



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Med Khider Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

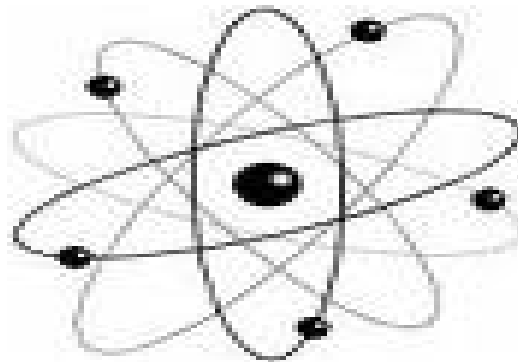


Département des Sciences de la Matière

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique des Matériaux



Mémoire de fin d'étude en Master

Intitulé :

***Etude des propriétés structurales, électroniques,
élastiques et optiques des composés à base de
Scandium.***

Présenté par:

CHELLOUAI Adel

Devant le Jury Composé par :

SENGOUGA Nouredine

LAKEL Said

MEFTAH Amjad

Professeur

M.C. « A »

Professeur

Université Med Khider- Biskra

Université Med Khider- Biskra

Université Med Khider - Biskra

Président

Rapporteur

Examineur

Année Universitaire
2013-2014

Created with

nitroPDF professional

download the free trial online at nitropdf.com/professional

Dédicace

Je dédie ce travail à la mémoire de mon père qui reste toujours à mon cœur et la miséricorde de Dieu et ma chère mère son amour et patience mérite ma reconnaissance.

A mon frère et mes sœurs
qui n'ont pas cessé de
m'encourager.

Remerciements

Je tiens à remercier mon Dieu pour tout puissant.

Mes remerciements les plus sincères vont à Mr LAKEL Said, mon encadrant, pour ses conseils, sa disponibilité et son soutien qui furent précieux et son encouragement m'a permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions.

J'aussi remercie les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail, Mes remerciements s'adressent aussi à mes enseignants du Département de sciences matière.

Bien entendu, je tiens à être reconnaissant à ma mère, pour sa sacrifice et sa patience tout au long de mes études.

Je remercie également tous mes collègues et mes amis pour les beaux moments.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

Liste des figures.....	I
Liste des tableaux	V
Introduction générale	1

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

I-1. Introduction.....	3
I-2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin.....	3
I-2-1. L'approximation de Born-Oppenheimer	4
I-2-2. L'approximation de Hartree et de Hartree-Fock.....	5
I-3. La théorie de la fonctionnelle de densité.....	7
I-3-1.Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité	7
I-3-2.Théorèmes de Hohenberg et Kohn	8
I-3-3. Les équations de Kohn et Sham	9
I-3-4.Fonctionnelle d'échange-corrélation	10
I-3-4-1.Approximation de la Densité locale (LDA)	10
I-3-4-2.Approximation du Gradient généralisé (GGA)	11
I-4. Les implémentations dans un code ondes planes	11
I-4-1. Théorème de Bloch	11
I-4-2. Échantillonnage de la zone de Brillouin	12
I-4-3. La méthode onde planes	13
I-4-4. 1. L'énergie de coupure	13
I-5. Méthode de calcul	14
I-5 -1. Pseudo potentiel	14
I-5. Code de CASTEP.....	14
I-6.Conclusion	15
Références	15

Chapitre II : Les propriétés élastiques et optiques

II-1.Introduction.....	17
II-2.les propriétés élastiques.....	17
II-2-1.Introduction	17
II-2-2.Elasticité cristalline.....	18
II-2-3.Tenseur de déformation.....	19
II-2-4.Relation contrainte-déformation.....	21
II-2-6.Extension uni-axiale: (Module de Yong).....	23
II-2-7.Contraction la terle et coefficient de poisson.....	23
II-2-8.Cisaillement simple.....	24
II-2-9.Compression uniforme: (module de compressibilité).....	24
II-2-10.Formules des modules d'élasticité pour des solides polycristallines.....	25
II-2-10-1.Les conditions de stabilité mécanique.....	26
II-2-10-2.Les factor d'anisotropes.....	26
II-2-11.La température de Debye.....	26
II-3.Les propriétés optiques.....	27
II-3-1.Introduction.....	27
II-3-2.La réponse linéaire au champ électrique.....	27
II-3-3.La polarisabilité.....	31
II-3-4.L'indice de réfraction complexe.....	32
II-3-5.La réflectivité.....	32
II-3-6.Le coefficient d'absorption	32
II-4.Conclusion.....	33
Références.....	33

Chapitre III: Résultats et discussions

III-1.Introduction.....	34
-------------------------	----

TABLE DES MATIERES

III-2. Propriétés structurales des composés ScN, ScP, ScAs et ScSb	34
III-3. Détails de calculs.....	34
III-3-1. Paramètres d'entrée.....	34
III-3-2-1. Convergence d'Ecut et NKpoint.....	36
III-3-2-1-1. Pour le composé ScN.....	36
III-3-2-1-2. Pour le composé ScP.....	37
III-3-2-1-1. Pour le composé ScAs.....	38
III-3-2-1-2. Pour le composé ScSb.....	39
III-3-2-1-1. Optimisation des structures	40
III-3-2-1-2. Détermination des paramètres de maille	40
III-3-2-1-1. Pour le composé ScN.....	41
III-3-2-1-2. Pour le composé ScP.....	42
III-3-2-1-1. Pour le composé ScAs.....	42
III-3-2-1-2. Pour le composé ScSb.....	43
III-3-2-1-2. Optimisation de volume	43
III-3-2-1-1. Pour le composé ScN.....	43
III-3-2-1-2. Pour le composé ScP.....	44
III-3-2-1-1. Pour le composé ScAs.....	45
III-3-2-1-2. Pour le composé ScSb.....	46
III-4. Les propriétés élastiques	47
III-4-1. Introduction.....	47
III-4-2. Les constantes élastiques.....	48
III-4-2-1. Pour le composé ScN.....	48
III-4-2-2. Pour le composé ScP.....	48
III-4-2-3. Pour le composé ScAs.....	49
III-4-2-4. Pour le composé ScSb.....	49
III-4-3. Les modules élastiques.....	49
III-4-3-1. Pour le composé ScN.....	50
III-4-3-2. Pour le composé ScP.....	50
III-4-3-3. Pour le composé ScAs.....	51
III-4-3-4. Pour le composé ScSb.....	51

TABLE DES MATIERES

III-4-4. Température de Debye.....	52
III-5. Les propriétés électroniques des composés ScNet ScP et ScAs ScSb.....	53
III--5-1. Introduction.....	53
III--5-2. Calcul de structure des bandes et des densités d'états électroniques.....	54
III-5-2-1. le composé ScN.....	55
III-5-2-2. le composé ScP.....	58
III-5-2-3. le composé ScAs.....	64
III--5-2-4. le composé ScSb.....	70
III-6. Les propriétés optiques	75
III-6-1. La fonction diélectrique	76
III-6-2. L'indice de réfraction	79
III-6-3. L'Absorption	83
III-6-4. La Réflectivité.....	86
III-6-4. Conclusion	89
Références	89
Conclusion générale	91

Liste des figures

Figure (I-1): convergence d'Ecut.....	13
Figure (II-1) : Variation de l'énergie interne E et de la force F d'un système de deux atomes en fonction de la distance inter-atomique.....	18
Figure II-2 : Déformation générale entre deux points voisins.....	18
Figure II-3 : Allongement d'éprouvette.....	23
Figure II-4 : l'angle de cisaillement et la contrainte de cisaillement.....	24
Figure II-5: compression uniforme.....	24
Figure (III-1) : présente la structure cristalline de ScN	35
Figure (III-2) : convergence de L'énergie totale de ScN en fonction l'énergie de coupure (Ecut) pour Nkpoints (8 8 8).....	36
Figure (III-3) : convergence de L'énergie totale de ScN en fonction du nombre de Kpoint pour $E_{cut}=1050$	37
Figure (III-4) : convergence de L'énergie totale de ScP en fonction l'énergie de coupure (Ecut) pour Nkpoints (8 8 8).....	37
Figure (III-5) : convergence de L'énergie totale de ScPen fonction du nombre de Kpoint pour $E_{cut}=800$	38
Figure (III-6) : convergence de L'énergie totale de ScAs en fonction l'énergie de coupure (Ecut) pour Nkpoints (8 8 8).....	38
Figure (III-7) : convergence de L'énergie totale de ScAs en fonction du nombre de Kpoint pour $E_{cut}=800$	39
Figure (III-8) : convergence de L'énergie totale de ScSb en fonction l'énergie de coupure (Ecut) pour Nkpoints (8 8 8).....	39
Figure (III-9) : convergence de L'énergie totale de ScSb en fonction du nombre de Kpoint pour $E_{cut}=800$	40
Figure (III-10) : Variation de l'énergie totale en fonction de volume de maille primitive de ScN	44
Figure (III-11) : Variation de l'énergie totale en fonction de volume de maille primitive de ScP	44
Figure (III-12) : Variation de l'énergie totale en fonction de volume de maille primitive de ScAs	45

Figure (III-13) : Variation de l'énergie totale en fonction de volume de maille primitive de ScSb	46
Figure(III-14) : Les étapes d'algorithme créés dans un fichier d'entrée pour calculer des Les constantes élastiques.....	47
Figure (III-15) : la première zone de Brillouin d'un réseau cubique à face centré	54
Figure (III-16) : la structure de bonde de ScN et la densité d'état total en l'approximation GGA	55
Figure (III-17) : le DOS partiel de l'atome Sc pour orbitales s et p et d en l'approximation GGA	56
Figure (III-18) : le DOS partiel de l'atome N pour orbitales s et p en l'approximation GGA	56
Figure (III-19) : le DOS partiel de ScN en l'approximation GGA.....	57
Figure (III-20) : le DOS partiel de ScN et total en l'approximation GGA	57
Figure (III-21) : la structure de bonde de ScP et la densité d'état total en l'approximation GGA	58
Figure (III-22) : le DOS partiel de l'atome Sc pour orbitales s et p et d en l'approximation GGA	59
Figure (III-23) : le DOS partiel de l'atome P pour orbitales s et p en l'approximation GGA	59
Figure (III-24) : le DOS partiel de ScP en l'approximation GGA.....	60
Figure (III-25) : le DOS partiel de ScP et total en l'approximation GGA	60
Figure (III-26) : la structure de bonde de ScP et la densité d'état total en l'approximation LDA	61
Figure (III-27) : le DOS partiel de l'atome Sc pour orbitales s et p et d en l'approximation LDA	61
Figure (III-28) : le DOS partiel de l'atome P pour orbitales s et p en l'approximation LDA	62

Figure (III-29) : le DOS partiel de ScP en l'approximation LDA.....	62
Figure (III-30) : le DOS partiel de ScP et total en l'approximation LDA	63
Figure (III-31) : la structure de bande de ScAs et la densité d'état total en l'approximation GGA	64
Figure (III-32) : le DOS partiel de l'atome Sc pour orbitales s et p et d en l'approximation GGA	65
Figure (III-33) : le DOS partiel de l'atome As pour orbitales s et p en l'approximation GGA	65
Figure (III-34) : le DOS partiel de ScAs en l'approximation GGA.....	66
Figure (III-35) : le DOS partiel de ScAs et total en l'approximation GGA	66
Figure (III-36) : la structure de bande de ScAs et la densité d'état total en l'approximation LDA	67
Figure (III-37) : le DOS partiel de l'atome Sc pour orbitales s et p et d en l'approximation LDA	67
Figure (III-38) : le DOS partiel de l'atome As pour orbitales s et p en l'approximation LDA	68
Figure (III-39) : le DOS partiel de ScAs en l'approximation LDA.....	68
Figure (III-40) : le DOS partiel de ScAs et total en l'approximation LDA	69
Figure (III-41) : la structure de bande de ScSb et la densité d'état total en l'approximation GGA	70
Figure (III-42) : le DOS partiel de l'atome Sc pour orbitales s et p et d en l'approximation GGA	71
Figure (III-43) : le DOS partiel de l'atome Sb pour orbitales s et p en l'approximation GGA	71
Figure (III-44) : le DOS partiel de ScSb en l'approximation GGA.....	72
Figure (III-45) : le DOS partiel de ScSb et total en l'approximation GGA	72
Figure (III-46) : la structure de bande de ScSb et la densité d'état total en l'approximation LDA	73
Figure (III-47) : le DOS partiel de l'atome Sc pour orbitales s et p et d en l'approximation LDA	73

Figure (III-48) : le DOS partiel de l'atome Sb pour orbitales s et p en l'approximation GGA	74
Figure (III-49) : le DOS partiel de ScSb en l'approximation LDA.....	74
Figure (III-50) : le DOS partiel de ScSb et total en l'approximation LDA	75
Figure (III-51) la fonction diélectrique de ScN en l'approximation GGA et LDA....	76
Figure (III-52) la fonction diélectrique de ScP en l'approximation GGA et LDA....	77
Figure (III-53) la fonction diélectrique de ScAs en l'approximation GGA et LDA...	78
Figure (III-54) la fonction diélectrique de ScSb en l'approximation GGA et LDA...	79
Figure (III-55) L'indice de réfraction de ScN en l'approximation GGA et LDA.....	80
Figure (III-56) L'indice de réfraction de ScP en l'approximation GGA et LDA.....	81
Figure (III-57) L'indice de réfraction de ScAs en l'approximation GGA et LDA ...	82
Figure (III-58) L'indice de réfraction de ScSb en l'approximation GGA et LDA ...	83
Figure (III-59) L'absorption de ScN en l'approximation GGA	84
Figure (III-60) L'absorption de ScP en l'approximation GGA	84
Figure (III-61) L'absorption de ScAs en l'approximation GGA.....	85
Figure (III-62) L'absorption de ScSb en l'approximation GGA	86
Figure (III-63) La Réflectivité de ScN en l'approximation GGA	86
Figure (III-64) La Réflectivité de ScP en l'approximation GGA	87
Figure (III-65) La Réflectivité de ScAs en l'approximation GGA	88
Figure (III-66) La Réflectivité de ScSb en l'approximation GGA	89

Liste des Tableaux

Tableau (II-1)	Le nombre des constantes élastiques indépendant pour différente structure cristalline avec leur groupe ponctuel.	22
Tableau (III-1)	les paramètres d'entrée.	35
Tableau (III-2)	valeurs des paramètres optimisés par le code CASTEP de matériau ScN.	41
Tableau (III-3)	représenté les forces après l'optimisation du matériau ScN.	41
Tableau (III-4)	valeurs des paramètres optimisés par le code CASTEP de matériau ScP.	42
Tableau (III-5)	représenté les forces après l'optimisation du matériau ScP.	42
Tableau (III-6)	valeurs des paramètres optimisés par le code CASTEP de matériau ScAs.	42
Tableau (III-7)	représenté les forces après l'optimisation du matériau ScAs	42
Tableau (III-8)	valeurs des paramètres optimisés par le code CASTEP de matériau ScSb.	43
Tableau (III-9)	représenté les forces après l'optimisation du matériau ScSb	43
Tableau (III-10)	les propriétés structurales de ScN paramètre de maille, le module de compressibilité B.	44
Tableau (III-11)	les propriétés structurales de ScP paramètre de maille, le module de compressibilité B	45
Tableau (III-12)	les propriétés structurales de ScAs paramètre de maille, le module de compressibilité B.	45
Tableau (III-13)	les propriétés structurales de ScSb paramètre de maille, le module de compressibilité B.	46
Tableau (III-14)	les constantes élastiques C_{ij} en (GPA) du ScN en LDA et GGA.	48
Tableau (III-15)	les constantes élastiques C_{ij} en (GPA) du ScP en LDA et GGA.	48
Tableau (III-16)	les constantes élastiques C_{ij} en (GPA) du ScAs en LDA et GGA.	49
Tableau (III-17)	les constantes élastiques C_{ij} en (GPA) du ScSb en LDA et GGA.	49
Tableau (III-18)	les facteurs d'anisotropes A, le module de Yong (E) le module de cisaillement (G) et le coefficient de poisson (ν) pour ScN en GPA calculé par LDA et GGA.	50

Liste des Tableaux

Tableau (III-19)	es facteurs d'anisotropes A, le module de Yong (E) le module de cisaillement (G) et le coefficient de poisson (ν) pour ScP en GPA calculé par LDA et GGA.	50
Tableau (III-20)	les facteurs d'anisotropes A, le module de Yong (E) le module de cisaillement (G) et le coefficient de poisson (ν) pour ScAs en GPA calculé par LDA et GGA.	51
Tableau (III-21)	les facteurs d'anisotropes A, le module de Yong (E) le module de cisaillement (G) et le coefficient de poisson (ν) pour ScAs en GPA calculé par LDA et GGA.	51
Tableau (III-22)	La vitesse longitudinale V_l (m/s), transversale V_t (m/s), et moyenne V_m (m/s) calculée à partir des modules élastiques la température de Debye θ_D (K) est calculée à partir de la vitesse moyenne du son pour ScN, ScP, ScAs et ScSb calculée par LDA et GGA.	52
Tableau (III-23)	Les valeurs expérimentales et calculés d'Eg.	55
Tableau (III-24)	la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$ de ScN en l'approximation GGA et LDA.	77
Tableau (III-25)	la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$ de ScP en l'approximation GGA et LDA.	77
Tableau (III-26)	la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$ de ScAs en l'approximation GGA et LDA.	78
Tableau (III-27)	la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$ de ScSb en l'approximation GGA et LDA.	79
Tableau (III-28)	L'indice de réfraction $n(0)$ de ScN en l'approximation GGA et LDA.	80
Tableau (III-29)	L'indice de réfraction $n(0)$ de ScP en l'approximation GGA et LDA.	81
Tableau (III-30)	L'indice de réfraction $n(0)$ de ScAs en l'approximation GGA et LDA.	82
Tableau (III-31)	L'indice de réfraction $n(0)$ de ScSb en l'approximation GGA et LDA.	83

Abstract:

Using the program (CASTEP) which uses a method of pseudo-potential, which is based on density functional theory (DFT), we calculate the properties of the structural, electronic, mechanical and optical of compounds (ScN, ScP, ScAs and ScSb) have used the generalized gradient approximation (GGA) and the Local Density Approximation (LDA), to calculate the exchange and correlation potential (V_{xc}) for calculating structural properties (grid constant and rigidity constant), electronic properties (band structure and density of states), elastic properties (elastic constants, the elastic modules and optical properties (dielectric coefficient, refraction index and absorption coefficient ...), and the results obtained agree experimental results available.

Keywords: ab initio calculation, DFT, electronic, elastic, and optical properties.

Résumé :

En utilisant le programme (CASTEP) qui utilise la méthode de pseudo-potentiel, qui est basé de la théorie fonctionnelle de densité (DFT). Nous calculons les propriétés structurales, électroniques, mécaniques et optiques des composés (ScN, ScP, ScAs et ScSb) ont utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation gradient généralisée (GGA), pour calculer le potentiel d'échange et corrélation (V_{xc}) à l'objectif du calcul des propriétés structurelles (constant de maille et constant de rigidité), les propriétés électroniques (structures de bande et densité d'états) , les propriétés élastiques (les constantes élastiques, le module élastiques) et optiques (coefficient diélectrique et de l'indice de réfraction, coefficient d'absorption ...) et les résultats obtenus accord aux les résultats expérimentaux disponibles.

Mots clés : calcul abinitio, DFT, propriétés électroniques, élastiques, et optiques.

ملخص:

باستعمال برنامج (CASTEP) الذي يستخدم طريقة شبه الكمون والتي تركز على نظرية الكثافة الدالية (DFT) قمنا بحساب الخصائص البنوية والالكترونية و الميكانيكية و الضوئية للمركبات (ScN, ScP ScAs) ولقد استعملنا تقريب كثافة الموضع (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) لأجل حساب كمون التبادل والترابط (V_{xc}) لحساب الخصائص البنوية (ثابت الشبكة و ثابت الصلابة , الالكترونية (عصابات الطاقة و كثافة الحالات), الخصائص المر ونية (معاملات المر ونة و ثوابت المر ونة) و الضوئية (معامل العزل و قرينة الانكسار +معامل الامتصاص...) والنتائج المتحصل عليها توافق النتائج التجريبية المتوفرة.

