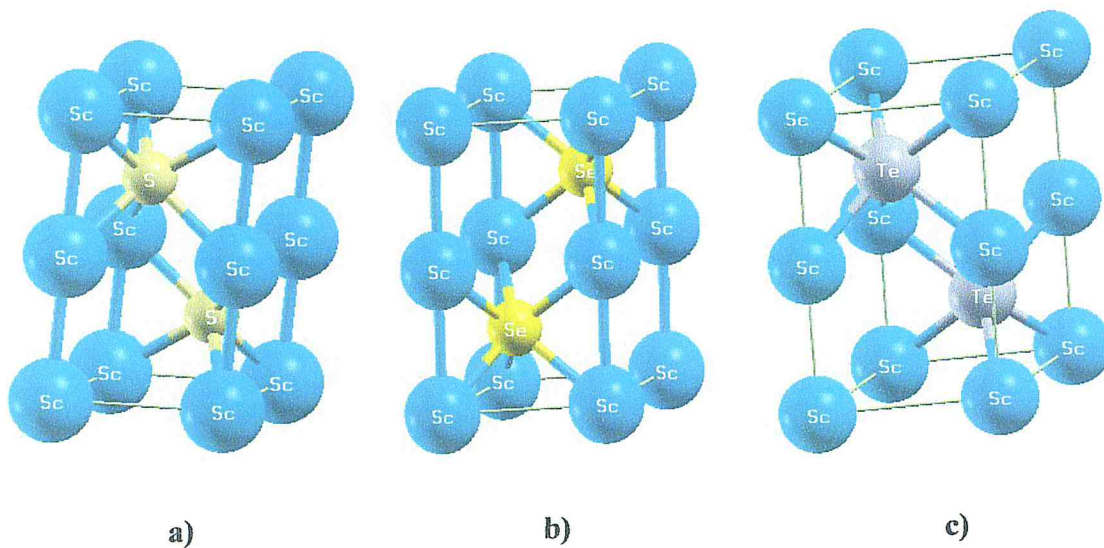


Figure II.8 : Structure cristalline obtenue par la visualisation xcrystden pour :
a) ScS, b) ScSe, c) ScTe dans la phase NiAs (B8).

4.3 Propriétés électronique :

Les propriétés électroniques du solide (structure de bande, densité d'étatetc.) dépendent essentiellement de la répartition des électrons dans les bandes de valence et de conduction, ainsi que la valeur du gap.

Nous avons calculé les structures de bandes et les densités d'état électronique (DOS) des trois matériaux binaires ScS, ScSe, ScTe dans la phase la plus stable NiAs (B8) pour les deux approximations « GGA » et « LDA ».

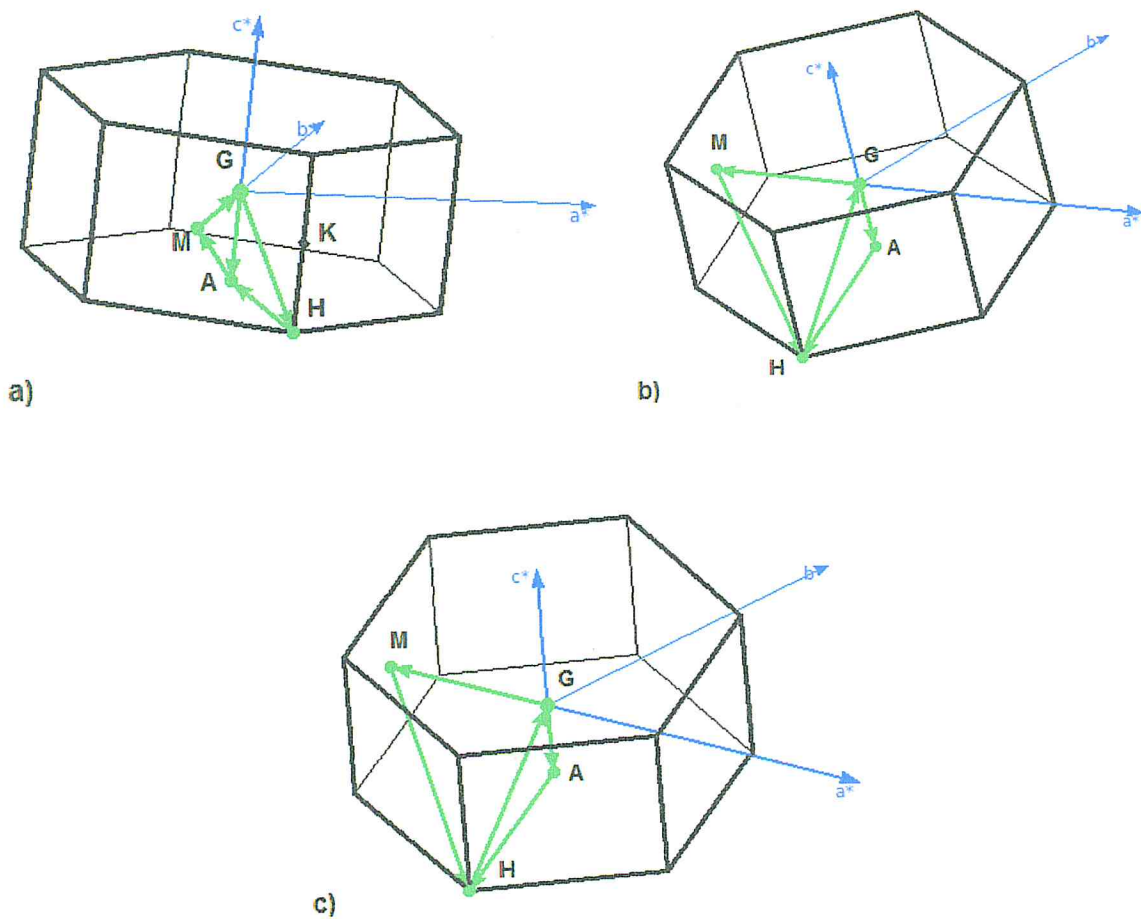


Figure II.9 : La première zone de Brillouin des composés : a) ScS, b) ScSe, c) ScTe dans la phase NiAs (B8)

4.3.1 La Structure de bande :

Dans notre cas nous nous sommes contentés de présenter les résultats obtenus par l'approximation de la densité locale (LDA) et par celle du gradient généralisé (GGA) en raison de l'absence du gap, et donc inutile d'utiliser les autres méthodes proposées par Engel et Vosko (GGA-EV) [16] qui corrige le terme lié à la corrélation et le potentiel d'échange modifié de Becke et Johnson (m-BJ pour modified Becke Johnson) [17] et amélioré par Tran et Blaha (TB-mBJ) [20].

Les figures II.9, II.10 et II.11 représentent les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à la structure la plus stable NiAs.

A première vue, la topologie des structures de bandes calculées dans la phase hexagonale B8 à la pression zéro présente un chevauchement entre la bande de valence et celle du conduction.

Dans un semi-conducteur conventionnel, au point Γ , le maximum de la bande de valence possède un caractère p et le minimum de la bande de conduction un caractère de type s. Si l'ordre usuel des bandes formant la bande de valence et de conduction est varié par rapport à l'ordre normal, on est en présence d'un matériau caractérisé par une structure de bande présentant un caractère métallique ($\text{gap} < 0$).