الكلمات المفتاحية : الخصائص البنوية والالكترونية, المر ونية, الميكانيكية, الضوئية, abinitio, DFT.

Introduction générale :

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil incontournable dans le calcul des propriétés structurales, électroniques et élastiques des systèmes les plus complexes ainsi leur propriétés physique. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

Cette simulation a été effectuée par le code CASTEP [1] (Cambridge serial total Energie Package). Ce programme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) il a utilisé une technique de couplage entre « PW » l'approche des ondes planes et « PP » les pseudo-potentiels [2]. Ce programme permet d'obtenir l'énergie totale à l'état fondamental du système.

Le but de ce travail est de calculer les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des composés ScX (X= N, P, As et Sb). Le manuscrit est composé de trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous rappelons le principe de la densité fonctionnelle de la théorie (DFT) [3] qui regarde la densité électronique comme variable fondamentale et toutes les propriétés physiques, notamment l'énergie totale du système d'électrons, peuvent être exprimés comme une fonction de celle-ci. Cette densité peut être obtenue par la résolution des équations de Kohn et Sham [4], pour un système d'équation de Schrödinger mono électroniques par des approximations dite LDA [5] ou GGA [6].

Le deuxième chapitre présente les propriétés élastiques et optiques. Dans la première partie nous présenterons les formules relatives aux constantes élastiques de tous les groupes ponctuels ainsi que les modules de rigidité, la fin de ce chapitre sera quelques formules sur les propriétés optiques.

Le troisième chapitre a été consacré à la présentation des résultats de nos calculs avec une discussion parallèle et une comparaison de ceux-ci avec des résultats d'autres travaux expérimentaux et théoriques disponibles.

Finalement, on termine par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Références:

- [1] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard; P.J. Hasnip S. J. Clark, M. C. Payne, "First principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code", *J Phys. Condens. Matter*, 14, 2717-2743 (2002).
- [2] D. Vanderbilt "Soft self-consistent pseudopotential in a generalized eigenvalue formalism" *Phys. Rev. B* 41:7892-7895, 1990.
- [3] P. Hohenberg, and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev. B* 136:864, 1964.
- [4]. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev* **140 (4A)** 1133 (1965).
- [5] François Bottin, et Gilles Zerah, Parallélisation 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).

I-1 .Introduction:

Les codes de calcul dans tous les domaines et spécialement l'état de la matière, solide liquide ou gaz ont été mis en service ces deux ou trois dernières décennies. Devenus de plus en plus sophistiqués pour décrire plus précisément l'interaction des phases. Ces codes utilisent les méthodes Ab initio ou le premier principe, utilisant les constantes atomiques pour résoudre l'équation de Schrödinger. La DFT (densité fonctionnelle théorie) implantée dans ces codes c'est imposée comme meilleure méthode, pour le calcul quantique de la structure électronique de la matière. L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique (étude de la structure de la matière par les méthodes traditionnelles), par la densité électronique de charges [1].

I-2 .L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin :

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourds (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [2] :

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

Où H est l'hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et potentielle), aussi bien ceux apportés par les noyaux que ceux apportés par les électrons. E est l'énergie totale du cristal, et Ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toute l'information du système.

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

r_i ($i=1, \dots, N_e$) représente les coordonnées des électrons, N_e est le nombre d'électrons et R_i ($i=1, \dots, N_\alpha$) sont les coordonnées des noyaux, N_α est le nombre d'atomes dans le système. L'opérateur hamiltonien comprend toutes les formes d'énergie notamment :

1) L'énergie cinétique totale des électrons:

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} T_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \quad (\text{I-3})$$

Avec m la masse de l'électron.

2) L'énergie cinétique totale des noyaux:

$$T_z = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \left(-\frac{\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M} \right) \quad (\text{I-4})$$

Avec M la masse du noyau.

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

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{\alpha\beta} \tag{I-5}$$

4) L'énergie d'interaction des noyaux entre eux :

$$U_z = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} \tag{I-6}$$

Z_α et Z_β sont la charge des noyaux α et β .

5) L'énergie d'interaction noyaux-électrons :

$$U_{ez} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} U_{i\alpha} \tag{I-7}$$

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

$$(T_e + T_z + U_e + U_z + U_{ez}) \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = E \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots). \tag{I-8}$$

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

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

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, ce qui est justifiée par le fait que la masse des noyaux est bien supérieure à celle des électrons. Ces électrons se trouvent à tout moment dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux, c'est-à-dire pour des particules aussi rapides que le sont les électrons ce sont les positions instantanées des noyaux qui importent. Quant aux noyaux, leur mouvement ne pourra être affecté par la position instantanée de chacun des électrons, ce n'est que la moyenne des mouvements de l'ensemble des électrons qui peut avoir de l'importance. L'hypothèse la plus grossière que l'on pourrait faire est celle qui imposerait que les noyaux atomiques soient immobiles. En adoptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante, mais que l'on peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine. Compte tenu de ce que $T_z=0$ et $U_z=0$, nous pouvons définir une fonction d'onde Ψ_e comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau hamiltonien, c'est l'hamiltonien des électrons qui est donné

$$H_e = T_e + U_e + U_{ez} \tag{I-9}$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit:

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \tag{I-10}$$

$$\left[\sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \frac{1}{2} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha^0|} \right] \Psi_e(r, R_\alpha^0) = E_e(R_\alpha^0) \Psi_e(r, R_\alpha^0) \tag{I-11}$$

Dans cette équation comme dans l'expression de Ψ_e , le R_α^0 apparaît non plus comme une variable mais plutôt comme un paramètre.

E_e : représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ électrique créé par les noyaux fixes.

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction Ψ . En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree.

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

L'approximation de Hartree- Fock [4] consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créée par les autres électrons et noyaux [4]. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron. Cela permet de remplacer le potentiel du type $1/r_{ij}$ qui dépend des coordonnées de deux électrons par une expression définissant l'interaction électronique qui dépend des coordonnées des chaque électron isolé. Alors on peut écrire :

$$H = \sum_i H_i \tag{I-12}$$

Avec
$$H_i = -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + U_i(r) + V_i(r_i, R_k^0) \tag{I-13}$$

$U_i(r) = - \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_k^0|}$ est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k). R_k^0 est la position fixe de noyau.

$V_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|}$. Est le champ effectif de Hartree.

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}) \tag{I-14}$$

Représente le potentiel moyen du cristal, il trouve le potentiel périodique dus aux ions et les effets dus aux interactions de l'électron avec tous les autres électrons. Dans cette l'énergie de ce système électronique est égale à la somme des énergies de tous les électrons:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3 \dots \mathbf{r}_n) = \psi_1(\mathbf{r}_1), \psi_2(\mathbf{r}_2), \psi_3(\mathbf{r}_3) \dots \psi_n(\mathbf{r}_n) \tag{I-15}$$

Avec $H_e \Psi_e = E_e \Psi_e$ (I-16)

On construit l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron par le champ Hartree :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(\mathbf{r}) + V_i(\mathbf{r}_i) \right] \psi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_i). \tag{I-17}$$

L'électron ce caractère comme un fermion donc la fonction d'onde totale doit être Antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est Négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut Fock, a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de pauli, donc la fonction d'onde électroniques 'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [4] :

$$\Psi_{Hartree-Fock}(\{\mathbf{r}\}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_\alpha(\mathbf{r}_1) & \psi_\beta(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_\nu(\mathbf{r}_1) \\ \psi_\alpha(\mathbf{r}_2) & \psi_\beta(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_\nu(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_\alpha(\mathbf{r}_n) & \psi_\beta(\mathbf{r}_n) & \dots & \psi_\nu(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix} \tag{I-18}$$

Où $\frac{1}{\sqrt{n}}$ est la constante de normalisation.

I-3. La théorie de la fonctionnelle de densité.

I-3-1.Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité :

La résolution de l'équation stationnaire reste une tâche très difficile compte tenu de sa complexité, lors de son application à des systèmes réels incluant plusieurs atomes et électrons.

Cependant dans la plupart des cas, des traitements simplifiés basés sur la théorie du champ moyen sont adéquats pour donner réponse au problème.

Une preuve formelle a ces approches est établie en particulier dans la théorie de la fonctionnelle densité (DFT), cette dernière a pour principe fondamental, que n'importe quelle propriété d'un système de particules interagissant entre elle, peut être considérée comme une fonctionnelle de la densité à l'état fondamental du système $\rho(r)$. Ceci dit, une fonction scalaire de la position $\rho(r)$, détermine principalement, toute l'information relative aux fonctions d'onde du système à l'état fondamental, ainsi que dans les états excités.

Les preuves d'existence de telles fonctionnelles, disponibles dans les premiers travaux de Hohenberg et Kohn [5] ainsi que Mermin [6], sont relativement simples. Cependant les auteurs ne fournissent aucun conseil sur la construction de ces fonctionnelles et nulle fonctionnelle exacte n'est connue pour un système plus d'un électron.

La théorie de la fonctionnelle de densité aurait suscité peu de curiosité de nos jours, si ce n'est dans le cadre du théorème établi par Kohn et Sham [7], ce qui l'a rendue utile à travers des approximations sur les fonctionnelles de l'état fondamental, afin de décrire les systèmes réels à plusieurs électrons. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de Thomas [8] et Fermi [9] en 1927. Bien que leurs approximations ne soient pas suffisamment appropriées pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière de fonctionnement de la DFT. Dans leur premiers travaux, Thomas et Fermi ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange-corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par Dirac [10] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale.

L'importance considérable de la DFT fut évidente compte tenu de la simplicité de l'équation de la densité comparée à l'équation de Schrödinger complexe. L'approche de Thomas-Fermi a été appliquée, à titre d'exemple, aux équations d'état des éléments.

Cependant elle manque de l'essentiel des principes de chimie et de physique, ce qui la rend inappropriée dans sa description des électrons dans la matière.

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

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [5].

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

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{I-19})$$

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

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

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

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I-20})$$

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

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r) \rho(r) d^3 r \quad (\text{I-21})$$

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

$$F[\rho(r)] = \langle \psi | T + V_{ext} | \psi \rangle \quad (\text{I-22})$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe

variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho(\mathbf{r})]$.

I-3-3. Les équations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham [7] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également.

La fonctionnelle de la densité $F[\rho(\mathbf{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \tag{I-23}$$

Où : $T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant, $E_H[\rho(\vec{r})]$ désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge), $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction interélectronique appelée énergie d'échange-corrélation et $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi(\vec{r})\rangle, \quad i=1 \dots N \tag{I-24}$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} \tag{I-25}$$

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (I-26)$$

Et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (I-27)$$

Les équations (I-24) correspondent aux équations de Kohn et Sham et doivent être résolues de façon auto-cohérente, en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel est obtenu pour lequel l'équation (I-23) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée.

A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé.

Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé).

I-3-4. Fonctionnelle d'échange-corrélation

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham (KS) est le terme d'échange-corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS difficile, Néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité, ceci dit l'énergie E_{xc} peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d^3r \quad (I-28)$$

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

I-3-4-1. Approximation de la Densité locale (LDA)

Dans leur article original, Kohn et Sham ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA), dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}^{LDA}(\rho)$ n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace, en supposant que $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité ρ .

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) E_{xc}^{hom}[\rho(r)] d^3r = \int \rho(r) \{ \epsilon_x^{hom} \rho(r) + \epsilon_c^{hom} \rho(r) \} d^3r \quad (I-29)$$

Le terme d'échange peut être exprimé analytiquement, tandis que le terme de corrélation a été calculé avec précision, utilisant la technique de Monte Carlo, par Ceperley et Alder (CA) [11] et ensuite paramétré en différentes formes [12].

Hormis la nature locale du terme d'échange-corrélation, L'approximation LDA suppose que la distribution de la densité n'affiche pas une variation rapide. En dépit de sa simplicité cette approximation a fait ses preuves notamment dans le cas traitant les systèmes non homogènes. La réussite de cette approximation à traiter des systèmes différents, l'a rendue très réputée et a donné naissance à de nouvelles idées pour l'améliorer.

I-3-4-2. Approximation du Gradient généralisé (GGA)

Le succès de l'approximation de la densité locale a engendré le développement de différentes approximations du gradient généralisé (GGA), en apportant une nette amélioration de celle-ci et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité n , mais de manière plus générale comme une fonction de la densité ρ et de sa variation locale $|\nabla\rho|$. Une première approche (GGA4) (Gradient Expansion Approximation) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux de Herman et al. [13]. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats.

La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho, |\nabla\rho|, \dots] d^3r = \int \rho(r) \epsilon_x^{hom}(\rho) F_{xc}[\rho, |\nabla\rho|, \dots] d^3r \quad (I-30)$$

où ϵ_x^{hom} est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité n . Il existe de très nombreuses formes de, les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Becke (B88) [14], Perdew et Wang (PW91) [14] et Perdew, Burke et Ernzerhof [15].

I-4. Les implémentations dans un code ondes planes :

I-4-1. Théorème de Bloch :

La description des réseaux cristallins est basée sur l'hypothèse que les atomes adoptent

leur position d'équilibre et forment une structure qui se répète dans les trois directions de l'espace et d'une façon infini.

$$V(\vec{r}+\vec{R})=V(\vec{r}) \tag{I-31}$$

$V(\vec{r})$: est le potentiel externe agissant sur les électrons d'un tel système.

\vec{R} : est un vecteur de translation du réseau direct correspondant une combinaison linéaire entière des 3 vecteurs unitaire :

$$\vec{R}=l_1 \vec{\alpha}_1+l_2 \vec{\alpha}_2+l_3 \vec{\alpha}_3 \tag{I-32}$$

La variance par symétrie de translation a été décrite d'une façon plus avantageuse dans le théorème de Bloch [16] en 1928. Car toute fonction mono électronique d'un réseau cristallin $\phi_k^n(\vec{r})$ peut être exprimé comme le produit d'une onde plane $e^{ik\vec{r}}$.

$$\phi_k^n(\vec{r})=e^{ik\vec{r}}u_k^n(\vec{r}) \text{ avec } u_k^n(\vec{r}+\vec{R})=u_k^n(\vec{r}) \tag{I-33}$$

K : est le vecteur d'onde de la 1^{ère} zone de Brillouin du réseau réciproque.

n : est l'indice de bande.

La base d'onde est Complète et orthonormale et de ce fait toute fonction continue normalisable peut être développée sur une base d'onde plane par conséquent une fonction périodique $u_k^n(\vec{r})$ peut être décomposée sur une base discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'onde appartiennent au réseau réciproque :

$$u_k^n(\vec{r})=\frac{1}{\Omega} \sum_K C_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{ik\vec{r}} \tag{I-34}$$

\vec{K} et Ω représenté respectivement un vecteur du réseau réciproque et le volume de cellule de simulation.

I-4-2.Échantillonnage de la zone de Brillouin :

L'échantillonnage de la première zone de Brillouin de point k pour calculer les sommes (intégrales) sur cette zone, comme par exemple quand on veut obtenir la densité en sommant les modules carrés des orbitales de Kohn-Sham sur les k- points et les bandes occupées' Plus on a un grand nombre de k -point on gagne plus de précision mais le calcul est très long et ça nécessite du matériel informatique plus puissante performant.

I-4-3.La méthode onde planes :

L'ensemble des ondes planes est une base de projection des fonctions d'ondes, on la retrouve dans de nombreux codes: CASIEP, CPMD, Abinit, VASP,... Dans le cadre de la théorie de la DFT, la base des ondes planes sont associées à des conditions aux limites périodiques.

La composition en onde planes des fonctions d'onde $\phi_{\vec{k}}(\mathbf{r})$ consiste à exprimer ces fonctions à partir de séries de Fourier :

$$\phi_{\vec{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \tag{I-35}$$

I-4-4.L'énergie de coupure :

Représente un critère d'arrêt correspondant à minimisation de l'erreur commise au niveau de l'énergie cinétique. L'ensemble d'ondes planes est limité à une sphère dans l'espace réciproque représenté en termes d'énergie de coupure, E_{cut} , tel que :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}+\vec{K}|^2 < E_{cut} \tag{I-36}$$

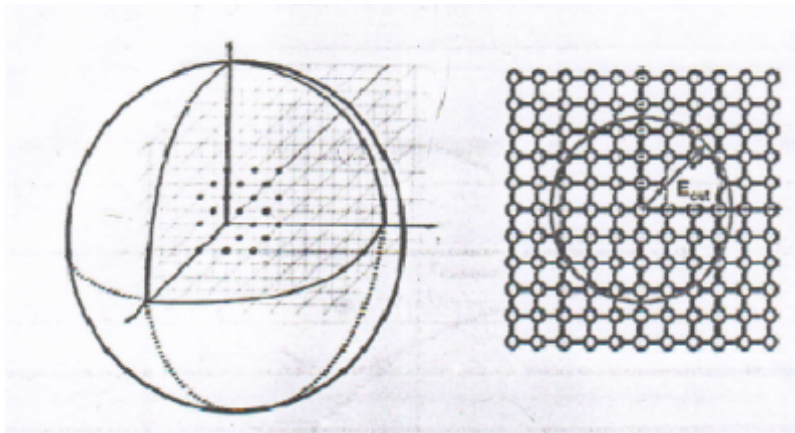


Figure (I-1): convergence d' E_{cut}

Alors le nombre d'ondes planes est obtenu à partir de nombre k et \vec{K} de vecteur est défini comme :

$$N_{pw} = N_k \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \tag{I-37}$$

I-5.Méthode de calcul

Nous venons de voir qu'il était conceptuellement possible, moyennant quelques Approximations, de calculer a u moins une observable physique ρ d'un système de N_e électrons et de N_n noyaux atomiques. Il existe différentes méthodes basées sur la DFT. Nous choisissons de nous concentrer ici sur la méthode que nous avons

Principalement utilisée :

L'approche ondes planes- pseudo potentiels.

I-5-1.Pseudo potentiel :

L'idée du pseudo potentiel [18] est de considérer que seuls les électrons de valence contribuent aux liaisons chimique du système .la technique consiste à remplacer le vrai potentiel coulombien et les effets des élections de cœur par un potentiel effectif agissant uniquement sur les électrons de valence. Le pseudo potentiel et le pseudo fonction d'onde des électrons de cœur ont la même forme que le vrai potentiel et les vrais fonctions d'ondes, au de la d'un certain rayon de coupure.

I-6.Code de CASTEP :

CASTEP (Cambridge Serial Total Ennery Package Software) [19], est un logiciel utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité, ce code permet donner des informations sur les énergies est totales, les forces et contraintes exercées sur un système atomique, ainsi que le calcul de la géométrie optimal, les structures des bandes, les spectres optiques et constants élastique.

Ce logiciel a été développé par le professeur K.C.Payne [20] et commercialisé par Accelerys. CASTEP est programme basse sur la mécanique quantique et les calculs

Sont effectue par l'utilisation de la technique pseudo-potentiel est d'ondes planes

(PP-PW) pour la résolution de l'équation Kohn-Sham dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité(DFT) .Ce code sert à simuler l'énergie totale par l'utilisation de l'intégration Spéciale des K-points dans la première zone de Brillouin avec un base d'ondes planes pour l'expansion des fonctions d'ondes et la sommation dans cette zone s'effectuée sur les vecteurs d'ondes produits par la méthode de Monkhorst et Pack [21]. Il peut exécute une solution vibrationnelle aux équations de Kolm-Sham employant la méthode de mélange des densités [22], pour réduire au minimum l'énergie et détordre les ions sous l'influence des forces, en utilisant la transformée rapide de Fourier pour fournir une manière efficace une transformation de diverses entités fonction d

les deux espaces, réel et réciproque ceci réduire aussi les ressources informatique ce que baisse le cout des opérations.