Nous constatons que tous les composés Sc-VI dans la structure hexagonale NiAs, montrent un gap négatif au centre de la zone de Brillouin (au point Γ). Cependant, il est bien connu que l'énergie du gap n'est pas bien estimée par l'approximation GGA car celle-ci ne parvient pas à bien représenter l'énergie d'excitation des quasi-particules [19].

La caractéristique inhabituelle de la structure de bande de ces composés est en relation avec leurs bandes variées ; la bande anti-liante (des états d), qui est vide et concave vers le haut comme dans les semi-conducteurs III-V en général (par exemple, GaAs) devient occupée et concave vers le bas [19].

ScX sont des composés chimiques de scandium et de soufre avec la formule chimique Sc-X. Bien que cette formule puisse suggérer qu'il s'agit d'un composé de scandium (II), c'est-à-dire $[\text{Sc}^{2+}] [\text{X}^{2-}]$, ScX est probablement plus décrit comme un composé pseudo-ionique, contenant $[\text{Sc}^{3+}] [\text{X}^{2-}]$, le reste électron occupant la bande de conduction du solide. [20] (Aspect métallique).

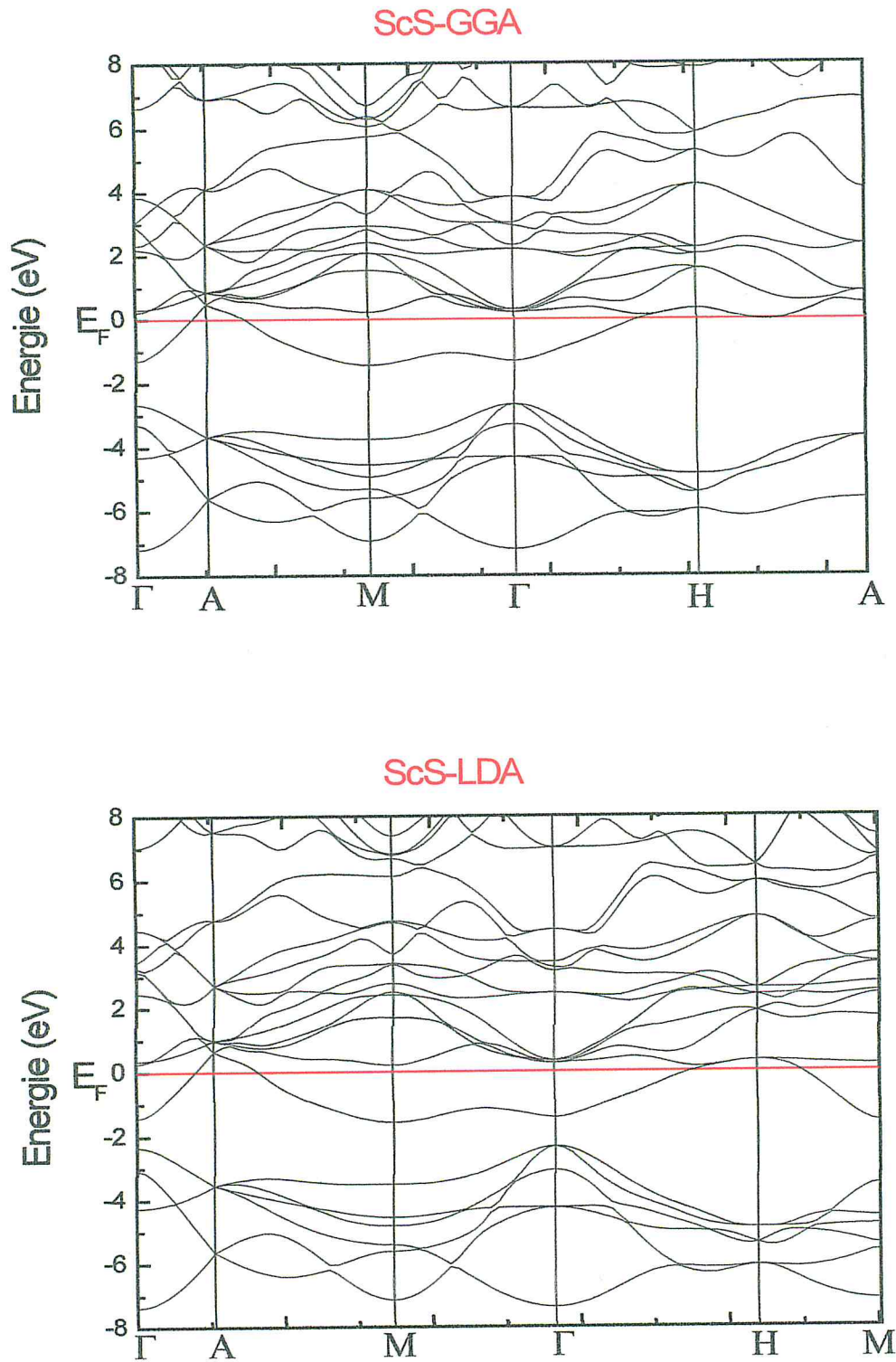


Figure II.10 : La structure de bande de composé ScS dans la structure la plus stable NiAs (B8) utilisant Les deux approximations : « GGA » et « LDA »