I-7.Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons vu que la théorie de la DFT mise en place par Kohn, Hohenberg et Sham dans les années 60 permet d'approcher la densité électronique de l'état fondamental d'un gaz d'électrons sans avoir à calculer sa fonction d'onde exacte. Cette théorie très répandue en physique du solide est utile pour évaluer finement les propriétés des matériaux à l'échelle atomique. Il est important de pouvoir calculer quantiquement de tel système à moindre coût grâce à la DFT d'une part et aux méthodes physico-numériques employées d'autre part. Ainsi les pseudopotentiels permettent de réduire la taille de l'Hamiltonien en évitant de calculer les électrons du cœur de l'atome, c'est à dire en limitant les calculs aux électrons de valence. De plus les bases particulières employées permettent de faciliter les calculs. [23]

Références :

- [1] Mr : CHIHI Tayeb, thèse de doctorat, Contribution à l'étude des nitrures à base de métaux de transition des groupes IV et V: phases stables et métastables. UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF. (2013).
- [2] P. Kireev, La physique des semiconducteurs, 2^e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [3] M. Born, J.R- Oppenheimer, Ann.Phys. 87,457 (1927)
- [4] D. R Hartree, Proc- Combridge Philos. Sos.24,89 (1928}
- [5] P. Hohenberg, and W. Kohn,"Inhomogeneous electron gas," Phys. Rev. B136:864, 1964.
- [6] N. D. Mermin," Thermal properties of the inhomogeneous electron gas, "Phys. Rev. 137: A1441-1443, 1965.
- [7] Kohn and L. J. Sham. Phys.Rev **140 (4A)** 1133 (1965).
- [8] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 23: 542-548, 1927.
- [9] E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome," Rend. Accad. Naz. Lincei 6: 602-607, 1927.
- [10] P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom " Proc Cambridge Phil. Roy. Soc. 26:376-385, 1930.

- [11] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Phys. Rev. Lett.* 45: 566, 1980.
- [12] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048, 1981.
- [13] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, "Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems," *Phys. Rev. Lett.* 22:807, 1969.
- [14] J. P. Perdew and K. Burke, "Comparison shopping for a gradient-corrected density functional," *Int. J. Quant. Chem.* 57:309-319, 1996.
- [15] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour," *Phys. Rev. A* 38:3098-3100, 1988.
- [16] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Phys. Rev. B* 45:13244-13249, 1992.
- [17] F. Bloch, *Z. Phys.* 52- 555 (1928).
- [18] D. Vanderbilt "Soft self-consistent pseudopotential in a generalized eigenvalue formalism" *Phys. Rev. B* 41:7892-7895, 1990.
- [19] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard; P.J. Hasnip S. J. Clark, M. C. Payne, "First principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code", *J. Phys: Condens. Matter*, 14, 2717 -2743 (2002).
- [20] M. C- Payne, M. P. Teter, D. C- Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, "Iterative Minimisation Techniques for Ab Initio Total Energy Calculations : Molecular Dynamics.
- [21] H.J. Monkhorst, J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations" *Phys. Rev. B* 16, 1748-1749 (1977).
- [22] G. Kress, J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy Calculations using a plane-wave basis set *Phys. Rev. B* 54 11169-11186 (1996).
- [23] Mr Pierre-Yves Prodhomme, Thèse de Doctorat " Étude ab initio des alignements de bandes dans les empilements métal-oxyde-semiconducteur" l'Institut National des Sciences Appliquées de Rennes, (2008).

II-1.Introduction :

Dans ce chapitre on va présenter quelque aspect théorique sur les propriétés élastique et optiques. On va présenter les constantes élastiques et comment calculé les modules d'élasticité, la vitesse de son et la température de Debye. Pour les propriétés optiques en vas présenter une définition simple sur la fonction diélectrique, la polarisabilité, l'indice de réfraction, la réflectivité et le coefficient d'Absorption.

II-2.les propriétés élastiques :**II-2-1.Introduction :**

L'élasticité est un sujet intéressant qui traite la relation entre déformations et contraintes d'un solide sous l'influence des forces externes. Elle est présente dans beaucoup domaines:

En génie civil, en construction mécanique qui emploie l'élasticité dans de nombreux problèmes dans l'analyse et la conception des éléments de machine. De telles applications incluent l'analyse des contraintes, des déformations de contact, l'analyse de contrainte thermique, la mécanique de rupture, et la fatigue généraux. En technologie aéronautique et aérospatiale incluent la déformation, la rupture, et l'analyse de fatigue dans les aérostructures.

La théorie d'élasticité exige des connaissances mathématiques afin d'établir un modèle mathématique du problème de déformation, puis comprendre les procédés de formulation et de solution [1].

En 1678 et pour la première fois, Robert Hooke a proposé le concept de la relation élastique de force-déformation donc la relation entre déformations et contraintes cependant, la formulation principale de la théorie mathématique d'élasticité n'a pas été développée jusqu'au 19ème siècle où Navier (1821) a présenté ses investigations sur les équations générales de l'équilibre. Il a été rapidement suivi par Cauchy qui a étudié les équations de base d'élasticité et il a développé la notation de déformation en un point. R Pendant les deux décennies après la deuxième guerre mondiale, la recherche d'élasticité a produit un grand nombre de solutions analytiques aux problèmes particuliers de la technologie. Les années 70 et les années 80 ont inclus le travail considérable sur des méthodes numériques utilisant la

théorie des éléments finis. Récemment, l'élasticité a été employée dans la modélisation micromécanique des matériaux avec des défauts ou l'hétérogénéité internes. [2]

Dans ce chapitre nous allons rappeler les principales relations d'élasticité telles que la relation entre déformation et contrainte, les modules de rigidités (Young, compressibilité et cisaillement) et le coefficient de Poisson.

II-2-2.Elasticité cristalline :

L'origine microscopique de l'élasticité est la petite variation de la distance interatomique qui engendre une forte variation de l'énergie interne du système (Figure II-1) tel que :

$$\sigma = \frac{\Delta E}{\Delta r} \tag{II-1}$$

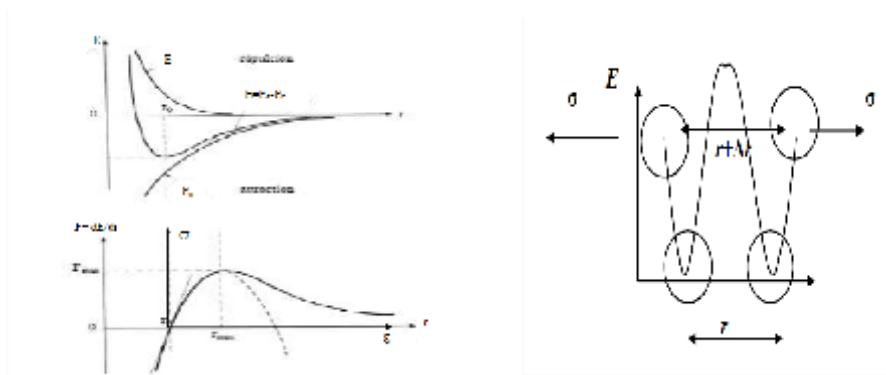


Figure (II-1) : Variation de l'énergie interne E et de la force F d'un système de deux atomes en fonction de la distance inter-atomique.

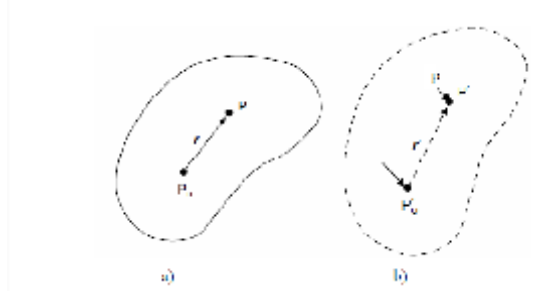


Figure (II-2) : Déformation générale entre deux points voisins

a) Non Déformé

b) Déformé

II-2-3. Tenseur de déformation :

On considère deux points P_0 et P très proches l'un de l'autre. On définit les vecteurs r et s respectivement par $\vec{r} = P_0\vec{P} = r_x\vec{i} + r_y\vec{j} + r_z\vec{k}$ et $\vec{s} = P\vec{P}' = u.\vec{i} + v.\vec{j} + w.\vec{k}$ où s est le déplacement du point P . Etant donné que P_0 et P sont des points voisins, nous pouvons utiliser le développement en série de Taylor autour du point P_0 pour exprimer le déplacement s du point P [3] :

$$\begin{cases} u = u_0 + \frac{\partial u}{\partial x}r_x + \frac{\partial u}{\partial y}r_y + \frac{\partial u}{\partial z}r_z \\ v = v_0 + \frac{\partial v}{\partial x}r_x + \frac{\partial v}{\partial y}r_y + \frac{\partial v}{\partial z}r_z \\ w = w_0 + \frac{\partial w}{\partial x}r_x + \frac{\partial w}{\partial y}r_y + \frac{\partial w}{\partial z}r_z \end{cases} \quad (II-2)$$

Puisque r est petit on peut négliger les termes de grand ordre. Le changement relatif du vecteur position r est :

$$\Delta r = r' - r = \vec{s} - \vec{s}_0 \quad (II-3)$$

En utilisant l'expression ci-dessus on obtient :

$$\begin{cases} \Delta r_x = \frac{\partial u}{\partial x}r_x + \frac{\partial u}{\partial y}r_y + \frac{\partial u}{\partial z}r_z \\ \Delta r_y = \frac{\partial v}{\partial x}r_x + \frac{\partial v}{\partial y}r_y + \frac{\partial v}{\partial z}r_z \\ \Delta r_z = \frac{\partial w}{\partial x}r_x + \frac{\partial w}{\partial y}r_y + \frac{\partial w}{\partial z}r_z \end{cases} \quad (II-4)$$

La notation indicielle, permet d'écrire :

$$\Delta r_i = u_{i,j} r_j \quad (II-5)$$

Ou en écriture tensorielle :

$$u_{i,j} = \begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} & \frac{\partial u}{\partial z} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} & \frac{\partial v}{\partial z} \\ \frac{\partial w}{\partial x} & \frac{\partial w}{\partial y} & \frac{\partial w}{\partial z} \end{bmatrix} \quad (II-6)$$

De la relation (II-4) on peut décomposer ce tenseur en deux parties : symétrique et antisymétrique.

$$\left\{ \begin{array}{l} u_{i,j} = \varepsilon_{ij} + \omega_{ij} \\ \varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} (u_{i,j} + u_{j,i}) \\ \omega_{ij} = \frac{1}{2} (u_{i,j} - u_{j,i}) \\ \varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \\ \omega_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \end{array} \right. \quad (II-7)$$

ε_{ij} est appelé tenseur de déformation et ω_{ij} tenseur de rotation.

Nous définissons les trois axes cartésiennes comme x, y, z (au lieu de x1, x2, x3) et les trois champs de déplacement comme u, v, w (au lieu de u1, u2, u3). Tels que i = j = 1, 2, 3 = x, y, z.

Alors le tenseur de contrainte prend la forme :

$$\left. \begin{array}{l} \varepsilon_{12} = \varepsilon_{xy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_1}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \\ \varepsilon_{23} = \varepsilon_{yz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_3} + \frac{\partial u_3}{\partial x_2} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \\ \varepsilon_{31} = \varepsilon_{zx} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_3}{\partial x_1} + \frac{\partial u_1}{\partial x_3} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) \end{array} \right\} \text{ Les composants de déformation de cisaillement.} \quad (II-8)$$

$$\left. \begin{array}{l} \varepsilon_{11} = \varepsilon_{xx} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_1}{\partial x_1} + \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial x} \right) = \frac{\partial u}{\partial x} \\ \varepsilon_{22} = \varepsilon_{yy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) = \frac{\partial v}{\partial y} \\ \varepsilon_{33} = \varepsilon_{zz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_3}{\partial x_3} + \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) = \frac{\partial w}{\partial z} \end{array} \right\} \text{ Les composants normaux de la déformation.} \quad (II-9)$$

On peut écrire l'équation (III-12) et (III-13) sous forme indicielle :

$$\mathcal{E}_{ij} = \begin{pmatrix} \mathcal{E}_{11} & \mathcal{E}_{12} & \mathcal{E}_{13} \\ \mathcal{E}_{21} & \mathcal{E}_{22} & \mathcal{E}_{23} \\ \mathcal{E}_{31} & \mathcal{E}_{32} & \mathcal{E}_{33} \end{pmatrix} \quad (II-10)$$

$$w_{12} = w_{xy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_1}{\partial x_2} - \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial x} \right) \quad (II-11)$$

$$w_{23} = w_{yz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_3} - \frac{\partial u_3}{\partial x_2} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial y} \right) \quad (II-12)$$

$$w_{31} = w_{zx} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_3}{\partial x_1} - \frac{\partial u_1}{\partial x_3} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial z} \right) \quad (II-13)$$

$$w_{11} = w_{22} = w_{32} = 0 \quad (II-14)$$

D'après les équations (II-3), (II-5), (II-7) et en choisissant $r_i = dx_i$, le résultat général s'écrit:

$$u_i = u_i^0 + \varepsilon_{ij} dx_j + w_{ij} dx_j \tag{II-15}$$

La déformation est un tenseur de second ordre symétrique $\varepsilon_{ji} = \varepsilon_{ij}$ et généralement on l'écrit sous forme matricielle :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \mathcal{E}_{11} & \mathcal{E}_{12} & \mathcal{E}_{13} \\ \mathcal{E}_{21} & \mathcal{E}_{22} & \mathcal{E}_{23} \\ \mathcal{E}_{31} & \mathcal{E}_{32} & \mathcal{E}_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathcal{E}_{xx} & \mathcal{E}_{xy} & \mathcal{E}_{xz} \\ \mathcal{E}_{yx} & \mathcal{E}_{yy} & \mathcal{E}_{yz} \\ \mathcal{E}_{zx} & \mathcal{E}_{zy} & \mathcal{E}_{zz} \end{pmatrix} \tag{II-16}$$

Avec $i, j = (1, 2, 3) = (x, y, z)$.

II-2-4.Relation contrainte-déformation :

Deux tenseurs d'ordre 2 peuvent être définis : le tenseur des contraintes σ_{ij} et le tenseur des déformations ε_{ij} Ils sont tous les deux symétriques, c'est à dire que $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ et $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$

En théorie de l'élasticité linéaire, il existe une relation linéaire entre σ_{ij} et ε_{ij} donnée par la loi de Hooke généralisée [1]:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \tag{II-17}$$

C_{ijkl} est un tenseur d'ordre 4 appelé tenseur de rigidité élastique et il définit les constantes élastiques du matériau. Le nombre de combinaisons possibles de quatre indices $ijkl$ est de $3^4 = 81$ éléments. Dans le cas le plus général et par raison de symétrie de σ_{ij} et de ε_{kl} et en appliquant la relation de Maxwell $C_{ijkl} = C_{klij}$ [1], les éléments C_{ijkl} se réduisent à 21 éléments indépendants. En outre, la symétrie du solide cristallin réduit notablement ce nombre [4]. Les constantes C_{ijkl} sont donc notées par une nouvelle notation (notation de voigt), à savoir $C_{\alpha\beta}$ [1,4], telles que les indices ij ou kl sont abrégés en remplaçant chaque paire d'indices initialement quadruplés par un seul indice α ou β . Ainsi, les abréviations seront comme suit :

- | | | | | | |
|----|---|---|----------|---|---|
| 11 | → | 1 | 32 ou 23 | → | 4 |
| 22 | → | 2 | 31 ou 13 | → | 5 |
| 33 | → | 3 | 21 ou 12 | → | 6 |

Exemple :

$$C_{1111} = C_{11}, C_{1112} = C_{16}, C_{2232} = C_{24}$$

La loi de Hooke généralisée peut écrire sous la forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} \\ \epsilon_{12} \end{pmatrix} \quad \text{II-18}$$

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} \\ \epsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad \text{II-19}$$

Le nombre des coefficients $C_{\alpha\beta}$ indépendants dépend de la symétrie du matériau. Il croit si la symétrie du cristal est réduite : 3 pour un cristal cubique, 5 pour un cristal hexagonal, 9 pour un cristal orthorhombique...etc.

Tableau II-1: Le nombre des constantes élastiques indépendant pour différente structure cristalline avec leur groupe ponctuel [1].

Structure (avec groupe ponctuel)	Nombre des constants indépendant
Triclinique	21
Monoclinique	13
Orthorhombique	9
Tétragonal (4,-4,4/m)	7
Tétragonal (422,4mm,-4 2/m, 4/mmm)	6
Hexagonal et rhomboédrique (3,-3)	7
Hexagonal et rhomboédrique (32,3m,-32/m)	6
Hexagonal (6,-6,6/m, 622,6mm,-62m,-6/mmm)	5
Cubique	3

III-2-5.Extension uni-axiale: (Module de Yong) :

Si on applique une force de traction F sur une éprouvette prismatique figure II-3 on constate :

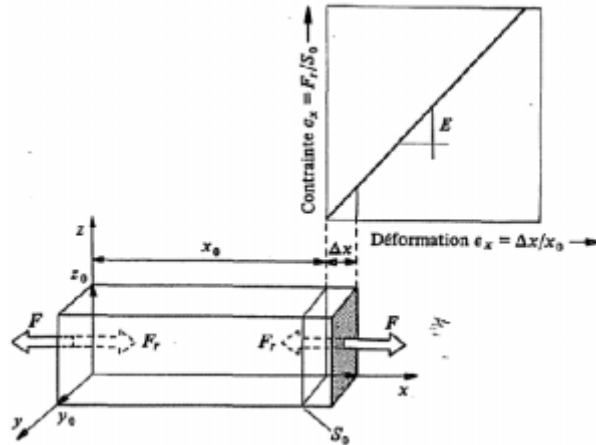


Figure (II-3) : Allongement d'éprouvette.

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

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

$$\sigma_x = \frac{F_r}{S_0} = E \epsilon_x \tag{II-20}$$

Au E est le Module de Young ou d'élasticité caractérise la résistance du solide à la déformation uni axiale. Ce module dépend de : [5]

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

II-2-6.Contraction la terle et coefficient de poisson :

L'allongement x de l'éprouvette dans le sens de la traction est accompagné d'une augmentation de volume. Si la déformation est élastique il y a une compensation partielle de cette augmentation du volume par contraction latérale de l'éprouvette (Δy et Δz) suivant les directions perpendiculaires à la traction. Les déformations relatives dans les directions y et z sont égaux pour un matériau isotropes et peuvent s'écrire sous la forme : [2]

$$\epsilon_y = \frac{y}{y_0}, \quad \epsilon_z = \frac{z}{z_0} \tag{II-21}$$

On définit le coefficient de Poisson comme étant :

$$\nu = -\frac{\epsilon_y}{\epsilon_x} = -\frac{\epsilon_z}{\epsilon_x} \tag{II-22}$$

II-2-7.Cisaillement simple :

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

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

$$\tau = G \cdot \text{tag}(\gamma) \quad G\gamma \tag{II-23}$$

G est le module de cisaillement.

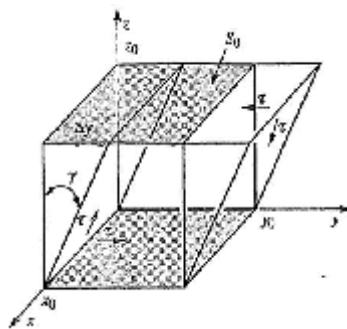


Figure (II-4) : l'angle de cisaillement et la contrainte de cisaillement.

II-2-8.Compression uniforme: (module de compressibilité)

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

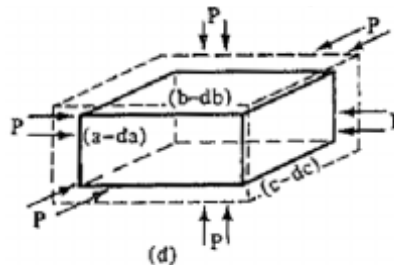


Figure (II-5): compression uniforme.

Le module de compressibilité B est la constante de proportionnalité entre la pression hydrostatique p et la variation relative de volume $= -\frac{\Delta V}{V}$ soit:

$$p = -B \cdot \frac{\Delta V}{V} \tag{II-24}$$

Le signe (-) indique que la pression et ΔV sont dans deux directions opposées. Le module de compressibilité B permet donc de décrire la réponse d'un solide à un changement de volume [2].