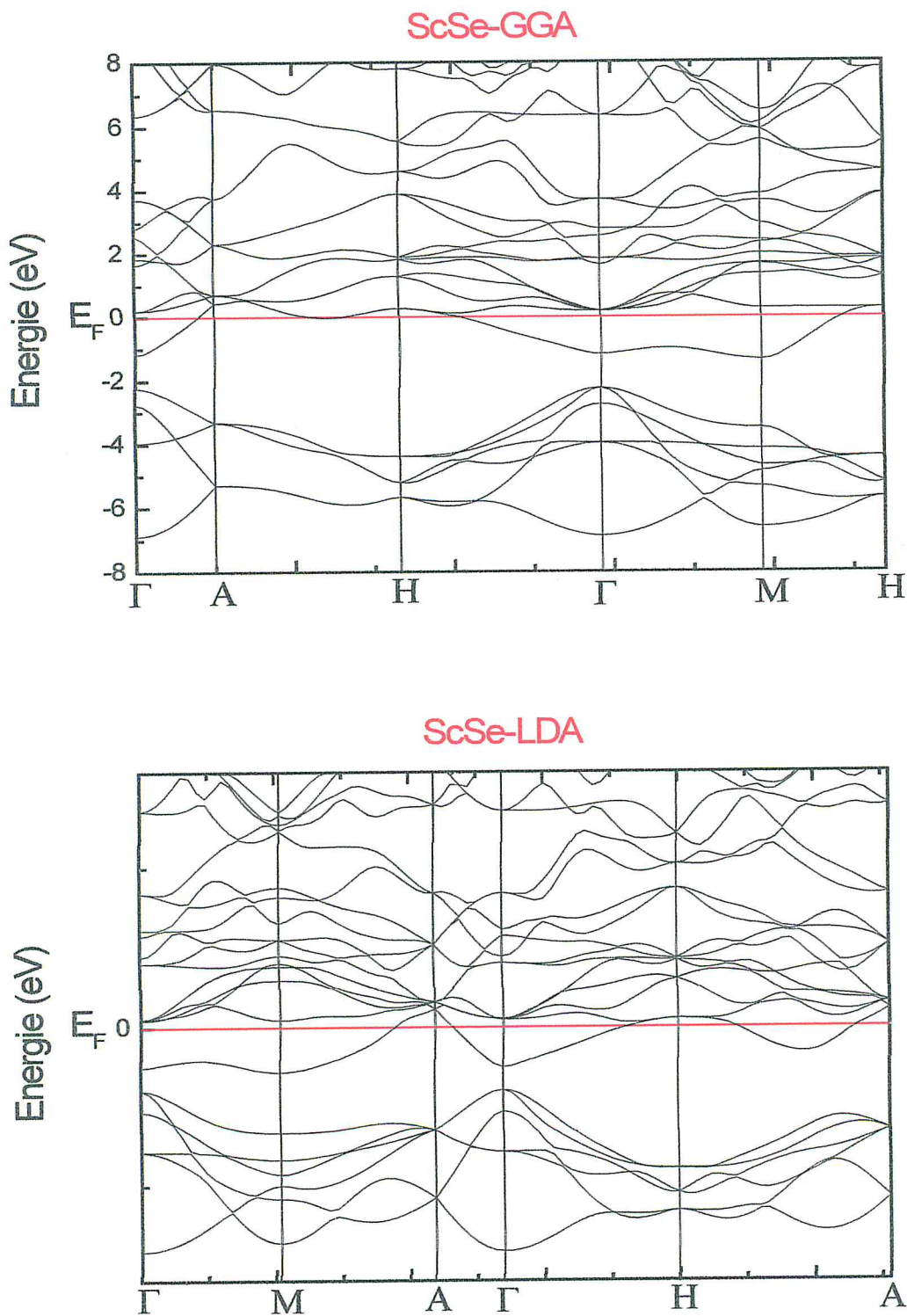


Figure II.11 : La structure de bande de composé ScSe dans la structure la plus stable NiAs (B8) utilisant Les deux approximations : « GGA » et « LDA ».

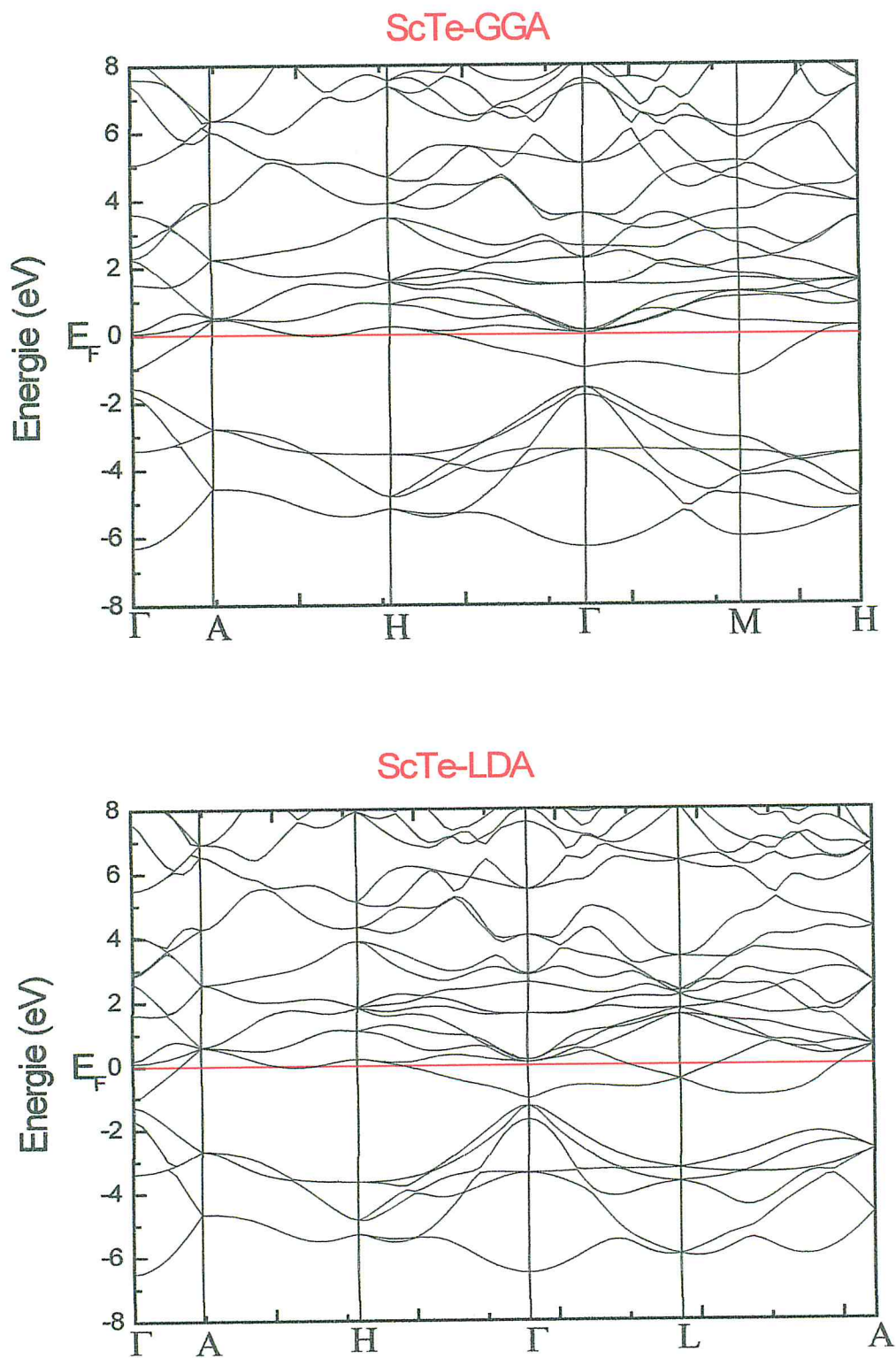


Figure II.12 : La structure de bande de composé ScTe dans la structure la plus stable NiAs (B8) utilisant Les deux approximations : « GGA » et « LDA ».

4.3.2 Densité d'état (DOS) :

En physique du solide, la densité d'états électroniques permet la quantification du nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans un matériau.

La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) permet le calcul de la densité d'états totale, qui nous renseigne sur les propriétés de conduction électronique d'un matériau, ainsi que celui des densités partielles, qui permettent la compréhension de la structure électronique du matériau et des liaisons chimiques entre les atomes qui le composent.

La connaissance des densités d'états électroniques totales et partielles permet non seulement d'élucider la nature de la structure de bandes électroniques mais aussi de remonter aux propriétés de transport ainsi qu'aux liaisons chimiques et, par conséquent, au transfert de charge entre orbitales et atomes dans le matériau considéré. A cet effet nous avons calculé les densités d'états totales et partielles en utilisant la méthode du tétraèdre [21] pour les composés ScX (dans la structure hexagonale B8), et nous avons représentées sur les figures II.12, II.13, II.14

Au bas de la bande de valence, ces états proviennent essentiellement des électrons p de l'anion, tandis que les bandes de valence les plus élevées proviennent essentiellement des orbitales d de cation, avec une faible contribution des orbitales p de l'anion. Le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont caractérisés exclusivement par les contributions des orbitales d du scandium. Les densités d'états calculées pour les composés Scandium-VI présentent des caractéristiques d'une liaison métallique qui diffèrent considérablement de celles trouvées pour les composés III-V et II-VI typiques.

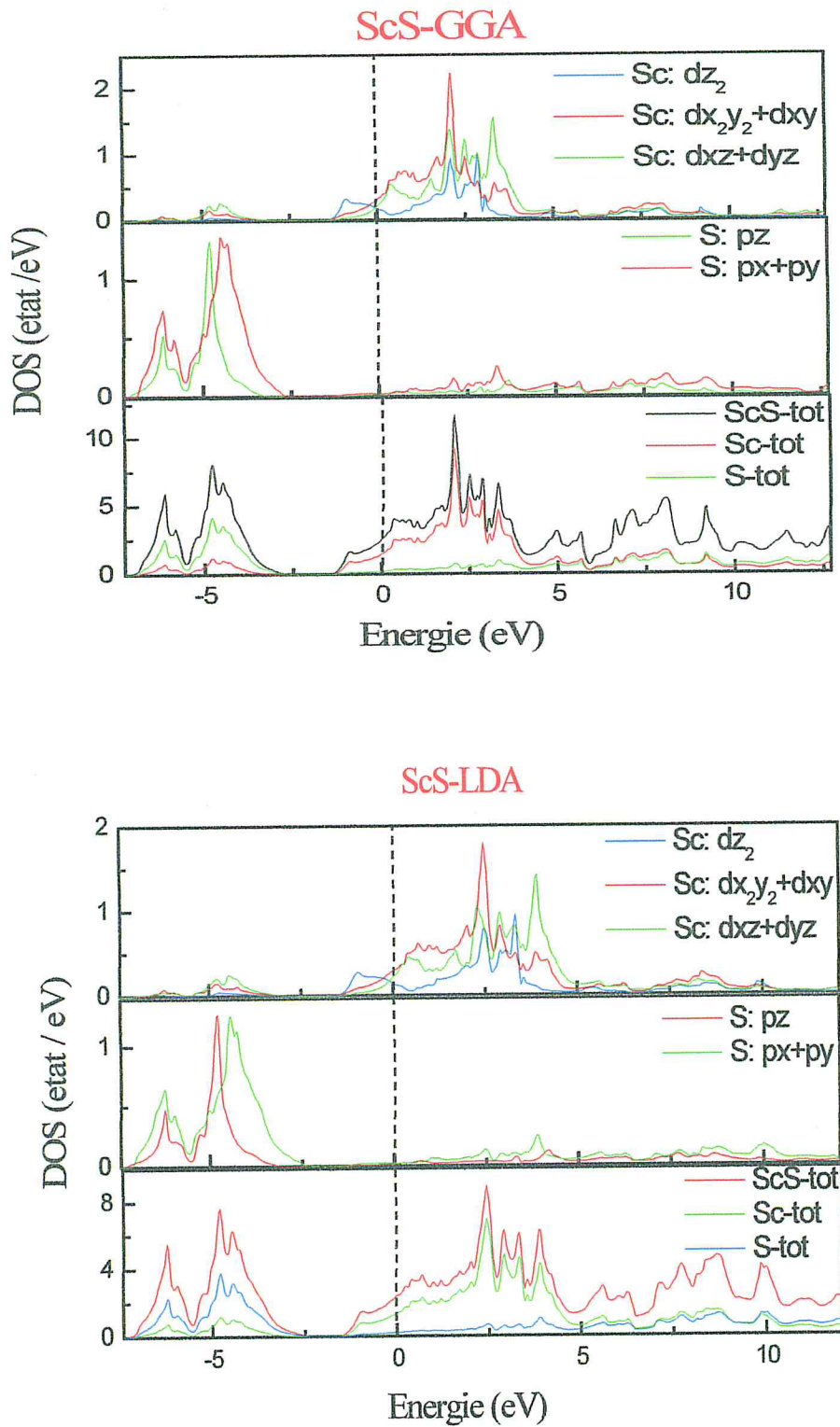


Figure II.13 : La densité d'état (totale et partielle) de composé ScS dans la structure la plus stable NiAs (B8) utilisant Les deux approximations : « GGA » et « LDA ».

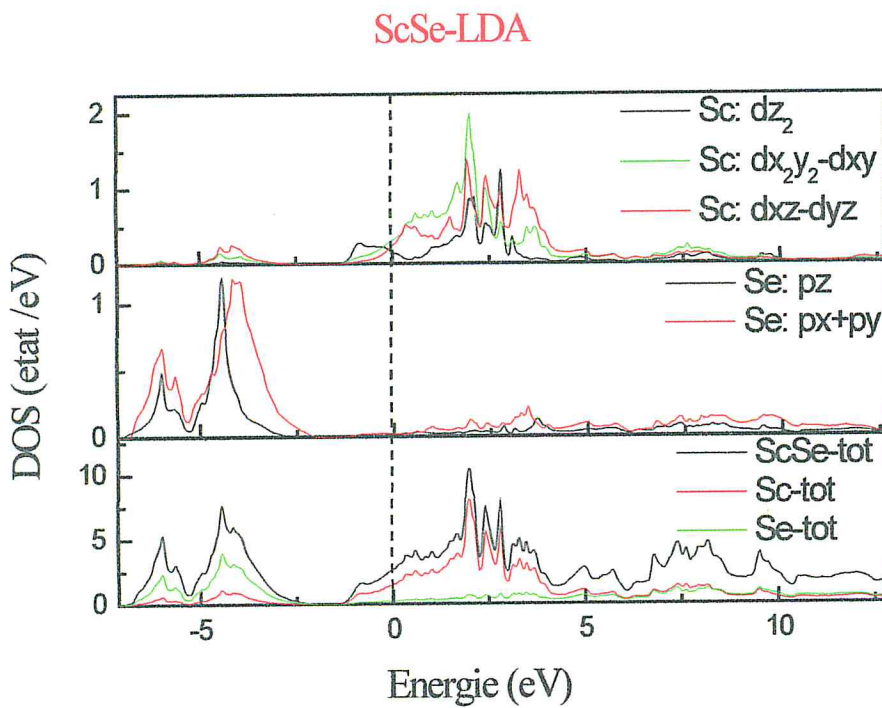
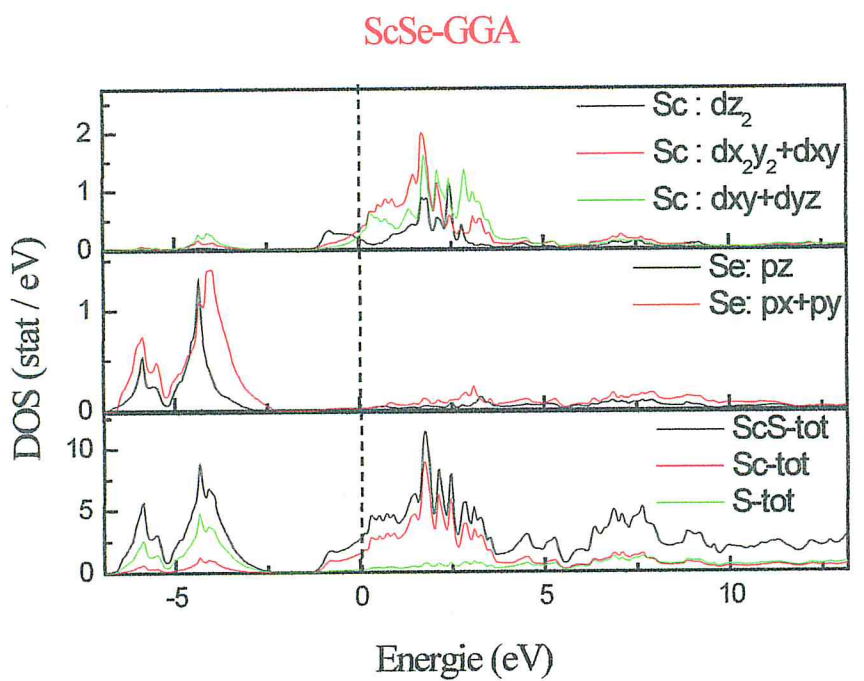