II-2-9. Formules des modules d'élasticité pour des solides polycristallins :

Pour obtenir les grandeurs élastiques des solides polycristallins on utilise souvent deux approches de Voigt et de Reuss. Les modules de Voigt correspondent à faire une moyenne sur les C_{ij} dans toutes les orientations possibles des grains alors que les modules de Reuss correspondent à la moyenne sur la relation inverse en faisant intervenir les compliances. Le module de Voigt repose sur l'hypothèse que la déformation est uniforme dans chaque grain, alors que le module de Reuss repose sur l'hypothèse que la contrainte est uniforme. Hill [6] a montré que le module de rigidité B d'un solide polycristallin est forcément compris entre ces deux limites ; le module de Voigt étant la limite supérieure et le module de Reuss la limite inférieure :

$$B_R \leq B \leq B_V \tag{II-25}$$

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

$$\begin{cases} G = \frac{G_V + G_R}{2} \\ B = \frac{B_V + B_R}{2} \end{cases} \tag{II-26}$$

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

$$\begin{cases} E = \frac{9GB}{G+3B} \\ \nu = \frac{1}{2} \left[\frac{(B-\frac{2}{3}G)}{(B+\frac{1}{3}G)} \right] \end{cases} \tag{II-27}$$

Pour la symétrie cubique les formules qui nous permet de calculer le module de cisaillement et de rigidité sont données par les relations suivantes : [7]

$$\begin{cases} G_R = \frac{5(C_{11}-C_{12})C_{44}}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \\ G_V = \frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5} \end{cases} \quad (II-28)$$

Ainsi le module de rigidité est :

$$B = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3} \quad (II-29)$$

II-2-9-1.Les conditions de stabilité mécanique :

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

$$\begin{cases} C_{11}-C_{12}>0 \\ C_{11}>0 \\ C_{44}>0 \\ C_{11}+2C_{12}>0 \\ C_{12}<B<C_{11} \end{cases} \quad (II-30)$$

II-2-9-2.Les factor anisotropes :

Et pour une symétrie cubique le factor d’anisotrope :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad (II-31)$$

II-2-10.La température de Debye :

La température de Debye est un paramètre fondamental important lié à plusieurs propriétés physiques tel que la chaleur spécifique et la température de fusion et l’énergie de vibration a point zero .Nous avons calculé la température de Debye θ_D ,de nos composés XP(N,P, As et Sb) en utilisant la vitesse de son moyenne V_m , par le suivant équation :

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (II-32)$$

où \hbar est la constante du Planck, k le constante du Boltzmann, N_A le nombre de l'Avogadro, n le nombre d'atomes par unité de la formule, M la masse moléculaire par unité de la formule, la densité $\rho = \left(\frac{M}{V}\right)$, la vitesse moyenne du son donnée par l'équation :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \tag{II-33}$$

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

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad \text{et} : \quad v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \tag{II-34}$$

II-3.Les propriétés optiques :

II-3-1.Introduction :

Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, par exemple l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux. Dans des structures particulières, la dépendance énergétique des propriétés mentionnées ci-dessus à la structure de bande est très grande. Une information cruciale sur les valeurs propres et les fonctions propres est nécessaire pour calculer la fréquence/énergie dépendante des propriétés optiques.

Les propriétés optiques de la matière peuvent être décrites au moyen de la fonction diélectrique complexe. [8]

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \tag{II-35}$$

Où $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ est le réel et les parties imaginaires de la fonction diélectrique, respectivement.

II-3-2.La réponse linéaire au champ électrique :

Sous l'action d'un champ électrique, un milieu diélectrique va être polarisé, c'est-à dire

que les barycentres des charges positives et négatives vont être décalés. Ce décalage induit

un moment dipolaire \vec{P} . Dans le cas d'un solide, on peut définir la polarisation macroscopique en un point r , $\vec{P}(r)$ comme étant la densité de moment dipolaire : [8]

$$\vec{P}(r) = \frac{\vec{P}}{V} \tag{II-36}$$

Avec \vec{P} le moment dipolaire d'un volume unitaire et V le volume unitaire centré sur r . Cette formule n'est vraie que si le volume unitaire est petit par rapport à l'échelle de variation du moment d'un volume unitaire.

Dans le cas d'un diélectrique linéaire, homogène et non magnétique, \vec{P} est relié au champ électrique \vec{E} par l'équation : $\vec{P} = \epsilon_0 \tilde{\chi} \cdot \vec{E}$, ϵ_0 étant la permittivité du vide et $\tilde{\chi}$ le tenseur de la susceptibilité électrique. χ représente donc la capacité du diélectrique à être polarisé par un champ électrique.

L'induction électrique dans le solide, \vec{D} est donnée par la relation suivante :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \tag{II-37}$$

Ou : $\epsilon_r = 1 + \chi$ est la permittivité électrique (ou constante diélectrique) relative. ϵ_r relie le champ total au sein du solide au champ extérieur appliqué et à la polarisation. De même que χ , il dépend de la facilité du solide à être polarisé. Même si rigoureusement, $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$, nous utiliserons la notation habituelle en omettant par la suite l'indice r , et le terme constante diélectrique sera employé pour signifier constante diélectrique relative [9].

Dans les expériences des mesures optiques certaines observables sont mesurées, telles que la réflectivité, la transmission et l'absorption de la lumière pour un diélectrique. A partir de ces mesures on déduit la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ et la conductivité optique $\sigma(\omega)$, toutes les deux sont des réponses de solide à un champ électrique \vec{E} :

Dans le cas d'un champ statique, ϵ est une grandeur réelle, alors que dans le cas d'un champ dynamique, $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ est une fonction complexe. Puis que les observables dépendent de la fréquence angulaire ω du champ nous pouvons déduire ϵ à partir des équations de Maxwell [10] :

$$\begin{cases} \nabla \times \vec{E} = -\partial \vec{B} / \partial t \\ \nabla \times \vec{H} = \vec{j} + \partial \vec{D} / \partial t \\ \nabla \cdot \vec{E} = 0 \end{cases} \tag{II-38}$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho$$

\vec{B} : La densité de flux magnétique (Tesla).

\vec{H} : Le champ magnétique.

\vec{j} : La densité du courant.

ρ : La densité de charge Electrique :

Si la densité de charge est nulle, les équations constitutives sont écrites comme suit:

$$\begin{cases} \vec{D} = \epsilon \vec{E} \\ \vec{B} = \mu \vec{H} \end{cases} \quad \text{II-39}$$

Où ϵ est permittivité électrique et μ est perméabilité magnétique.

Le développement de la première équation de Maxwell est l'origine de la fonction diélectrique:

$$\nabla^2 = \mu_0 \sigma \frac{\partial E}{\partial t} + \mu_0 \sigma \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\epsilon E) \quad \text{II-40}$$

Pour champs optiques, nous devrions rechercher une solution sinusoïdale à l'équation :

$$E_x = E_0 \left[i\omega \left(\frac{z}{v} - t \right) \right] = E_0 \exp [i\omega (k \cdot z - t)] \quad \text{II-41}$$

Où k est la constante de propagation complexe et ω la fréquence de la lumière. La partie réelle de k peut être identifiée comme un vecteur d'onde, tandis que la partie imaginaire traduit l'atténuation de l'onde à l'intérieur de solide. En substituant l'équation (II-41) la solution de la fonction d'onde dans, on obtient la relation suivante :

$$\begin{cases} k^2 = \mu_0 (\epsilon \omega^2 + \sigma i \omega) \\ k = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0} + i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \right)^{1/2} \end{cases} \quad \text{II-42}$$

Ou $c = 1 / (\mu_0 \epsilon_0)^{1/2}$

Si il n'y a aucune perte (atténuation), k serait égale à :

$$k_0 = \frac{\omega}{v} = \frac{\omega n}{c} \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0} \right)^{1/2} \quad \text{II-43}$$

Une autre grandeur complexe liée à n est utilisée pour décrire le milieu l'indice complexe :

$$N = n + ik_e \tag{II-44}$$

À partir de (II-42) et (II-43) on peut écrire :

$$k = \frac{\omega}{c} n_c = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} + i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \right) \quad \text{Donc } n_c = \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} + i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \right)^{1/2} \tag{II-45}$$

Et d'après la relation $n^2 = \varepsilon$:

$$\varepsilon_c = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \frac{\varepsilon(k, \omega)}{\varepsilon_0} + i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \tag{II-46}$$

$$\text{Ou : } \begin{cases} \varepsilon_1 = n^2 - k^2 = \frac{\varepsilon(k, \omega)}{\varepsilon_0} \\ \varepsilon_2 = 2nk_e \frac{\sigma_0}{\omega \varepsilon_0 (1 + \omega^2 \tau^2)} = \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \end{cases} \tag{II-47}$$

En substituant l'équation (II-42) et (II-43) dans (II-41), on a la relation suivante:

$$E_x = E_0 \exp \left[i\omega \left(\frac{nz}{c} - t \right) \right] \exp \left[\left(\frac{-k_e \omega z}{c} \right) \right] \tag{II-48}$$

La description des mécanismes de polarisation à l'échelle atomique explique bien pourquoi les grandeurs que nous venons de citer (α, ε, N) sont fonction de la fréquence du champ électrique. Ajoutons que, pour toutes ces grandeurs, la limite de la partie réelle lorsque la fréquence tend vers 0; correspond à la valeur statique. La présence de la partie imaginaire rend compte l'atténuation de la réponse du système lorsque la fréquence de l'excitation devient trop importante.

Ce pendant, la constante optique généralement mesurée dans un solide n'est pas le coefficient d'extinction k_e , mais le coefficient d'absorption optique qui est relié au vecteur de Poynting de l'écoulement d'énergie du vecteur d'onde E.M par la relation suivante :

$$S(z) = S_0 \cdot e^{-\alpha z}$$

Où $S(z)$ est le vecteur de Poynting, qui est proportionnel au double de l'amplitude des ondes électriques (c.-à-d. $|E_x|^2$). Ainsi, de (II-47), on déduit le coefficient d'absorption optique

$$\alpha = \frac{2\omega k_e}{c} = \frac{4\pi k_e}{\lambda_0} = \frac{\sigma_0}{nc\varepsilon_0(1+\omega^2\tau^2)} \quad \text{II-49}$$

Nous pouvons montrer que le coefficient de réflexion pour l'incidence normale est donné

par :

$$R = \frac{(n-1)^2 + K_e^2}{(n+1)^2 + K_e^2} \quad \text{II-50}$$

II-3-3.La polarisabilité :

La polarisabilité de transition d'un électron passant d'un état occupé de la bande de valence $E_v(\vec{K}_v)$ vers un état vide de la bande de conduction $E_c(\vec{K}_c)$ est alors [8] :

$$w(\omega, t, k_v, k_c) = \frac{e^2}{m^2} \left| \int_0^t dt' \, d\vec{r} \psi_c(\vec{k}_c, \vec{r}, t) \vec{A} \cdot \vec{P} \psi_v(\vec{k}_v, \vec{r}, t) \right|^2 \quad \text{II-51}$$

Tel que ψ_v et ψ_c sont des fonctions propres de type Bloch correspondants à E_v et E_c , respectivement. On peut écrire [8] :

$$\psi_v(\vec{k}_v, \vec{r}, t) = \exp[-iE_v(\vec{k}_v)t] \exp(i\vec{k}_v \cdot \vec{r}) \cdot u_v(\vec{k}_v, \vec{r}) \quad \text{II-52}$$

Et par conséquence de la même manière pour ψ_c :

$$\psi_c(\vec{k}_c, \vec{r}, t) = \exp[-iE_c(\vec{k}_c)t] \exp(i\vec{k}_c \cdot \vec{r}) \cdot u_c(\vec{k}_c, \vec{r}) \quad \text{II-53}$$

Tel que :

$$\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad \text{II-54}$$

Nous obtenons :

$$w(\omega, t, k_v, k_c) = \frac{e^2 E_0^2}{m^2 \omega^2} \left| \int_0^t dt' \exp[i(E_c - E_v - \omega)t'] \cdot \vec{e} \overline{M}_{cv} \right|^2 \quad \text{II-55}$$

Avec l'élément de matrice [9] :

$$\vec{e} \overline{M}_{cv} = \int d\vec{r} \exp[-i(\vec{k}_c - \vec{k})\vec{r}] u \cdot \vec{e} \cdot \vec{V} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) u_c \quad \text{II-56}$$

Ici l'élément de matrice va disparaître à moins que $\vec{k}_v - \vec{k} = \vec{k}_v + \vec{k}_n$ ou \vec{k}_n est le vecteur réciproque du réseau. Comme $k = 2\pi/\lambda$ est très faible par rapport aux dimensions linéaires de la zone de Brillouin il peut être négligé. On obtient ainsi la règle de la première sélection en disant que seules les transitions verticales sans changement du vecteur d'onde sont autorisées ; elles sont dénommées comme des transitions directes ; en intégrant l'équation (II-55) sur t on obtient la probabilité de transition par unité de temps [8].

$$w_{cv} = \frac{e^2 E_0^2}{2\pi^2 m^2 \omega^2} \int d\vec{k} \left| \vec{e} \overline{M}_{cv} \right|^2 \delta(E_c - E_v - \omega) \quad \text{II-57}$$

La fonction δ contient la seconde règle de sélection. La polarisabilité de transition est différente de zéro que si la différence d'énergie entre les états finaux et initiaux est égale à

l'énergie des photons. Nous pouvons maintenant obtenir les diverses constantes optiques comme : la fréquence de la conductivité optique, donnée par :

$$\sigma(\omega) = 2W_{cv} \frac{\omega}{E_0^2} \tag{II-58}$$

La partie imaginaire de la fonction diélectrique :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4e^2}{\pi^2 m^2 \omega^2} \int d\vec{k} |\vec{e} \cdot \vec{M}_{cv}|^2 \delta(E_c - E_v - \omega). \tag{II-59}$$

La partie réelle de la fonction $\varepsilon(\omega)$ peut être de la partie imaginaire en utilisant les relations de Kramer-Kronig [11] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \tag{II-60}$$

II-3-4.L'indice de réfraction complexe :

Par définition $n(\omega)$ et $k(\omega)$ sont liés à la fonction diélectrique $\square(\omega)$ par la relation :

$$n = n + ik = \sqrt{\square(\omega)} \tag{II-61}$$

Ou :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad \text{Indice de réfraction.} \tag{II-62}$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad \text{Coefficient d'extinction.} \tag{II-63}$$

La relation permet d'obtenir finalement $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ représentent la partie réelle et imaginaire de la fonction dielectrique :

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad ; \quad \varepsilon_2(\omega) = 2nk \tag{II-64}$$

II-3-5.La réflectivité :

L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction sont liés à la réflexion sous incidence normal par la relation : [10]

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \tag{II-65}$$

II-3-6.Le coefficient d'absorption :

Le coefficient d'absorption indique la fraction de l'énergie perdue par la vague quand il traverse le matériel. [10]

$$I(\omega) = \frac{2\omega k}{c} \tag{II-66}$$

II-4.Conclusion :

La DFT permet le calcul ab-initio des constantes élastiques des milieux cristallins. La stabilité mécanique du cristal face aux déformations peut aussi être estimée à partir de ces constantes. Finalement les C_{ij} permettent aussi, par les formules de Voigt et de Reuss, le calcul des modules d'élasticité tels que les modules compression, de cisaillement et de Young ainsi que le coefficient de Poisson des solides polycristallins.

Dans la deuxième partie on a présenté une petite introduction sur les propriétés optiques des solides on a exposé le développement mathématique.

Référence :

- [1] E. Dieulesaint, D. Royer. Ondes élastiques dans les solides. Application au traitement du signal. Ed. Masson, Paris 6, 1974, 407 p.
- [2] Ahmed Gueddouh Thèse magister : Université de Laghouat 2009.
- [3] Martin H. Sadd., ELASTICITY Theory, Applications, and Numerics., 2005, Elsevier. Inc.
- [4] P. Pavlov, A. Khokhlov. Physique du solide. Ed. Mir, Moscou, 1989, 416 p.
- [5] C. Kittel, Physique de l'état solide (Dunod Université, Paris, 1983), 5th ed.
- [6] R. Hill, Proc. Phys. Soc. London **65**, 350 (1952).
- [7] K. B. Panda and K. S. R. Chandran, Acta Mater **54**, 1641 (2006).
- [8] Ali Hussain Reshak, PhD thesis, Indian Institute of Technology-Roorkee-India 2005.
- [9] E. A. Vinnogradov, N. Zhinzwin, N. Melnik, S. I. Subbotin, V. Panflov, B. Al-Lahiiverdiev, S. S. Babaeva, and V. F. Zhitar, Soviet Phys. – Solid State **22**, 434 (1980).
- [10] F. Wooten, Optical Properties of Solids, Academic, New York, 1972.
- [11] H. Z Tributsch, Naturforsch A **32A**, (1977) 972.

III-1.Introduction :

Ce chapitre est consacré aux résultats et discussions de nos calculs qui consistent à étudier les propriétés structurales, élastiques électroniques et optique des composés ScN, ScP, et ScAs et ScSb. Pour cela, nous avons utilisé le code de calcul CASTEP qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1-2].

III-2.Propriétés structurales des composés ScN, ScP, ScAs et ScSb :

L'étude des propriétés structurales est un point de départ à cause de leurs importances dans la compréhension d'autres propriétés électroniques, élastiques et optique.

III-3.Détails de calculs :

Nos calculs ab-initio sont exécutés avec la technique pseudo-potentielle couplé avec les méthodes de la base des ondes planes [3](PW-PP) et cela afin de résoudre les équations de Khon-Sham. Cette technique est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT ou la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation est traitée avec les deux approximations, la densité local (LDA ; local densité Approximation)[4] et l'approximation gradient généralisée (GGA ; Generalized Gradient Approximation)[5].

Le code CASTEP est capable de simuler la relaxation électronique à l'état fondamental pour des matériaux, des isolants, ou des semi conducteurs. Il calcule les forces agissantes sur les atomes et l'effort sur la maille primitive. Les forces atomiques peuvent être employées pour trouver la structure d'équilibre [6].

III-3-1.Paramètres d'entrée :

Les données d'entrées sont indispensables pour le code tels que :

Le système cristallin réseau de Bravais, (groupe d'espace).

Les paramètres de maille ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$).

Les positions des atomes.

Ces paramètres d'entrée sont regroupés dans le tableau (III-1).

Tableau (III-1) : les paramètres d'entrée.

Composé	Paramètre	Angle	Groupe d'espace	Z	Etats de valence
ScN	a=b= c= 4.501	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Fm -3 m	Sc=21 N=7	Sc : $3d^1 4s^2$ N : $2s^2 2p^3$
ScP	a=b= c= 5,323	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Fm -3 m	Sc=21 P=15	P : $3s^2 3p^3$
ScAs	a=b= c= 5,480	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Fm -3 m	Sc=21 As=33	As : $4s^2 4p^3$
ScSb	a=b= c= 5,748	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Fm -3 m	Sc=21 Sb=51	Sb : $5s^2 5p^3$

La structure cristalline des composés est représentée dans la figure (III-1) les composés est du type $B_1(\text{NaCl})$ la plus stable.