Figure II.14 : La densité d'état (totale et partielle) de composé ScSe dans la structure la plus stable NiAs (B8) utilisant Les deux approximations : « GGA » et « LDA ».

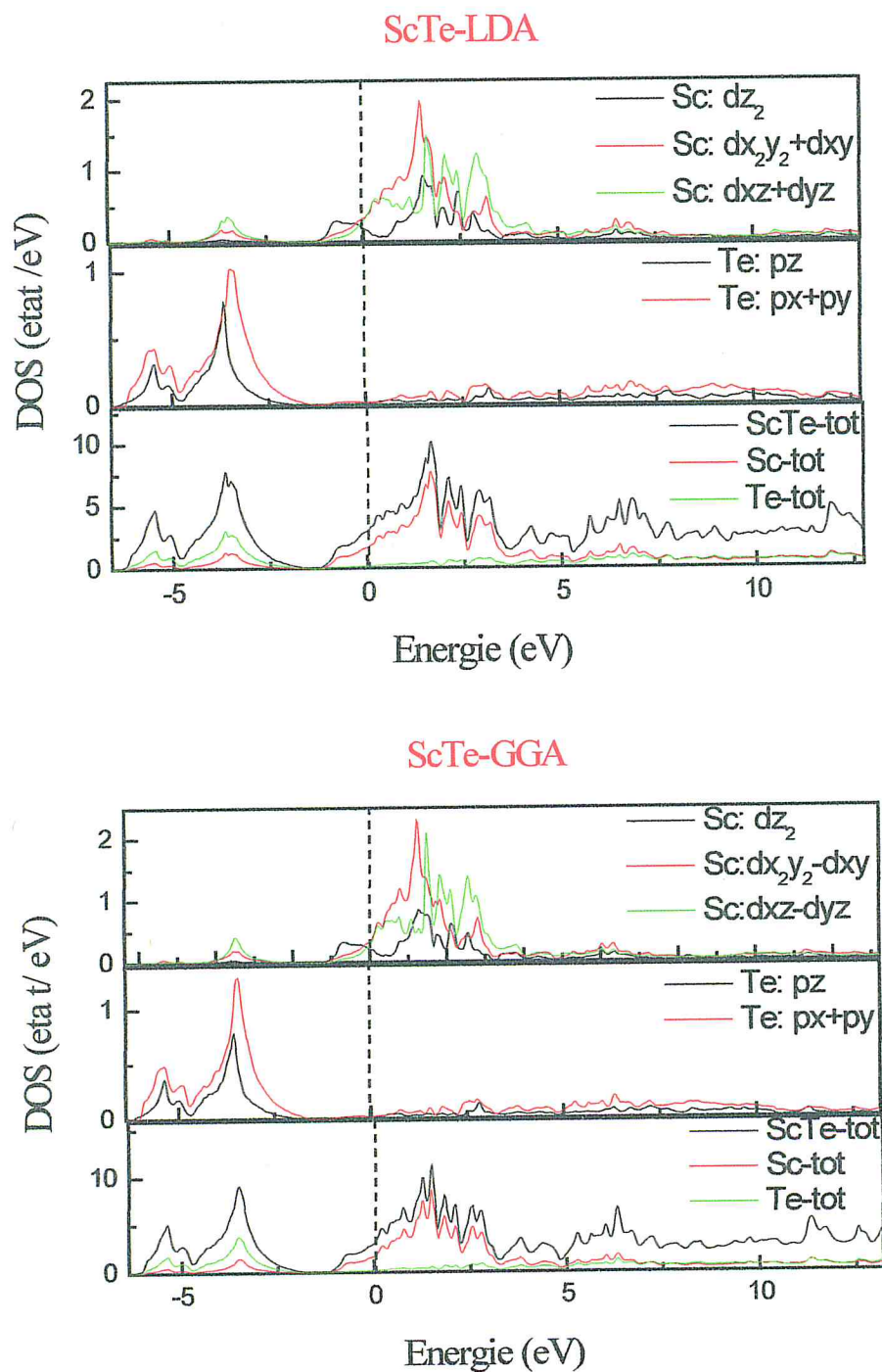


Figure II.15 : La densité d'état (totale et partielle) de composé ScTe dans la structure la plus stable NiAs (B8) utilisant Les deux approximations : « GGA » et « LDA ».

4.4 Pression de transition :

Les matériaux à haute pression se produisent dans les centres des planètes et des étoiles et dans les explosions naturelles et artificielles. Les pressions élevées peuvent également être appliqués à des petits échantillons dans des laboratoires d'une manière contrôlée en utilisant des dispositifs tels que la cellule à enclume de diamant (DAC). [22]

Un phénomène intéressant qui peut se produire à l'application de la pression est un changement brusque dans l'arrangement des atomes, c'est à dire, une transition de phase structurale. Les énergies libres de Gibbs des différents arrangements possibles des atomes varient en compression, et à un certain stade, il devient favorable pour le matériau à changer le type d'arrangement atomique. Une transition de phase aurait lieu si le changement est continu ou discontinu, mais avec une modification de la symétrie cristalline. Les pressions atteintes dans l'expérience peuvent conduire à une réduction du volume, ce qui provoque des changements énormes à la liaison interatomique [23].

Les compressibilités des monochalcogénures de terres rares ont été étudiées jusqu'à 300 kbar en utilisant des techniques de diffraction par rayons X à haute pression [24].

La forme stable d'une structure est celle dont l'enthalpie libre est minimale dans les conditions pression-température considérées.

L'enthalpie libre du système peut s'écrire :

$$G = U + PV - TS \dots \dots II.4$$

P, T : pression et température, V : volume molaire, U : énergie interne, H : enthalpie et

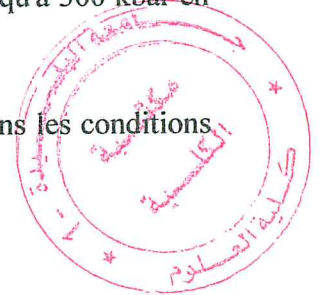
S : Entropie du système.

Nous allons être surtout concerné par l'énergie libre de Gibbs à $T=0$ K, ce qui est l'enthalpie H donnée par :

$$H = U + PV \dots \dots II.5$$

Pour une valeur de pression donnée, la structure la plus stable est celle qui présente l'enthalpie (ou bien l'énergie libre de Gibbs) la plus faible. La pression de transition est celle pour laquelle l'énergie libre de Gibbs est la même pour les deux structures.

Les calculs GGA et LDA suggèrent une structure différente en tant qu'état fondamental, comme observé dans les graphes représentant la variation de l'enthalpie en fonction de la pression. D'après ces calculs, la phase de l'état fondamental semble bien être une structure de B8 ; d'autre part, la phase wurtzite est l'état fondamental des CsX en raison de la faible différence d'énergie à basse pression (II.16, II.17, II.18).



Il existe peu d'informations sur l'interaction du scandium avec les éléments du sous-groupe du soufre (S, Se, Te). Aucun diagramme de phase n'est disponible pour ces systèmes binaires. Il y a un désaccord entre les données rapportées sur la structure cristalline d'une autre phase, à savoir ScTe. Brixner (1960) l'a déterminé comme hexagonal (wurtzite-2H) avec les espacements de réseau $a = 6,728 \text{ \AA}$, $c = 8,360 \text{ \AA}$, cependant, Men'kov et al. (1961) l'ont signalé comme isotypique avec les NiAs (voir tableau II.5). Nous considérons les données de Men'kov et al pour être plus fiable puisque le tellure de scandium voisin, Sc_2Te_3 contient des fragments de type NiAs dans sa structure. Dans la littérature, il n'y a d'information que sur le composé binaire apparaissant dans le système Sc-Po.

Deux composés binaires ont été synthétisés dans le système Sc-Se par différents groupes de scientifiques. Les résultats obtenus indiquent la possibilité de grande homogénéité de ces phases. D'autres auteurs [13] ont trouvé par des méthodes ab-initio basé sur la DFT, que la transition de phase du ScS se produit de la structure NaCl vers la structure CsCl à une pression de l'ordre de 84-87 Gpa, seulement d'un côté ces auteurs n'ont pas prouvé que la phase NaCl est la phase la plus stable, et que leur étude reste une étude statique et non dynamique (phonons). Ils ont tout simplement étudié la stabilité de la phase NaCl par rapport à la phase CsCl, mais il se peut qu'il existe une autre structure non étudiée ou l'énergie minimale est au-dessous de celle du Rocksalt. Et donc pour palier à ce genre de problèmes, et trancher de façon décisive, il faut faire appel à l'une des méthodes dynamiques (phonons).

Les figures (II.16, II.17, II.18) présentent la variation des énergies libres de Gibbs en fonction de la pression.

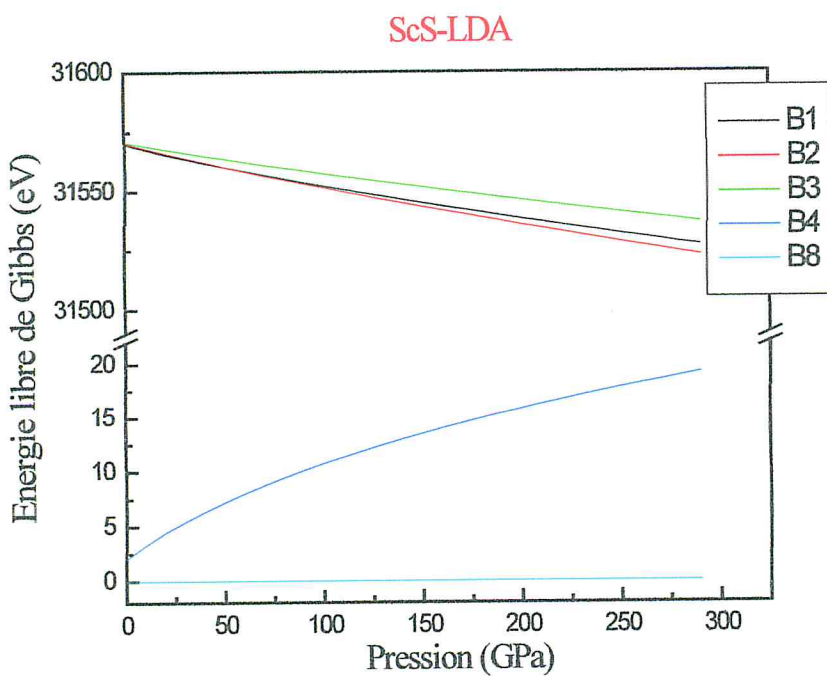
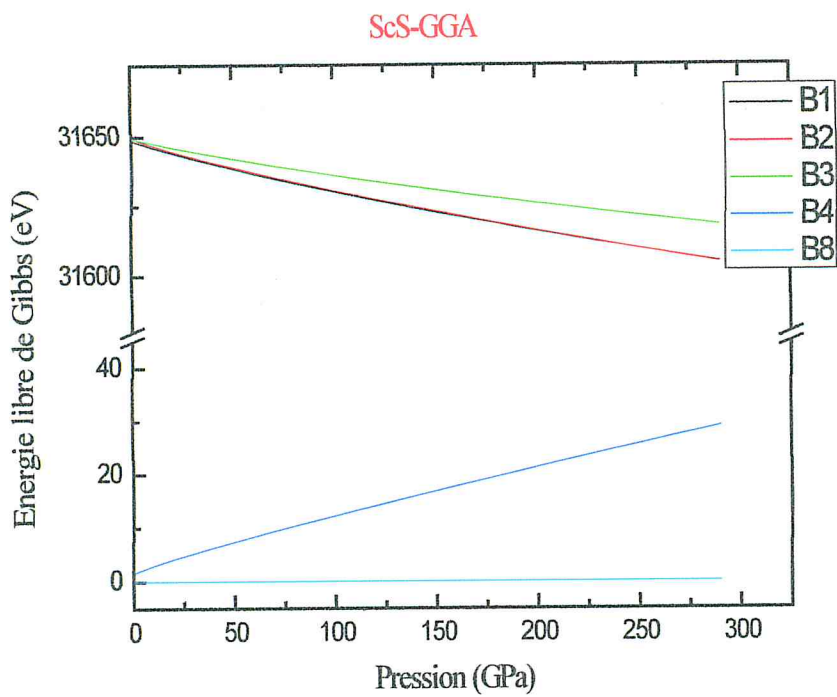


Figure II.16 : la variation de l'enthalpie (l'énergie libre de Gibbs) en fonction de la pression pour ScS dans les deux approximations « GGA » et « LDA ».