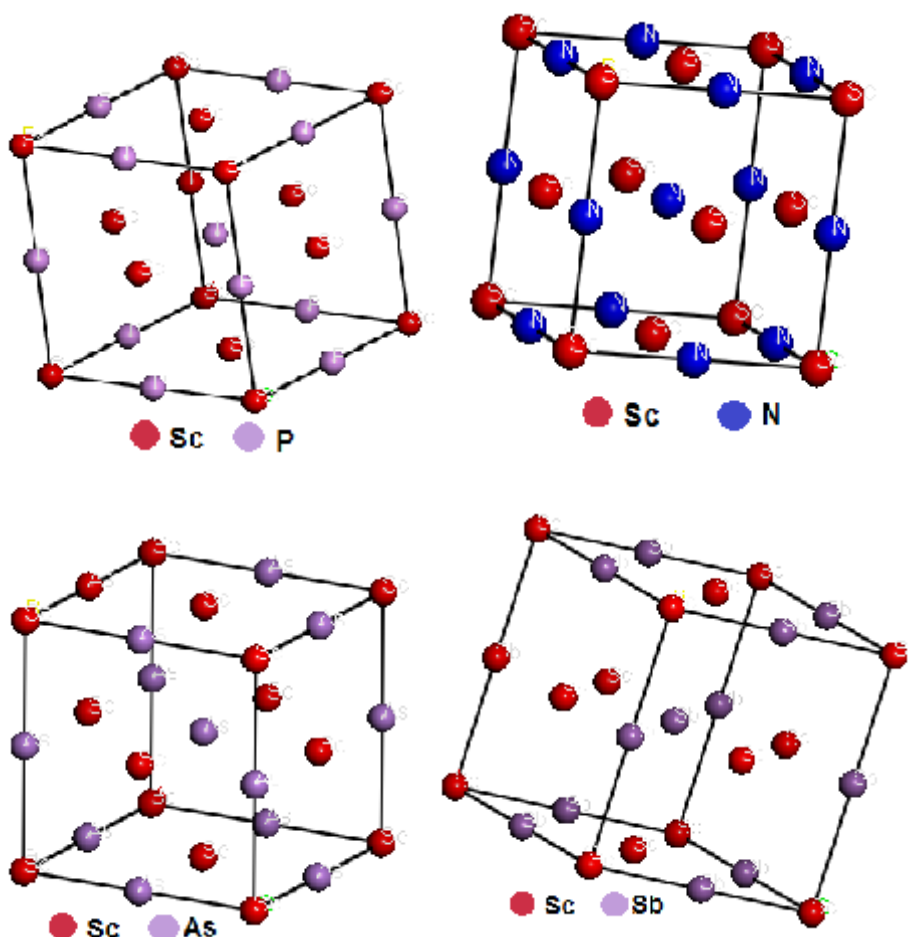


Figure (III-1) : les structures cristalline des composés ScN,ScP,ScAs et ScSb.

III-3-2-1. Convergence de E_{cut} et N_{kpoint} :

Nous varions l'énergie (E_{cut}) allant de 250 à 900 eV pour (ScP, ScAs et ScSb) et 250 à 1150 eV pour ScN, pour chacune de ces valeurs, nous calculons l'énergie totale et nous traçons la courbe de variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie cut-off.

Après avoir fixé la valeur de E_{cut} , nous procédons à l'échantillonnage de la zone de Brillouin ZB. Nous suivons la même procédure de convergence que celle précédente pour déterminer le nombre de point K dans la première zone de Brillouin :

Les valeurs de nombre de point K sont variées de (2 2 2) à (10 10 10) pour ScN, ScP, ScAs et ScSb. Pour chacune de ces valeurs, nous calculons l'énergie totale en fonction de valeurs de point K.

III-3-2-1-1 Pour le composé ScN :

Les figures II-2 ; III-3 montrent respectivement la convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure et la convergence de l'énergie totale en fonction

K points pour l'approximation GGA.

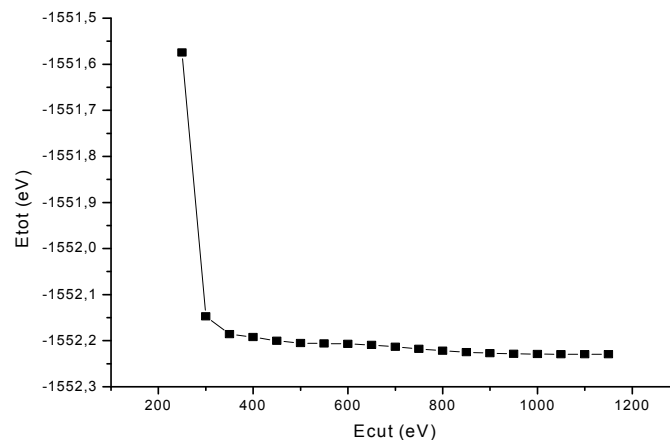


Figure (III-2) : Convergence de l'énergie totale de ScN en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour $N_{kpoints}$ (8 8 8).

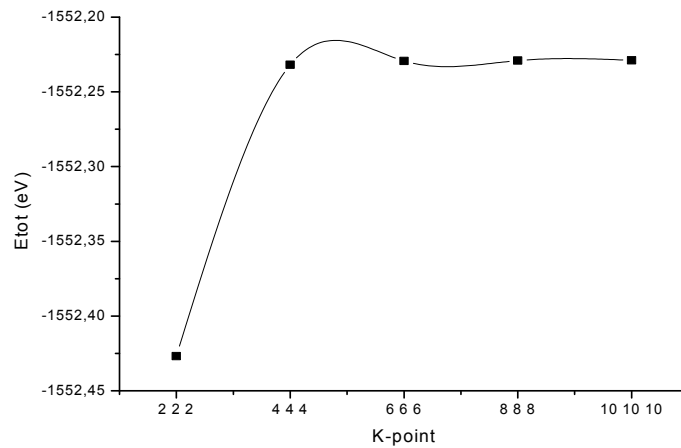


Figure (III-3) : convergence de L'énergie totale de ScN en fonction du nombre de Kpoint pour $E_{cut}=1050\text{eV}$.

III-3-2-1-2. Pour le composé ScP :

Les figures III-4 ; III-5 : montrent respectivement la convergence de L'énergie totale en fonction l'énergie de coupure et la convergence de L'énergie totale en fonction K points pour l'approximation GGA.

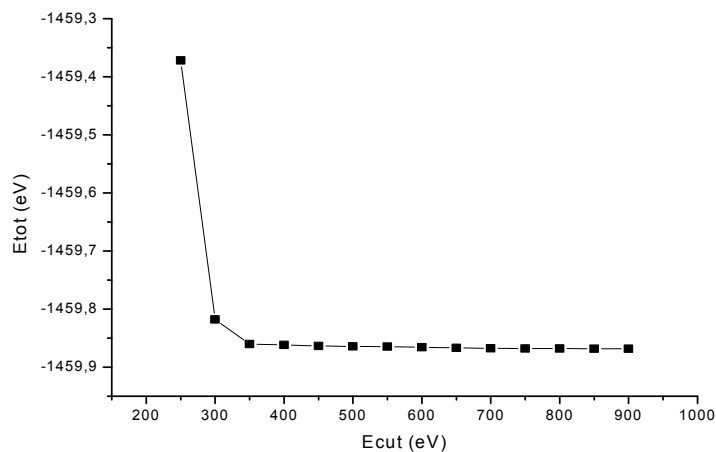


Figure (III-4) : convergence de L'énergie totale de ScP en fonction l'énergie de coupure (E_{cut}) pour Nkpoints (8 8 8).

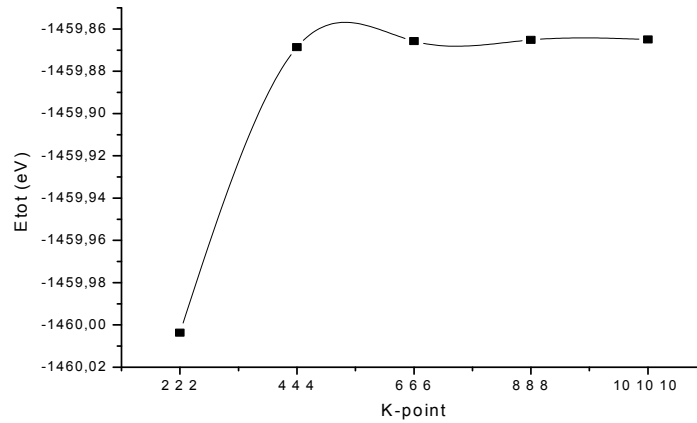
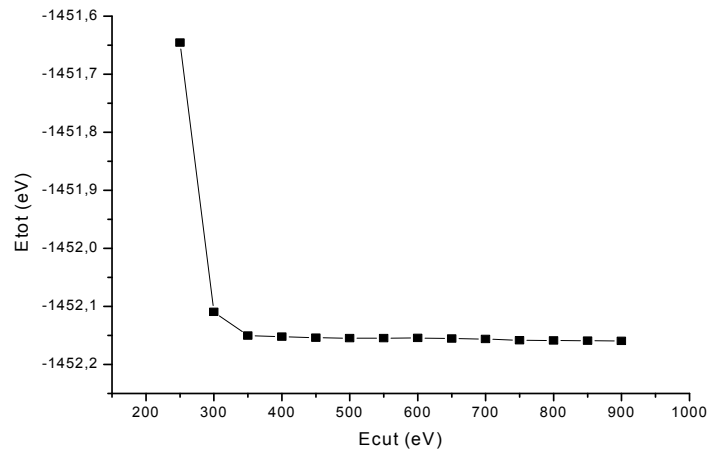


Figure (III-5) :convergence de l'énergie totale de ScP en fonction du nombre de points K pour $E_{cut}=800\text{eV}$.

III-3-2-1-3.Pour le composé ScAs:

Lesfigures III-6 ;III-7 montrent respectivement la convergence de L'énergie totale en fonctionl'énergie de coupure et la convergence de L'énergie totale en fonction K points pour l'approximation GGA.



Figure(III-6) :convergence de L'énergie totale de ScAs en fonction l'énergie decoupure (Ecut) pourNkpoints (8 8 8).

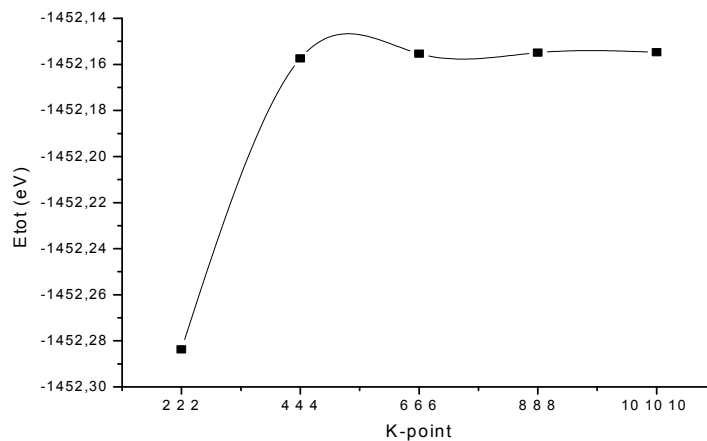
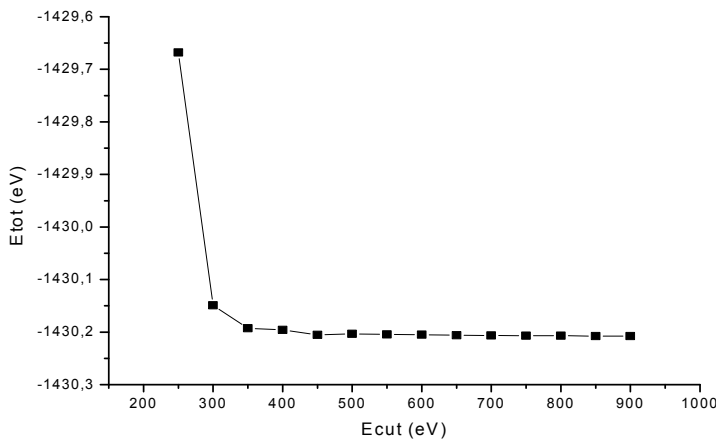


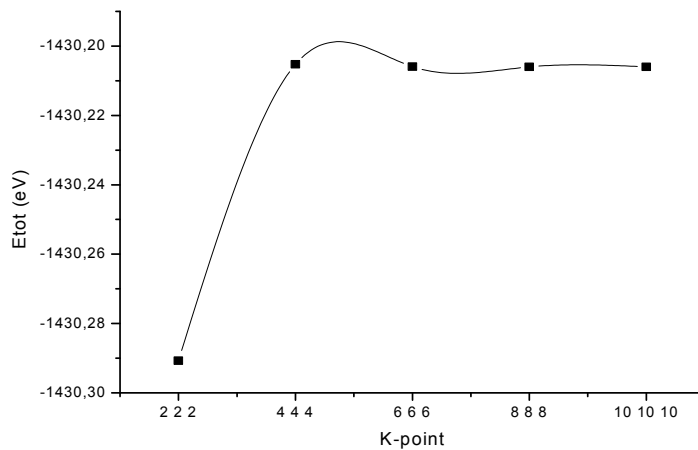
Figure (III-7) : convergence de L'énergie totale de ScAs en fonction du nombre deKpoint pour Ecut=800eV.

III-3-2-1-4.Pour le composé ScSb:

Les figuresII-8 ; III-9 montrent respectivement la convergence de L'énergie totale en l'énergie de coupure et la convergence de L'énergie totale en fonction K points pour l'approximation GGA.



Figure(III-8) : convergence de L'énergie totale de ScSb en fonction l'énergie decoupure(Ecut) pour Nkpoints (8 8 8).



Figure(III-9) : convergence de L'énergie totale de ScSb en fonction du nombre de Kpoint pour $E_{cut}=800\text{ev}$.

III-3-2-2.Optimisation des structures :

Pour déterminer les propriétés structurales de l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 , nous avons consisté à déterminer a_0, B_0 pour cela, on calcule l'énergie totale E_{tot} (eV) pour différentes valeurs du volume de la maille primitive, puis on ajuste les points E_{tot} (eV) calculés par une équation d'état. Dans le présent travail, nous avons utilisé l'équation d'état de Murnaghan's donnée :

$$E_{tot}(V) = E_0(V) + \frac{B_0 V}{B'(B'-1)} [B(1 - V_0/V) + (V_0/V)^{B'} - 1]$$

Où, V_0 est volume d'équilibre statique de la maille primitive et E_0 l'énergie totale par maille primitive de l'état d'équilibre sont données par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$.

III-3-2-2-1.Détermination des paramètres de maille :

On doit varier les paramètres des atomes dans la maille, en fonction de l'énergie totale, et la valeur minimale de celle-ci correspond aux paramètres et position optimales.

Le code de calcul CASTEP, qui utilise l'algorithme de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno « BFGS » [7].

III-3-2-2-1-1. Pour le composé ScN :

Avec le code CASTEP les critères suivant :

Force maximale = $0.001 \text{ eV/\text{Å}^\circ}$.

Energie = 1.10^{-6} eV/atm « GGA ».

Déplacement maximale = $5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^\circ$.

Les structures sont optimisées par l'algorithme de « BFGS » et le tableau III-2 regroupe les résultats des opérations d'optimisations de composé ScN en utilisant les deux approximations LDA et GGA.

Tableau (III-2) : valeurs des paramètres optimisé par le code CASTEP de matériau ScN.

	a (Å°)
Avant l'optimisation	4.501 Å°
Après l'optimisation « GGA ».	4,509
Après l'optimisation « LDA ».	4,502

Les valeurs des forces après l'optimisation de chaque élément du composé ScN pour Les deux approximations LDA et GGA sont données dans tableau III-3.

Tableau (III-3) : les forces après l'optimisation du matériau ScN.

	Fx		Fy		Fz	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
Sc	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
N	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

III-3-2-2-1-2. Pour le composé ScP :

Tableau (III-4) : valeurs des paramètres optimisé par le code CASTEP de matériau ScP.

	a (A°)
Avant l'optimisation	5,323
Après l'optimisation « GGA ».	5,294
Après l'optimisation « LDA ».	5,268

Les valeurs des forces après l'optimisation de chaque élément du composé ScP Pour Les deux approximations LDA et GGA sont données dans tableau III-5.

Tableau(III-5) : les forces après l'optimisation du matériau ScP.

	Fx		Fy		Fz	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
Sc	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
P	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

III-3-2-2-1-3. Pour le composé ScAs :

Tableau (III-6) : valeurs des paramètres optimisés par le code CASTEP de matériau ScAs.

	a (A°)
Avant l'optimisation	5,480
Après l'optimisation « GGA ».	5,453
Après l'optimisation « LDA ».	5,423

Les valeurs des forces après l'optimisation de chaque élément du composé ScAS Pour Les deux approximations LDA et GGA sont données dans tableau III-7.

Tableau(III-7) : les forces après l'optimisation du matériau ScAs.

	Fx		Fy		Fz	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
Sc	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
As	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

III-3-2-2-1-4. Pour le composé ScSb :

Tableau (III-8) : valeurs des paramètres optimisés par le code CASTEP de matériau ScSb.

	a (Å)
Avant l'optimisation	5,748
Après l'optimisation « GGA ».	5,817
Après l'optimisation « LDA ».	5,781

Les valeurs des forces après l'optimisation de chaque élément du composé ScSb Pour Les deux approximations LDA et GGA sont données dans tableau III-9.

Tableau (III-9) : les forces après l'optimisation du matériau ScSb.

	F_x		F_y		F_z	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
Sc	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Sb	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

III-3-2-2-2. Optimisation de volume :

Après avoir fixé les paramètres d'optimisation, nous suivons la même procédure pour l'optimisation du volume et détermination des paramètres de maille. On calcule l'énergie totale pour chaque valeur du volume et on trace la courbe de variation de l'énergie totale en fonction de volume en utilisant l'approximation GGA.

III-3-2-2-2-1. Pour le composé ScN :

Le graphe d'optimisation du volume de la maille est représenté dans la figure III-10.

Les paramètres de maille optimisés ainsi que le module B sont reportés dans le tableau III-10.

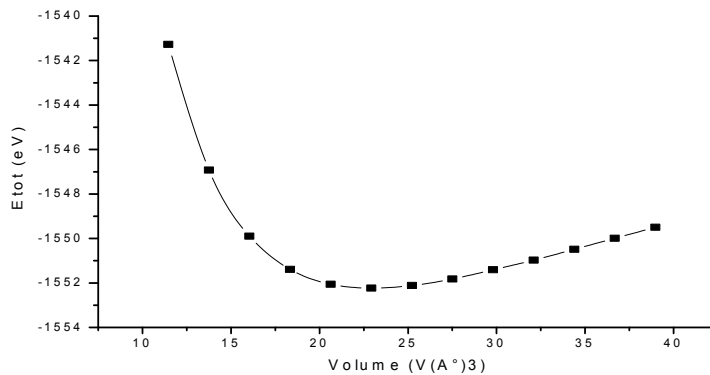


Figure (III-10) :variation de l'énergie totale en fonction de volume de maille primitive de ScN.

Tableau(III-10) : les propriétés structurales de ScN ; paramètre de maille, le module de compressibilité B.

Méthode	a (Å)	V (Å ³)	B(GPa)
GGA (nos calculs)	4,5096	91.712	202.57
Autre calcul [8]	4.480	89.915	215.86

III-3-2-2-2.Pour le composé ScP :

Le graphe d'optimisation du volume de la maille est représenté dans la figure III-11.

Les paramètres de maille optimisés ainsi que le module B sont reportés dans le tableau III-11.

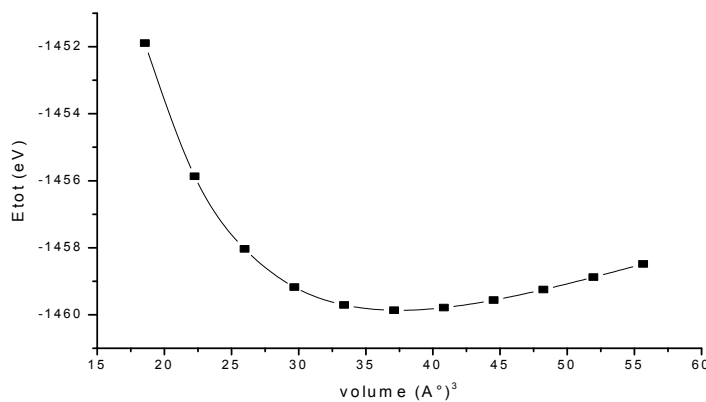


Figure (III-11) : Variation de l'énergie totale en fonction de volume de maille primitive de ScP.

Tableau(III-11) :les propriétés structurales de ScP ; paramètre de maille, le module de compressibilité B.

Méthode	a (Å°)	V (Å ³)	B(GPA)
GGA(nos calcule)	5,2945	148.420	102.67
Autre calcul [8]	5.270	146.363	110.05

III-3-2-2-2-3.Pour le composé ScAs :

Le graphe d’optimisation du volume de la maille est représenté dans la figureIII-12. Les paramètres de maille optimisés ainsi que le module B sont reportés dans le tableau (III-12).

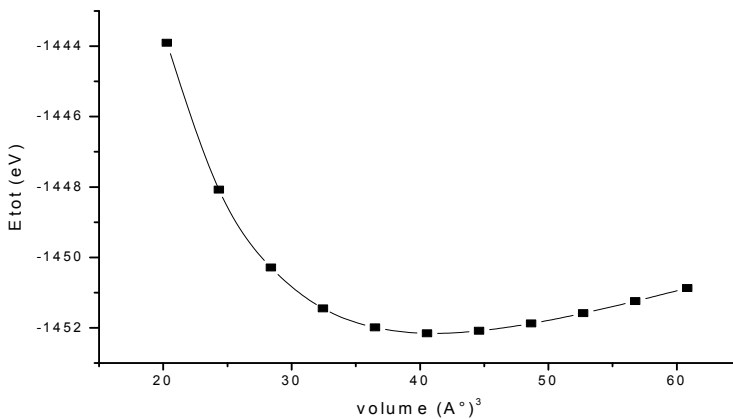


Figure (III-12) :variation de l’énergie totale en fonction de volume de maille primitive de ScAs.

Tableau(III-12) : les propriétés structurales de ScAs ; paramètre de maille, le module de compressibilité B.

Méthode	a (Å°)	V(Å ³)	B(GPA)
GGA(nos calcule)	5,453	162.212	86.63
Autre calcul [8]	5.430	160.103	

III-3-2-2-4. Pour le composé ScSb :

Le graphe d'optimisation du volume de la maille est représenté dans la figure III-13.

Les paramètres de maille optimisés ainsi que le module B sont reportés dans le tableau III-13.

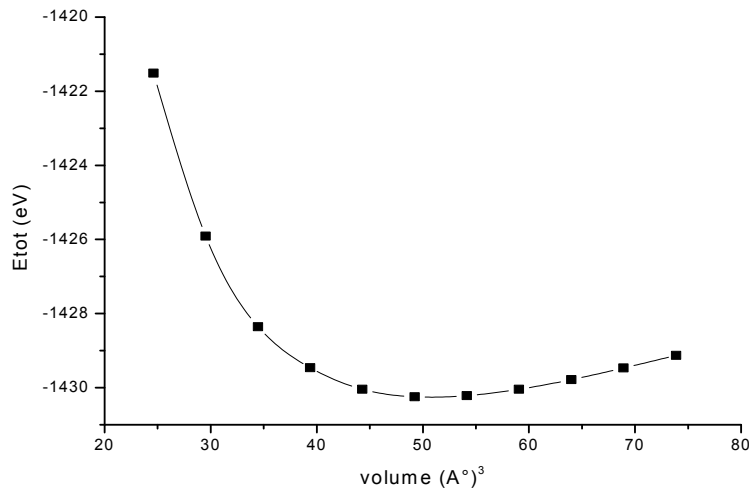


Figure (III-13) : variation de l'énergie totale en fonction de volume de maille primitive de ScSb.

Tableau(III-13) : les propriétés structurales de ScSb ; paramètre de maille, le module de compressibilité B.

Méthode	a(A°)	V(A°³)	B(GPA)
GGA(nos calculs)	5,817	196.896	60.79
Autre calcul [8]	5.820	197.137	70.38

Les valeurs de paramètre de maille et le volume sont généralement en bon accord avec celles calculées par d'autres [8].

III-4. Les propriétés élastiques :

III-4-1. Introduction :

Les constantes élastiques des solides fournissent un lien entre le mécanique et comportements dynamiques de cristaux et fournit information importante à propos de la nature des forces opérées dans les solides. Elles sont déterminées à partir d'ajustement linéaire effort-contrainte selon la loi de Hook après optimisation de la géométrie.

Le coefficient de poisson ν , et module de Young E pour lequel est les propriétés élastiques les plus intéressantes applications, est souvent mesuré pour les matières du polycristalline quand enquêter sur leur dureté. Ces quantités sont calculées quand aux données calculées qui utilisent les relations dans chapitre II-2-9.

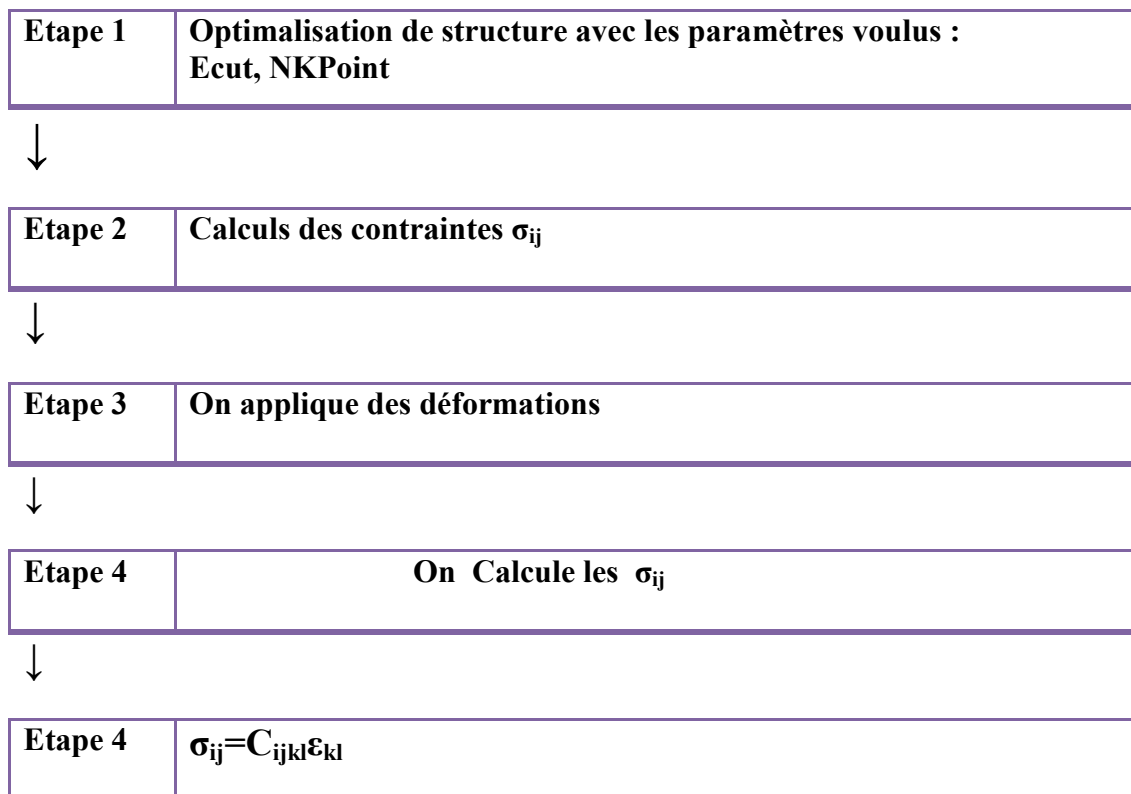


Figure (III-14) : Les étapes d’algorithme créés dans un fichier d’entrée pour calculer des constantes élastiques.

III-4-2. Les constantes élastiques :

III-4-2-1. Le composé ScN :

Nos résultats concernant les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} sont résumés dans le tableau III-14. Il est remarquable qu'ils sont en très bon accord avec les valeurs calculées dans la référence [8].

Tableau (III-14) : les constantes élastiques C_{ij} en (GPa) du ScN dans LDA et GGA.

Méthode	C_{11}	C_{12}	C_{44}
GGA	400.63	103.54	164.88
LDA	415.73	103.81	164.477
Autre calcul [8]	384.55	94.1	156.07

D'après ces résultats, on remarque que cette structure est stable mécaniquement vu les trois conditions de stabilité mécanique pour un système cubique (dans le chapitre III-2-9-1) qui doivent être vérifiées.

III-4-2-2. Le composé ScP :

Nos résultats concernant les constantes d'élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} sont résumés dans le tableau III-15. Il est remarquable qu'ils sont en très bon accord avec les valeurs calculées dans la référence [8].

Tableau(III-15) : les constantes élastiques C_{ij} en (GPa) du ScP en LDA et GGA.

Méthode	C_{11}	C_{12}	C_{44}
GGA	218.690	44.665	53.525
LDA	228.054	48.333	55.379
Autre calcul [8]	225.76	37.36	40.84

III-4-2-3. Le composé ScAs :

Nos résultats concernant les constantes d'élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} sont résumés dans le tableau III-16. Il est remarquable qu'ils sont en très bon accord avec les valeurs calculées dans la référence [9].

Tableau (III-16) : les constantes élastiques C_{ij} en (GPa) du ScAs en LDA et GGA.

Méthode	C_{11}	C_{12}	C_{44}
GGA	189.446	35.232	47.078
LDA	198.541	34.685	45.768
Autre calcul [9]	185	31	47

III-4-2-4. Le composé ScSb :

Nos résultats concernant les constantes d'élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} sont résumés dans le tableau III-17. Il est remarquable qu'ils sont en très bon accord avec les valeurs calculées dans les références [9,10].

Tableau (III-17) : les constantes élastique C_{ij} en (GPa) du ScSb en LDA et GGA.

Méthode	C_{11}	C_{12}	C_{44}
GGA	149.151	16.617	29.495
LDA	167.685	25.237	28.994
Autre calcul [9]	172	21	23
Autre calcul (GGA) [10]	155	20	22

III-4-3 Les modules d'élastiques :

Les modules d'élastiques tels que le module de rigidité, le module de Yong, cisaillement et coefficient de poisson sont calculés à partir des constantes élastiques par moyennant des formules présentées au chapitre (III-2-9).

III-4-3-1. Le composé ScN :

Le tableau suivant présente le facteur d'anisotropie (A), le module de Yong (E), le module de cisaillement (G) et le coefficient de poisson (ν) du ScN dans les deux approximations (LDA et GGA).

Tableau (III-18) : le facteur d'anisotropie A, le module de Yong (E), le module de cisaillement (G), le coefficient de poisson (ν) pour ScN calculé par LDA et GGA.

Méthode	Le facteur d'anisotropie	Modules d'élastiques			
		A	E(GPA)	B(GPA)	G(GPA)
GGA	1.114	358.10	202.57	158.14	0.2054
LDA	1.066	374.245	207.91	161.01	0.1998
Autre calcul [8]	1.074	368.57	215.414	151.7	0.24

Il est remarquable qu'ils sont en très bon accord avec les valeurs calculées dans la référence [8].

III-4-3-2. Le composé ScP :

Tableau (III-19) : le facteur d'anisotropie A, le module de Yong (E), le module de cisaillement (G) et le coefficient de poisson (ν) pour ScP calculé par LDA et GGA.

Méthode	le facteur d'anisotropie	Modules d'élastiques (GPA)			
		A	E(GPA)	B(GPA)	G(GPA)
GGA	0.615	203.539	102.673	65.092	0.1696
LDA	0.616	211.149	108.240	67.296	0.1749
Autre calcul [8]	0.433	156.85	106.32	62.18	0.23

Il est remarquable qu'ils soient en très bon accord avec les valeurs calculées dans la référence [8].

III-4-3-3. Le composé ScAs :

Tableau (III-20) : le facteur d'anisotropie A, le module de Yong (E), le module de cisaillement (G) et le coefficient de poisson (ν) pour ScAs calculé par LDA et GGA.

Méthode	le facteur d'anisotropie	Modules d'élastiques			
	A	E(GPA)	B(GPA)	G(GPA)	ν
GGA	0.610	178.396	86.637	57.427	0.1568
LDA	0.558	188.224	89.303	57.906	0.1487
Autre calcul [8]	0.610	123.78	-	48.36	0.10
Autrecalcul [9]	-	-	82.33	-	-

Il est remarquable qu'ils sont en très bon accord avec les valeurs calculées dans les références [8, 9].

III-4-3-4. Le composé ScSb :

Tableau (III-21) : le facteur d'anisotropie A, le module de Yong (E), le module de cisaillement (G) et le coefficient de poisson (ν) pour ScSb calculé par LDA et GGA.

Méthode	Le facteur d'anisotropie	Modules d'élastiques			
	A	E(GPA)	B(GPA)	G(GPA)	ν
GGA	0.445	145.819	60.795	41.056	0.1002
LDA	0.407	161.082	72.720	41.947	0.1308
Autre calcul [8]	0.894	166.42	-	75.24	0.10
Autre calcul(GGA) [11]	-	-	71.3	-	-

Il est remarquable qu'ils sont en très bon accord avec les valeurs calculées dans les références [8, 11].

III-4-3. Température de Debye :

Nous avons estimé la température de Debye θ_D des composé ScN, ScP, ScAs et ScSb dans les deux approximations LDA et GGA à partir de vitesse moyenne du son V_m calculée des modules élastiques (vois chapitre II-2-10).

Nos calculs sont représentés dans le tableau III-22, pour ScN, ScP, ScAs et ScSb en utilisant les deux approximations LDA et GGA. La vitesse longitudinale V_l , transversale V_t , et moyenne V_m sont calculées à partir des modules élastiques alors que la température de Debye $\theta_D(K)$ est calculée à partir de la vitesse moyenne du son.

Tableau (III-22) : La vitesse longitudinale $V_l(m/s)$, transversale $V_t(m/s)$, et moyenne $V_m(m/s)$

Calculée à partir des modules élastiques la température de Debye $\theta_D(K)$ est calculée à partir de la vitesse moyennedu son pour ScN, ScP, ScAs et ScSb calculée par LDA et GGA.

Composés		$V_l(m/s)$	$V_t(m/s)$	$V_m(m/s)$	$\theta_D(K)$
ScN	GGA	9836.96	6083.93	6677.53	885.71
	LDA	9923.43	6125.31	6756.52	893.08
	Autre calcul [8]	9796.03	5903.56	6528.04	867.04
ScP	GGA	7510.60	4086.61	4558.75	512.60
	LDA	7622.75	4444.36	4929.78	556.96
	Autre calcul [8]	7454.94	427337	4747.20	536.22
ScAs	GGA	4197.70	3417.57	3612.71	394.91
	LDA	5775.91	3406.12	3774.17	414.28
	Autre calcul[8]	5916.96	3270.49	3270.49	387.02
ScSb	GGA	4532.27	2701.75	2990.67	305.67
	LDA	4738.23	3178.88	3472.27	357.48
	Autre calcul [8]	5517.39	3659.39	4003.07	409.37

Il est remarquable qu'ils soient en très bon accord avec les valeurs calculées dans la référence [8].

III-5. Les propriétés électroniques des composés ScN, ScP, ScAs et ScSb :

III-5-1.Introduction :

Dans cette partie on présente les diagrammes des structures des bandes d'énergie et les densités d'états totales et partielles calculés pour les composés.

Les diagrammes de la structure des bandes montrent comment les énergies électroniques dépendent du vecteur d'onde \vec{K} , selon des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. La densité d'états est égale à l'intégrale de la fonction spectrale sur la Zone de Brillouin :

$$N(E) = \int_{pzb} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} A(\vec{K}, E)$$

Cette quantité est d'une grande utilité en physique expérimentale puisque elle est directement mesurable, contrairement à la fonction d'onde qu'elle n'est pas mesurable ou calculable pour des structures de grosse taille. Le code de calcul utilisé nous permet d'obtenir les courbes du DOS totale et partiel. Les DOS présentés dans ce travail ont été obtenus par méthode pseudo-potentielle implémentée dans le code CASTEP.

W : (0.5 ; 0.25 ; 0.75).

L : (0.5 ; 0.5 ; 0.5).

G : (0 ; 0 ; 0).

X : (0.5 ; 0.5 ; 0.5).

W : (0.5 ; 0.25 ; 0.75).

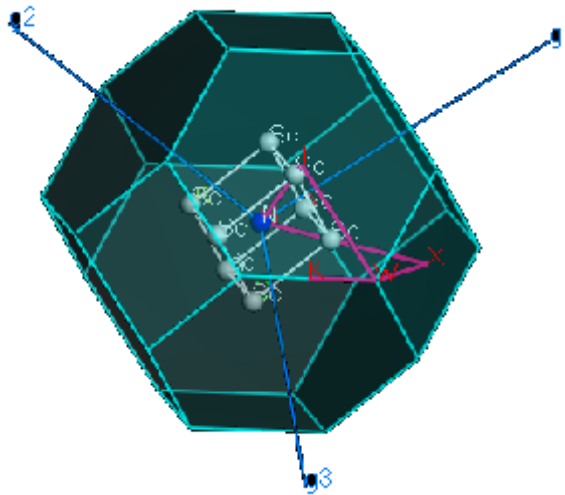


Figure (III-15) : la première zone de Brillouin d'un réseau cubique à face centré

La structure des bandes d'énergie présentes ci-après ont été obtenues à l'aide d'une méthode de calcul quantique ab-initio est basé sur la méthode de la fonctionnelle de la densité(DFT).

Dans cette partie nous avons essayé de visualiser les diagrammes de la structure des bandes d'énergie et les densités partielles d'états pour les composés ScN, ScP, ScAs et ScSb, car le PDOS est souvent utilisé pour l'analyse visuelle rapide de structure électronique, par conséquent, il présente un ingrédient essentiel, déterminant les propriétés électroniques des solides comme la distribution d'énergie des électrons dans les deux bandes permises [12].

III-5-2.Calcul des propriétés électroniques (La structure des bandes et densités d'états) pour les composés ScN, ScP, ScAs et ScSb :

La structures des bandes et densité d'états totale et partielles des composés calculés à l'aide de code CASTEP.

III-5-2-1. Pour le composé ScN :

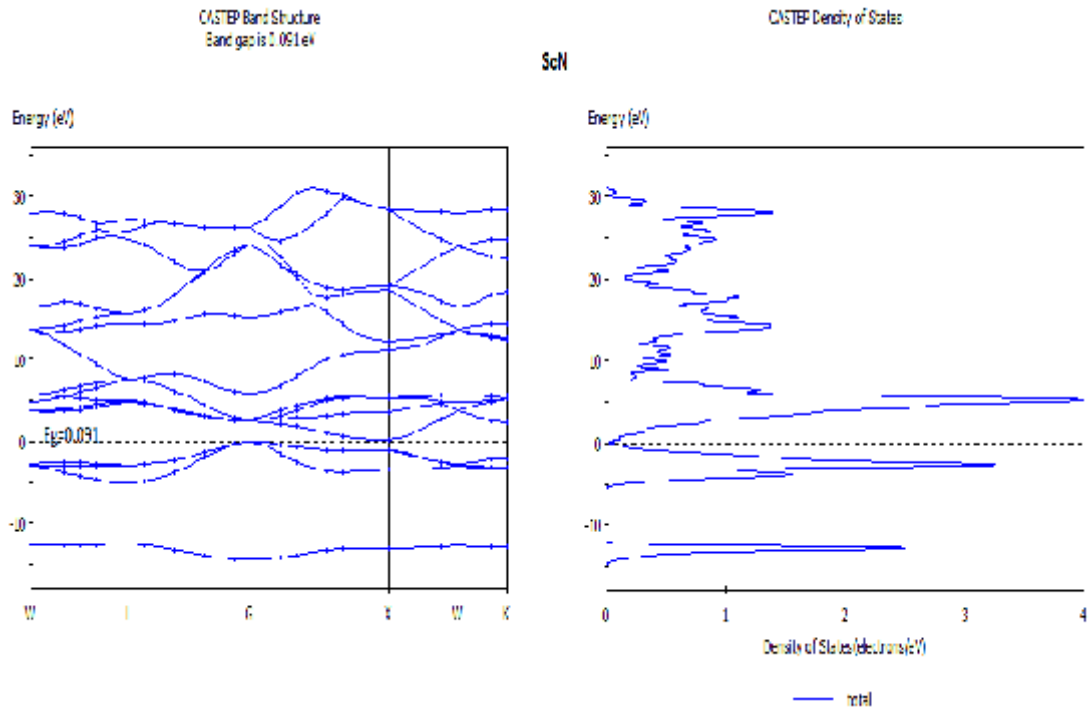


Figure (III-16) : La structure des bandes et la densité d'états totale de composé ScN dans l'approximation «GGA ».

La figure III-16 montre que le composé ScN a un gap indirect ($E_g = 0.091\text{eV}$) pour dans cette cas le minimum de la bande de conduction au point X et le maximum de la bande de valence au point G selonle même vecteur d'onde K dans la première Zone de Brillouin.

Tableau (III-23) : les valeurs expérimentales et calculés de E_g .