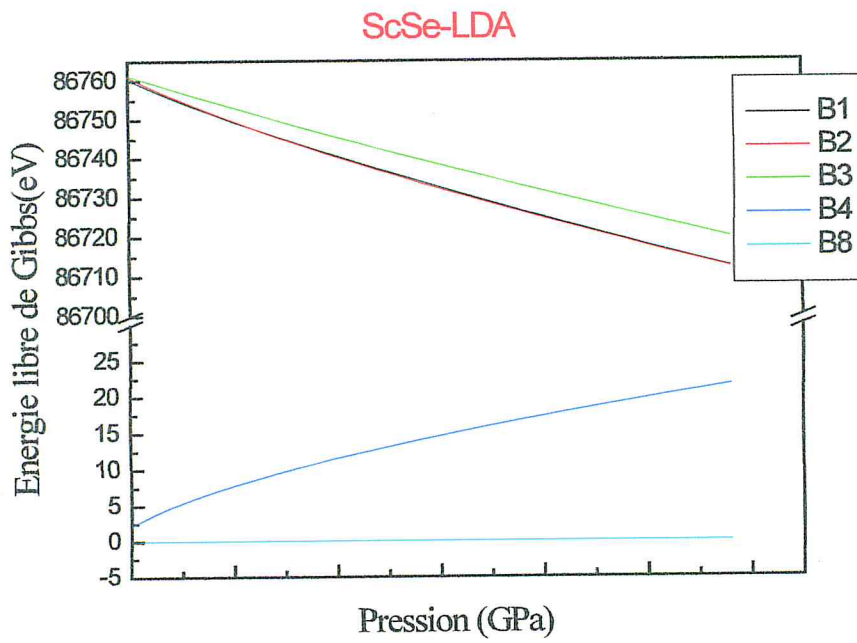
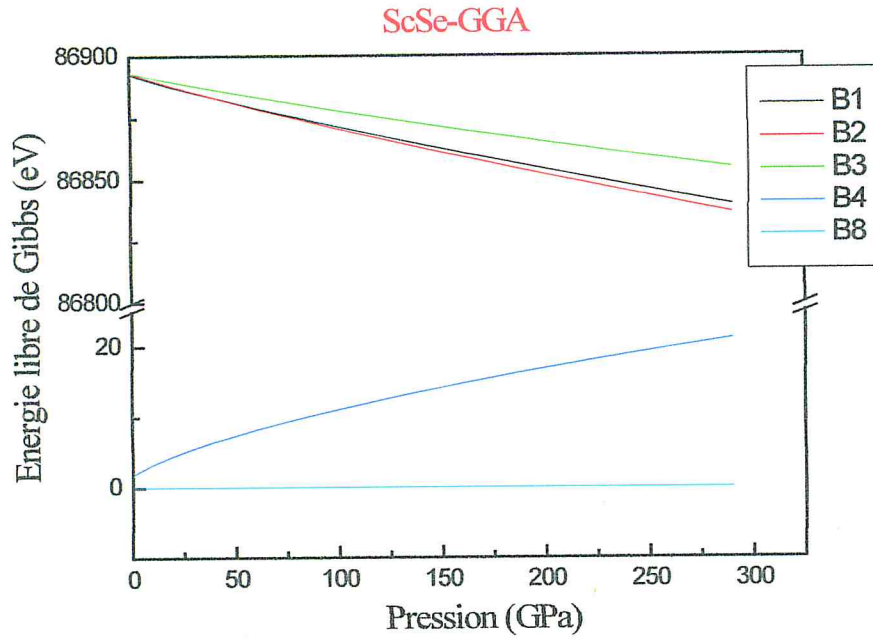


Figure II.17 : la variation de l'enthalpie (l'énergie libre de Gibbs) en fonction de la pression pour ScSe dans les deux approximations « GGA » et « LDA ».

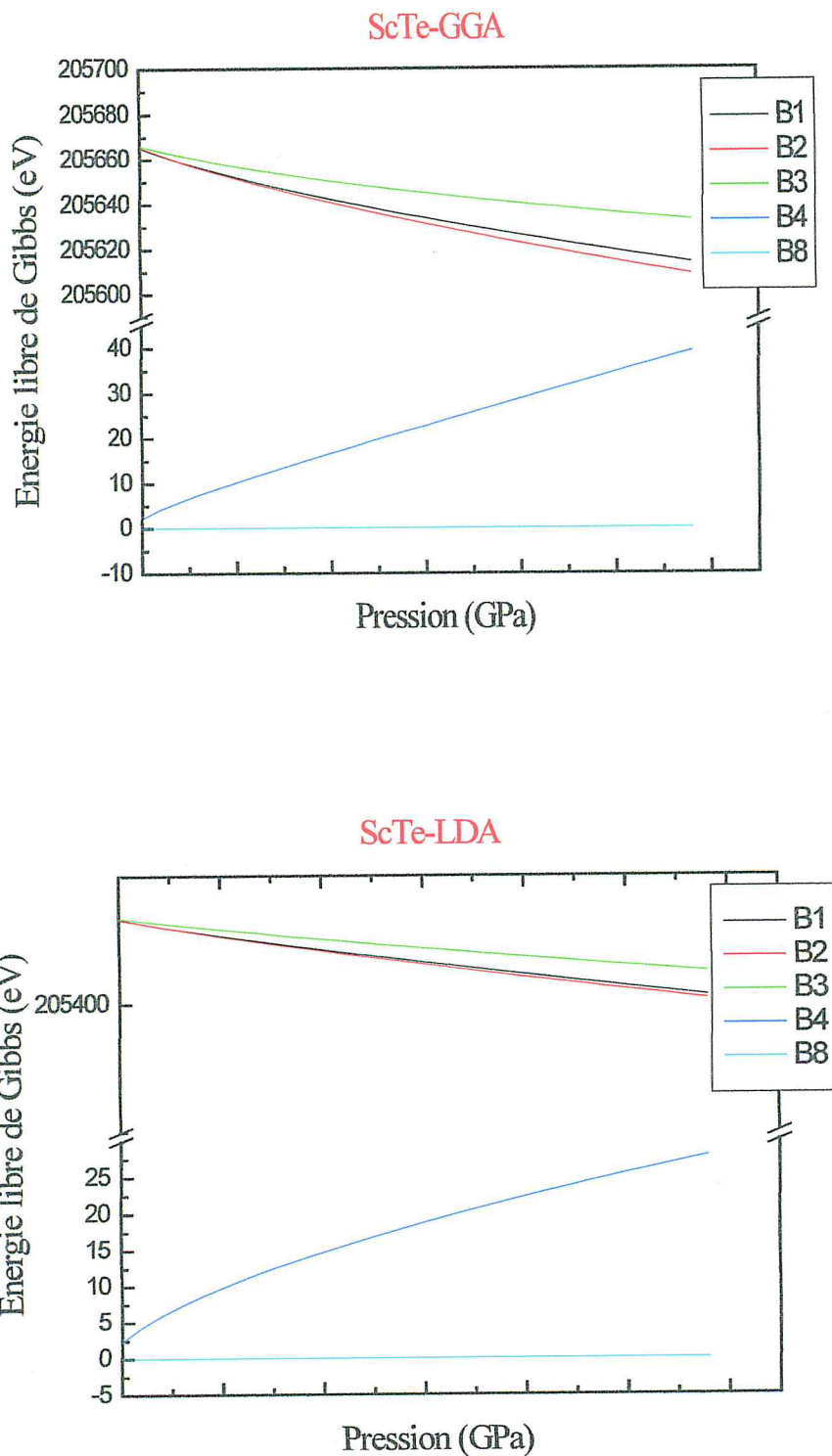


Figure II.18 : la variation de l'enthalpie (l'énergie libre de Gibbs) en fonction de la pression pour ScTe dans les deux approximations « GGA » et « LDA ».