	$E_g(\text{eV})$
GGA	0.091
Exp[13]	0.9

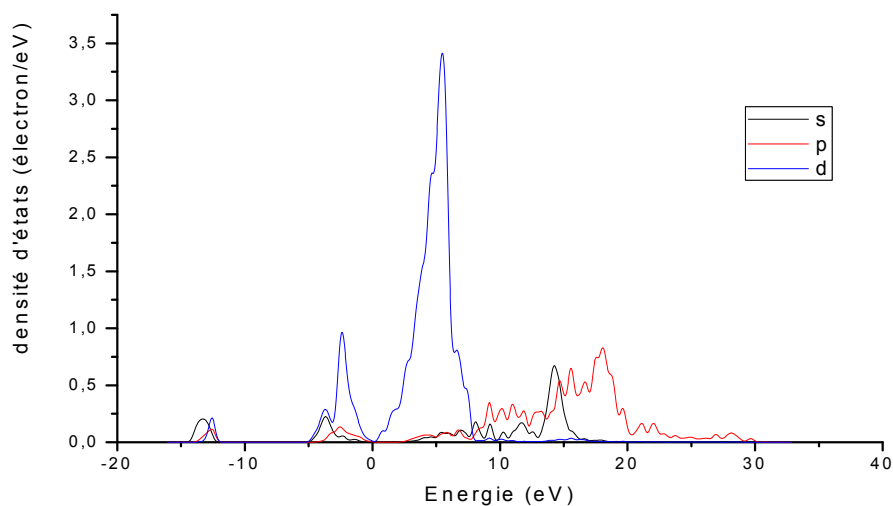


Figure (III-17) : le DOS partiel de l'atome Sc dans l'approximation «GGA ».

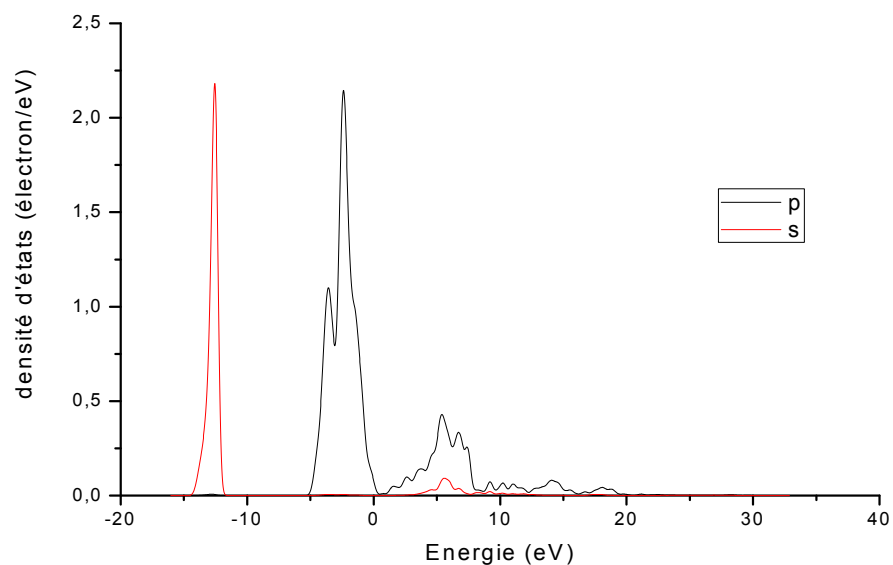


Figure (III-18): le DOS partiel de l'atome N dans l'approximation «GGA ».

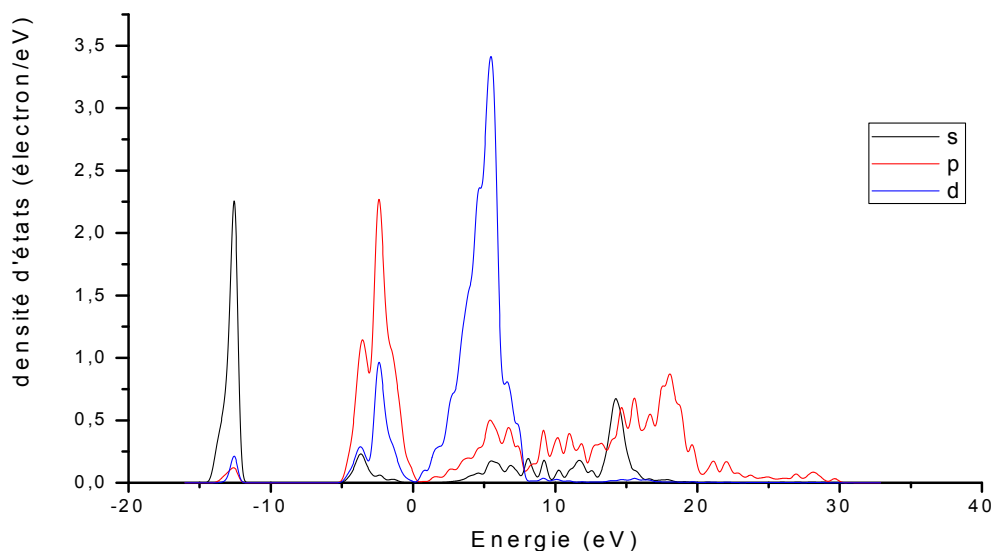


Figure (III-19): le DOS partiel du ScN dans l'approximation « GGA ».

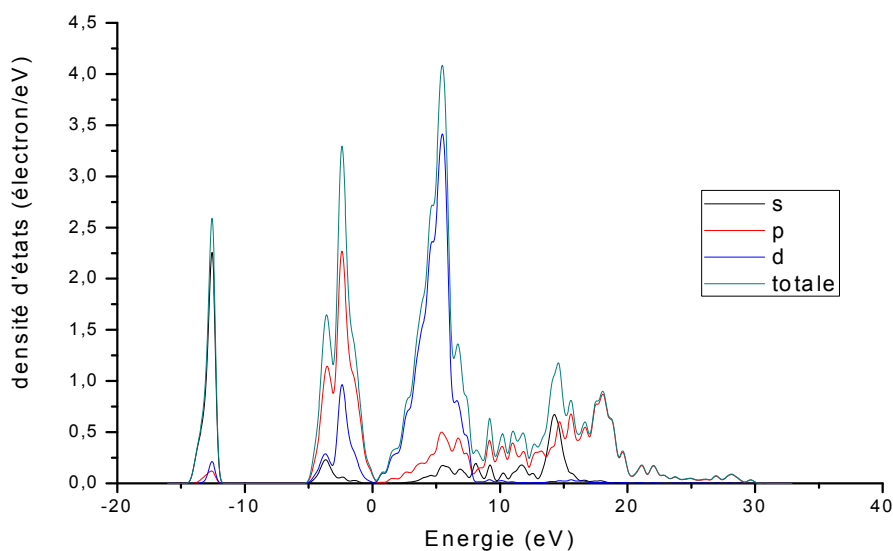


Figure (III-20): le DOS partiel et totale du composé ScN dans l'approximation « GGA ».

La figure III-20 représente les densités d'états partielle et totale du composé ScN dans l'approximation « GGA ».

Le premier intervalle est limité entre -14.5 et -12.5 eV. Elle provient d'une domination des états de N (2s) et une petite contribution des états Sc (4s)

Le deuxième intervalle est limité entre -5 et 0eV. Elle provient d'une domination des états N (2p) et une contribution des états Sc (4s, p, 3d).

Finalement la bande de conduction correspondant à $E > 0$ eV Elle provient d'une Domination des états de Sc (4s, p, 3d) et une contribution des états N (2s, 2p).

III-5-2-2.Pour les composé ScP

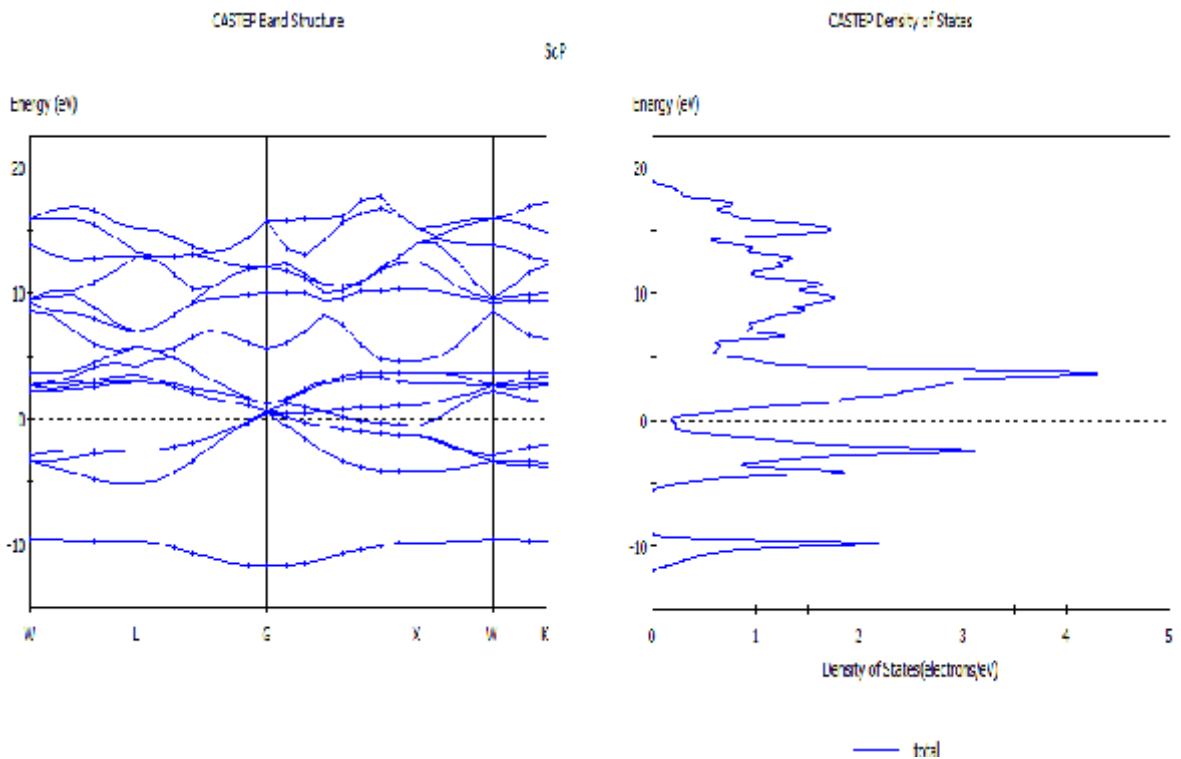


Figure (III-21) : La structure des bandes et la densité d'états totale de composé ScP dans l'approximation « GGA ».

La figure III-21 montre que ScP est un semi métal.

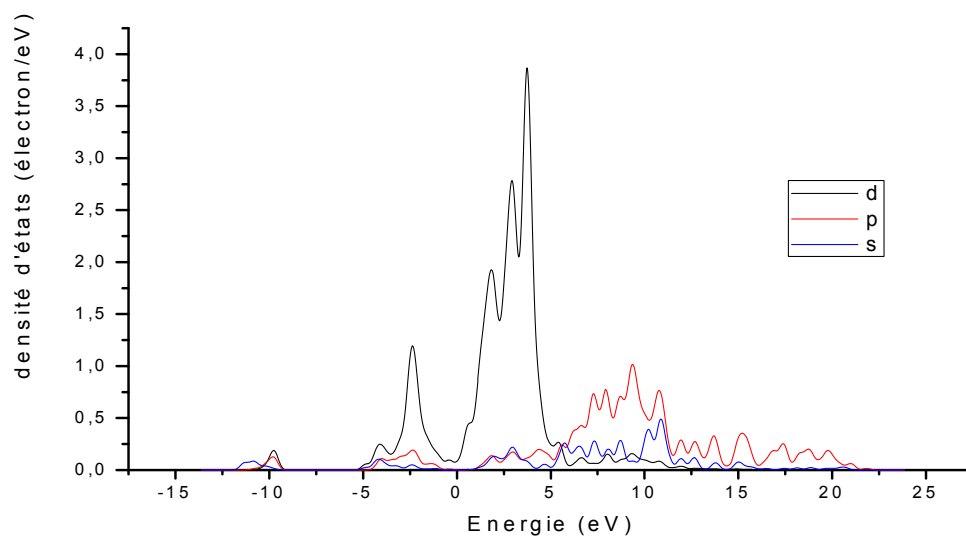


Figure (III-22) : le DOS partiel de l'atome Sc dans l'approximation « GGA ».

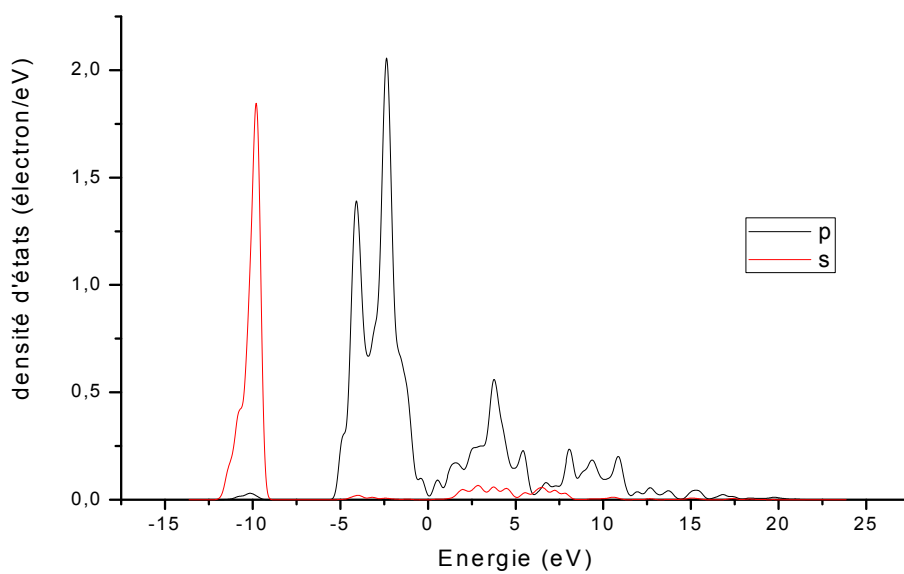


Figure (III-23) : le DOS partiel de l'atome P dans l'approximation « GGA ».

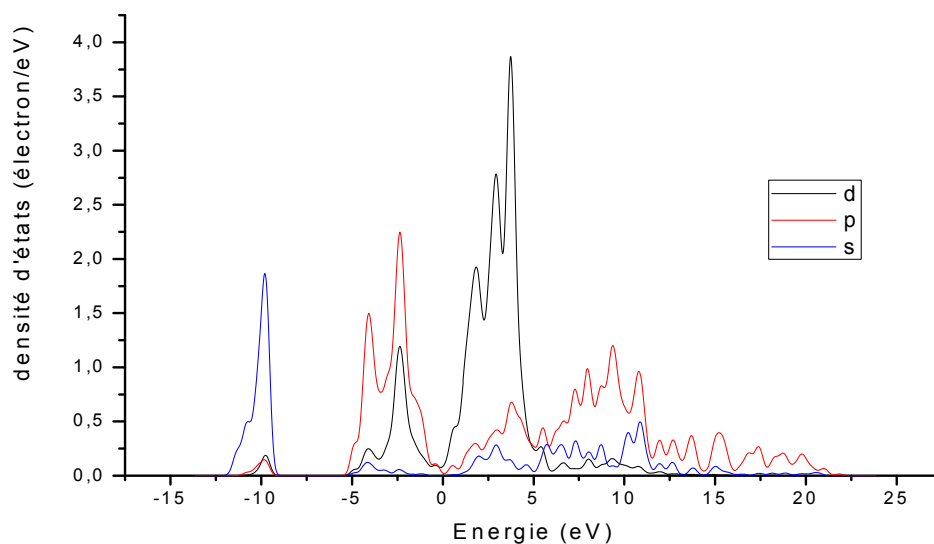


Figure (III-24) : le DOS partiel du ScP dans l’approximation « GGA ».

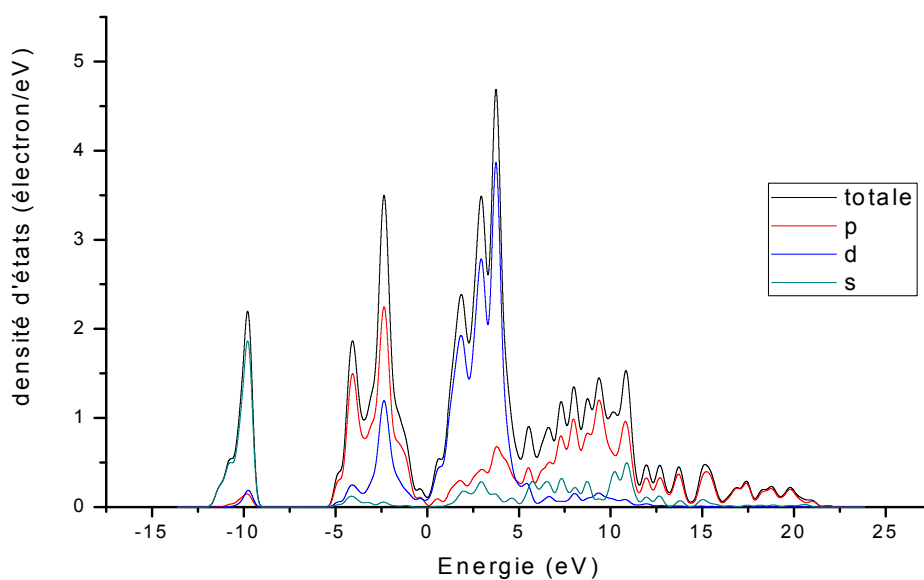


Figure (III-25) : le DOS partiel et total du ScP dans l’approximation « GGA ».

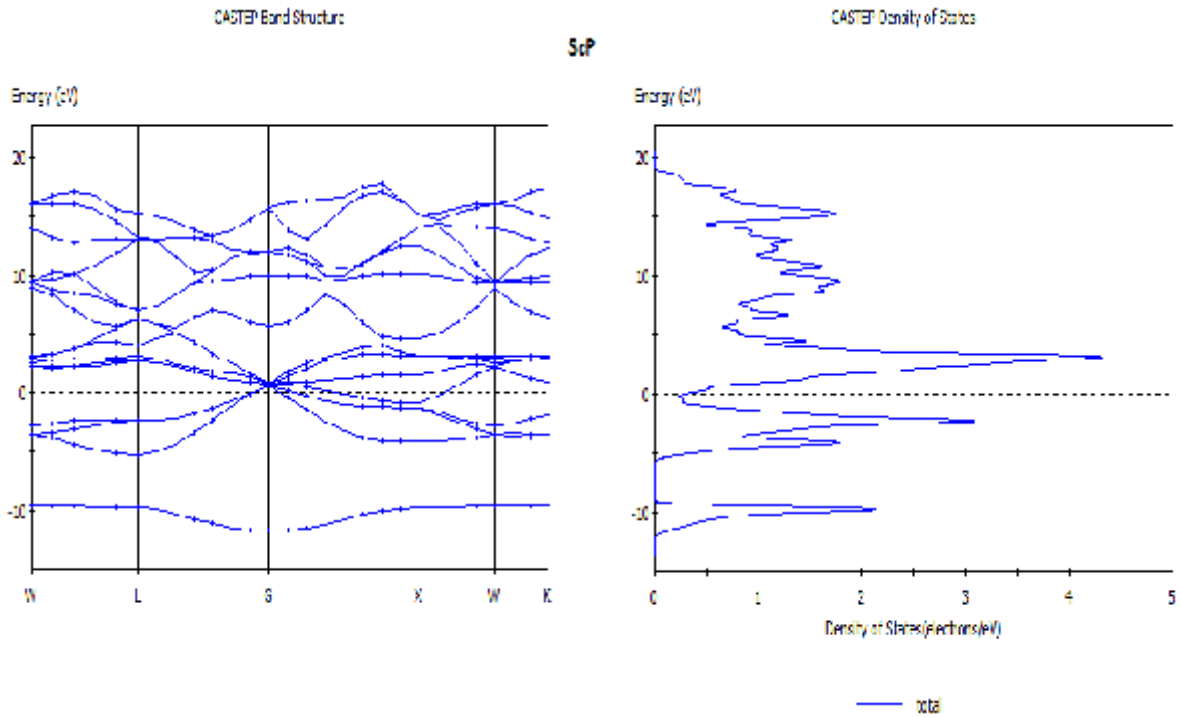


Figure (III-26) : La structure des bandes et la densité d'états totale de composé ScP dans l'approximation « LDA ».