Références de Chapitre II

- [1] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A1133, 140 (1965).
- [2] Zheng Zh, Greedan JE, Rare earth elements and materials. In Meyers RA (ed) Encyclopedia of Physical Science and Technology – Inorganic Chemistry. Elsevier Science, (2004).
- [3] Dismukes, J. P.; White, J. G. "The Preparation, Properties, and Crystal Structures of Some Scandium Sulfides in the Range Sc₂S₃-ScS". Inorg. Chem. 3 (9). (1964) 1220–1228.
- [4] A. R. Moodenbaugh, D. C. Johnston, R. Viswanathan, et al. " J. Low Temp. Phys. 33 (1978) 175/203, 177, 194/5.
- [5] V. A. Obolonchik, L. A. Ivanchenko, I. P. Skripka (Poroshkovaya Met. 1976 No. 7, p. 83/90; Soviet Powder Met. Metal Ceram. 15 [1976] 563/9).
- [6] V. P. Zhuze, A. V. Golubkov, M. G. Karin, K. K. Sidorin, A.I. Shelykh (Fiz. Tverd. Tela [Leningrad] 24 (1982) 1017/25; Soviet Phys.-Solid State 24 (1982) 577/82).
- [7] Menkov, A.A., Komissurova, L.N., Simanov, Ju.P. Dokl. Akad. Nauk SSSR 141 (1961) 364
- [8] A. Jayaraman (in: K. A. Gschneidner, LeRoy Eyring, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 2, North-Holland, Amsterdam (1979), p. 575/611, 577).
- [9] Cornish, A. J. Acta Metall. (1958, 6, 371.
- [10] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390, 1944.
- [11] A. Svane, P. Strange, W.M. Temmerman, Z. Szotek, H. Winter, L. Petit, Phys. Stat. Solidi B 229 (2001) 1459.
- [12] Suhithi. M. Peiris, Michael T. Green, Dion L. Heinz, Jeremy K. Burdett, Inorg.Chem. 35 (1996) 6933.
- [13] A. Maachou, H. Aboura, B. Amrani, R. Khenata , S. Bin Omran , Dinesh Varshney. Computational Materials Science, Volume 50, (2011) 3123-3125
- [14] Brozek, V., Flahaut, J., Guittard, M., Julien-Pouzol, M., Pardo, M.P.: Bull. Soc. Chim. Fr. (1974) 1740
- [15] L. H. Brixner. "J. Inorg. Nucl. Chem. 15 (1960) 199/201.
- [16] E. Engel, S. H. Vosko, Phys. Rev. B 47 (1993) 13164.
- [17] A. D. Becke, E.R Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221 101 (2006).

Références bibliographique

- [18] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009).
- [19] N. S. Houat, A. Zaoui, M. Ferhat, J. Phys. : Condens. Matter 19 (2007) 106221.
- [20] Dismukes, J. P.; White, J. G. (1964). "The Preparation, Properties, and Crystal Structures of Some Scandium Sulfides in the Range Sc_2S_3 -ScS". Inorg. Chem. 3 (9): 1220–1228. Doi: [10.1021/ic50019a004](https://doi.org/10.1021/ic50019a004)
- [21] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B 49, 16223, 1994.
- [22] Mujica A, Rubio A., Munoz A .and Needs R. J., Rev. Mod. phys., 75:863 -912 (2003).
- [23] Hänström A. and Lazor P., J .alloys and comp., 305 :209 -215(2000).
- [24] A. Chatterjee, A. K. Singh, and A. Jayaraman, Phys. Rev. B 1972; 6 pp. 2285-2291.

Conclusion générale

Conclusion générale

Tout au long de ce travail, nous avons étudié à basse et à haute pression, les différentes propriétés structurales et électroniques des composés binaires de groupe $III_b - VI_a$ ScX (X= S, Se, Te) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité implémentée dans le code Wien 2k.

Dans la première partie de ce travail, nous avons réalisé une série de calculs ab-initio basés sur la méthode FP-LAPW en traitant l'énergie d'échange et de corrélation avec les deux approximations LDA et GGA, dans le but de déterminer les différentes propriétés structurales qui caractérisent l'état fondamental des chalcogénures de Scandium (ScS, ScSe, ScTe).

Nous avons donc étudié la variation de l'énergie totale de chaque composé dans différentes structures cristallines, i.e. chlorure de sodium NaCl (B1), chlorure de césium CsCl (B2), arséniure de nickel NiAs (B8), zinc blende (B3) et Wurtzite (B4) afin de trouver l'état fondamentale et prédire les transitions de phases structurales et les valeurs de pressions relatives correspondantes. Nous avons trouvé que le minimum de l'énergie totale des trois matériaux dans les cinq phases prédites correspond à la phase NiAs, ce qui explique que la phase B8 est bien l'état fondamental de ces trois binaires ScS, ScSe et ScTe, que ce soit avec la LDA ou bien la GGA. Nous avons aussi constaté qu'à haute pression, ces composés peuvent adopter l'une des trois structures B1, B2 ou B3, et non la phase B4. Les valeurs obtenues des paramètres structuraux tels que le paramètre de maille, le module de compressibilité et son dérivé, sont en très bon accord avec les mesures expérimentales et les valeurs théoriques disponibles.

Ensuite, nous avons calculé aussi les structures de bande, les densités d'état partielles et totales des différents composés selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à la structure la plus stable NiAs, en utilisant les deux approximations LDA et GGA. Nous avons remarqué un chevauchement entre la bande de valence et celle de la conduction. Ce qui donne des matériaux caractérisés par une structure de bande présentant un caractère métallique.

Enfin et en dernier lieu, à l'aide d'un calcul statique de l'énergie libre de Gibbs, nous avons trouvé que la phase B8 est l'état fondamental; d'autre part, la phase Wurtzite et en raison de la faible différence d'énergie à basse pression avec la phase B8, semble bien être une phase stable pour ces trois matériaux, par conséquent ces composés peuvent être synthétisés dans la structure hexagonale Wurtzite.

Il est très clair que l'étude de la stabilité et la transition de phases des composés binaire à base de scandium est trop compliqué, et donc pour palier à ce genre de problèmes et trancher de façon décisive, nous comptons bien faire appel à la théorie de la fonctionnelle de la densité des phonons

Conclusion générale

DFPT dans une étude dynamique, et à l'approximation quasi harmonique QHA dans une étude thermodynamique, qui sont implémentées dans le code Quantum espresso, dans le but de chercher la stabilité dynamique et thermodynamique de ces matériaux.