La figure III-26 montre que ScP est un semi métal.

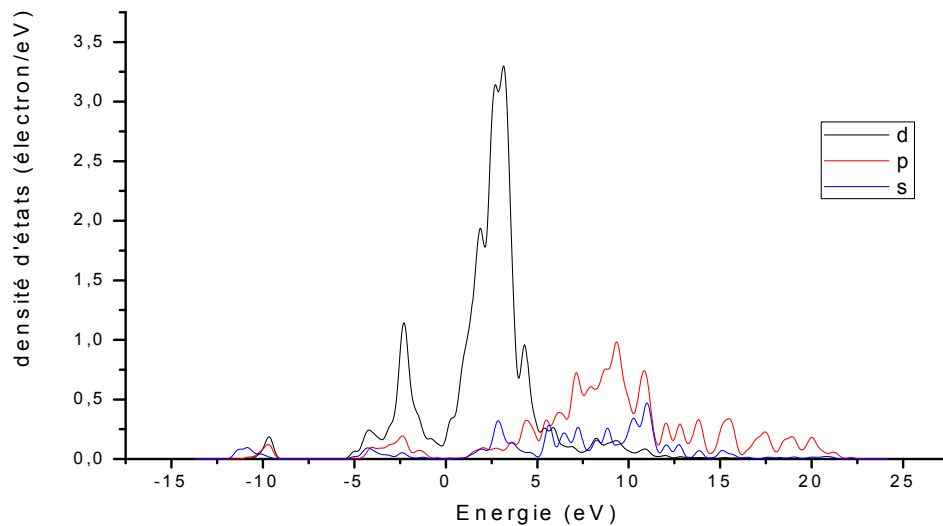


Figure (III-27) : le DOS partiel de l'atome Sc dans l'approximation «LDA».

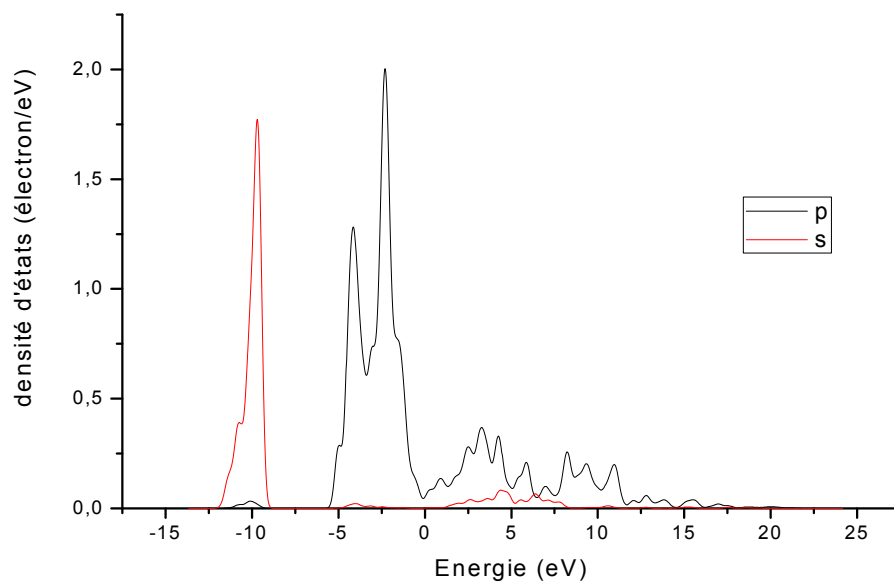


Figure (III-28) : le DOS partiel de l'atome P dans l'approximation «LDA».

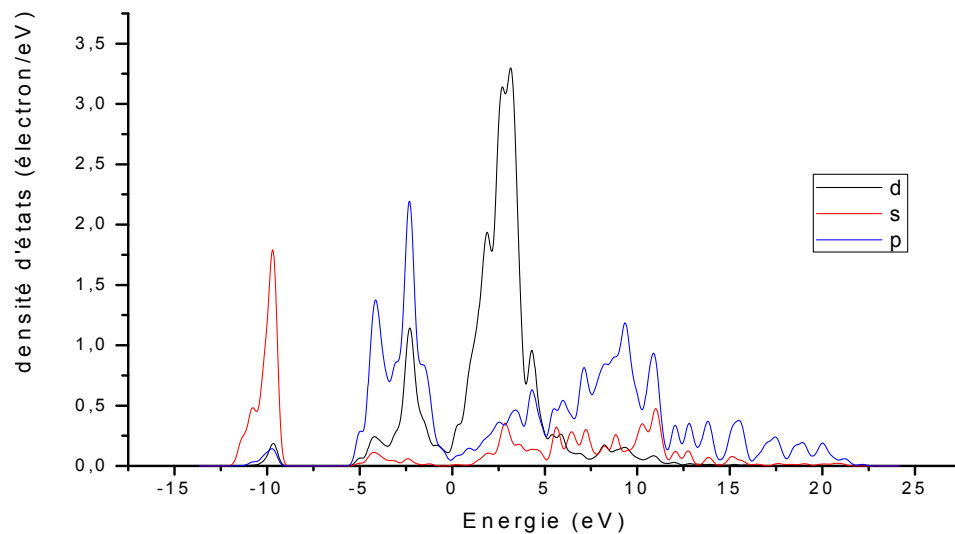


Figure (III-29) : le DOS partiel du ScP dans l'approximation «LDA».

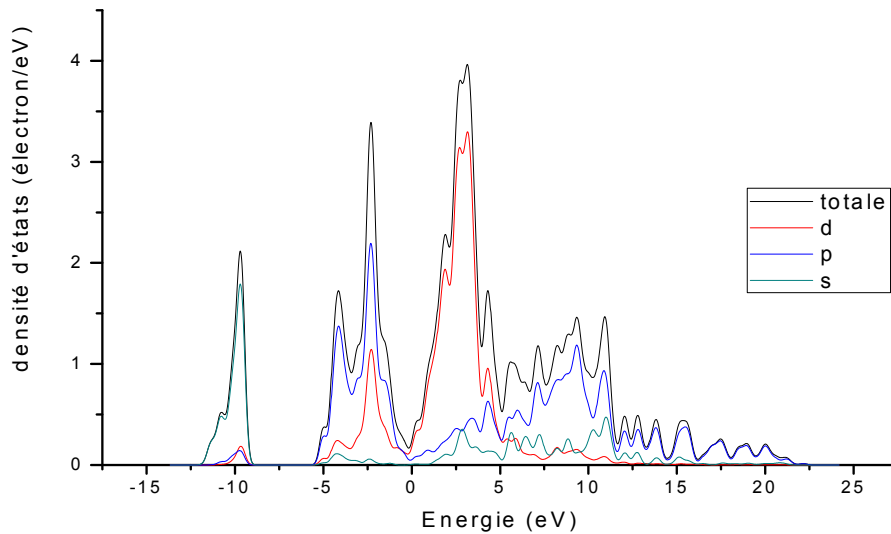


Figure (III-30) : le DOS partiel et total du ScP dans l'approximation « LDA ».

Les figures III-25 et III-30 représentent les densités d'états partielle et totale du composé ScP dans l'approximation GGA et LDA.

Le premier intervalle est limité entre -12 et -9.5 eV. Elle provient d'une domination des états de P (3s).

Le deuxième intervalle est limité entre -5.5 et 0 eV. Elle provient d'une domination des états P (3p) et une petite contribution des états Sc (4s, p, 3d).

Finalement la bande de conduction correspondant à $E > 0$ eV. Elle provient d'une domination des états de Sc (4s, p, 3d) et une contribution des états P (3s, 3p).

III-5-2-3. Pour le composé ScAs :

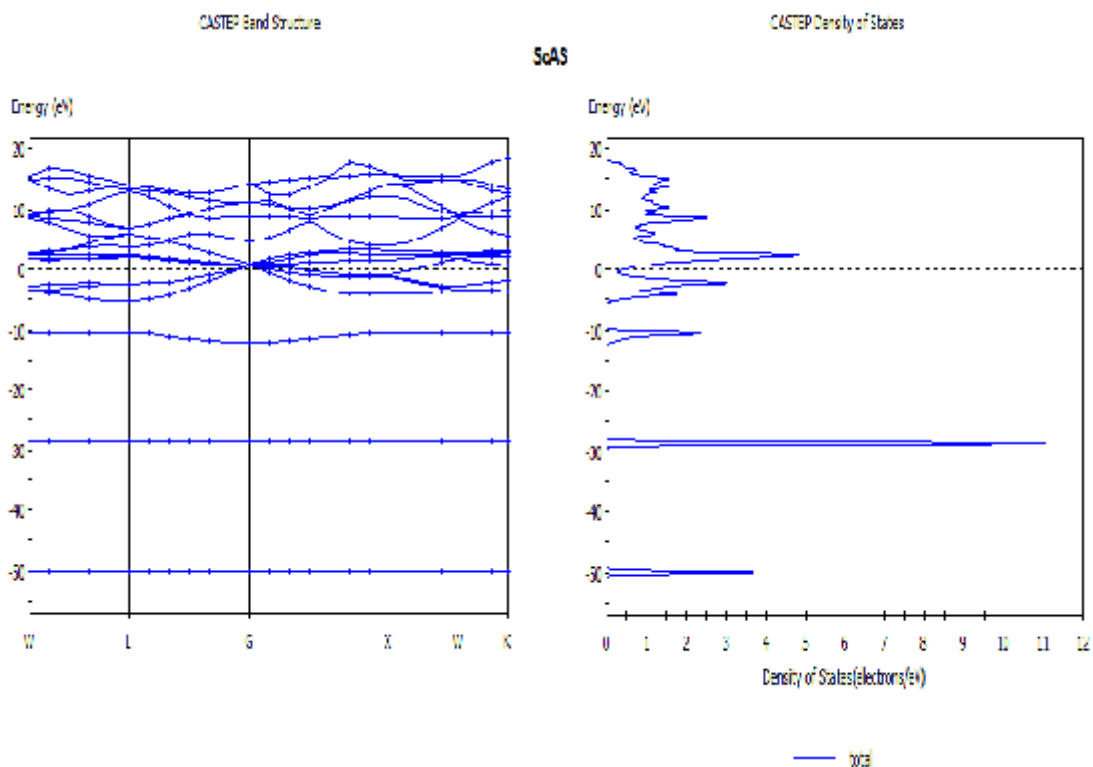


Figure (III-31) : la structure des bandes et la densité d'états totale des composé ScAs dans l'approximation « GGA ».

La figure III-31 montre que le composé ScAs est un semi métal.

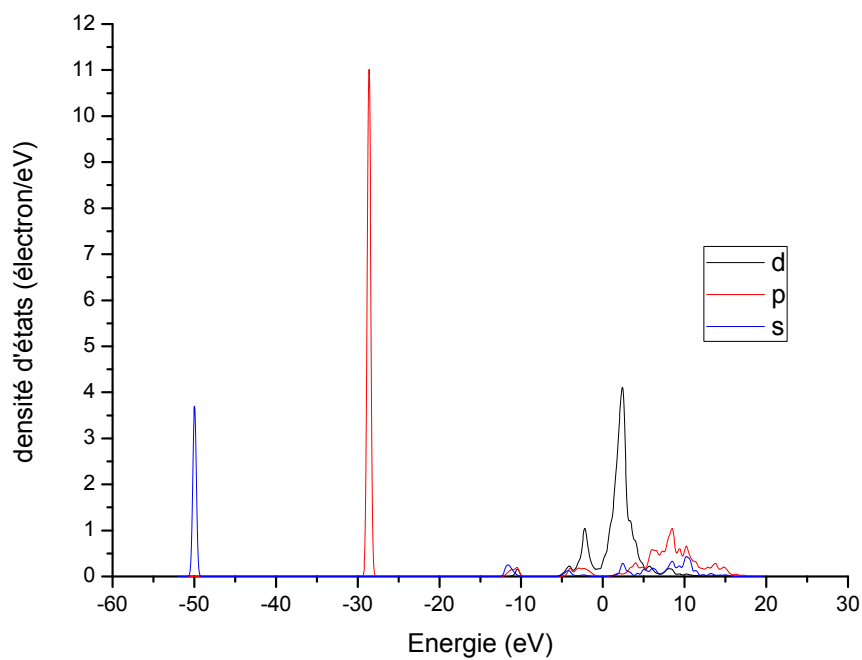


Figure (III-32) : le DOS partiel de l'atome Sc dans l'approximation « GGA ».

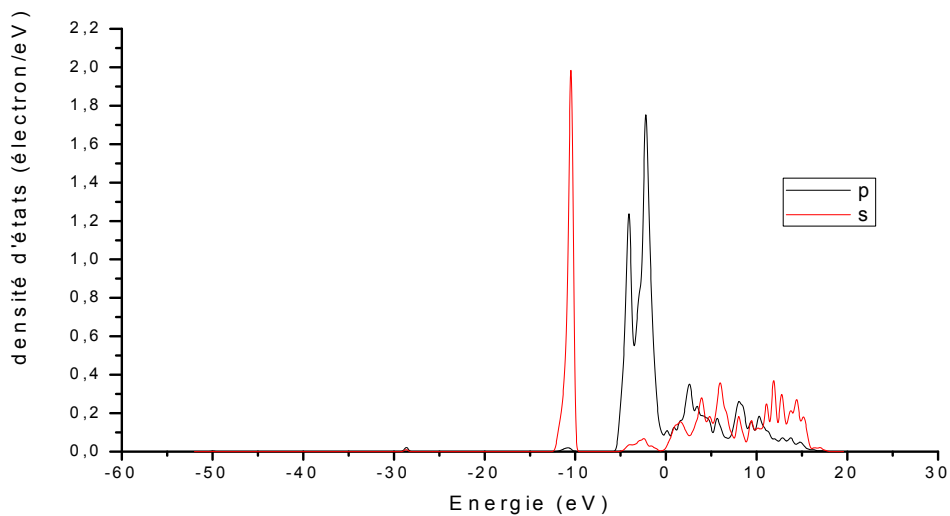


Figure (III-33) : le DOS partiel de l'atome As dans l'approximation « GGA ».

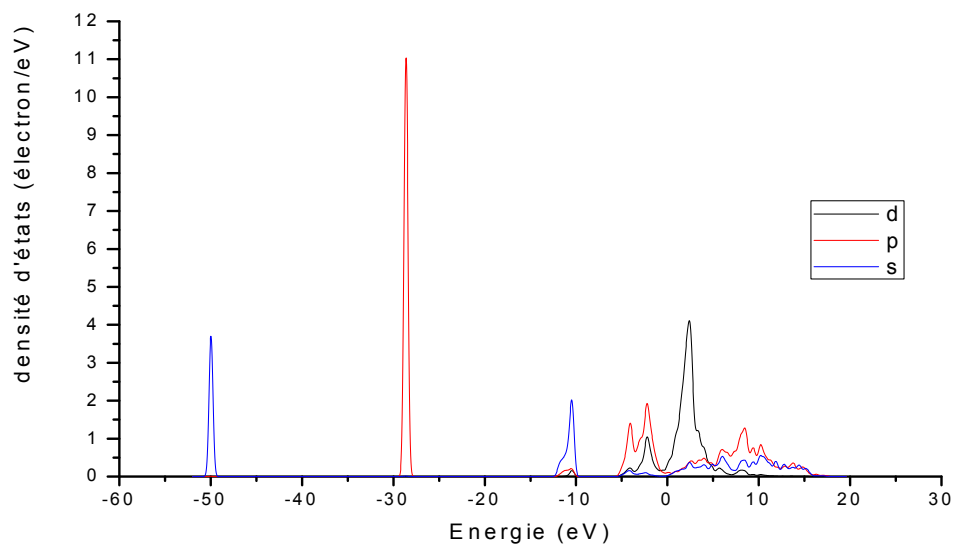


Figure (III-34) : le DOS partiel du ScAs dans l'approximation «GGA».

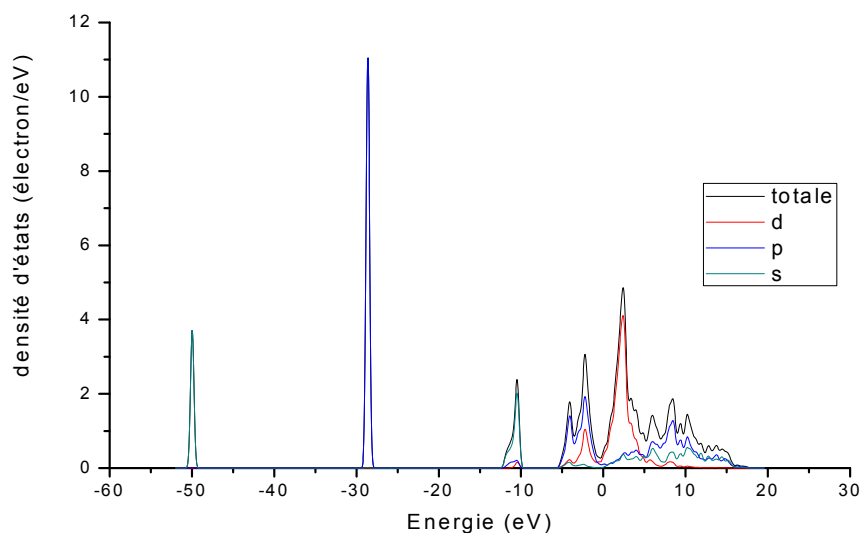


Figure (III-35) : le DOS partiel et total du ScAs dans l'approximation « GGA ».

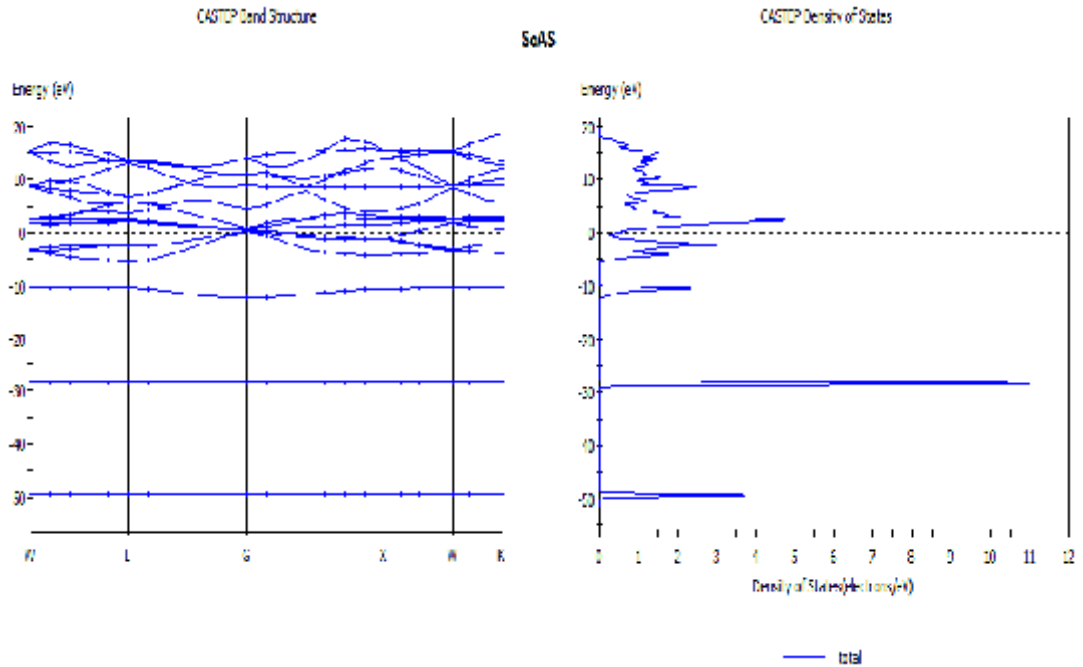


Figure (III-36) : la structure des bandes et la densité d'états totale de composé ScAs dans l'approximation « LDA ».

La figure III-36 montre que le composé ScAs est un semi métal,

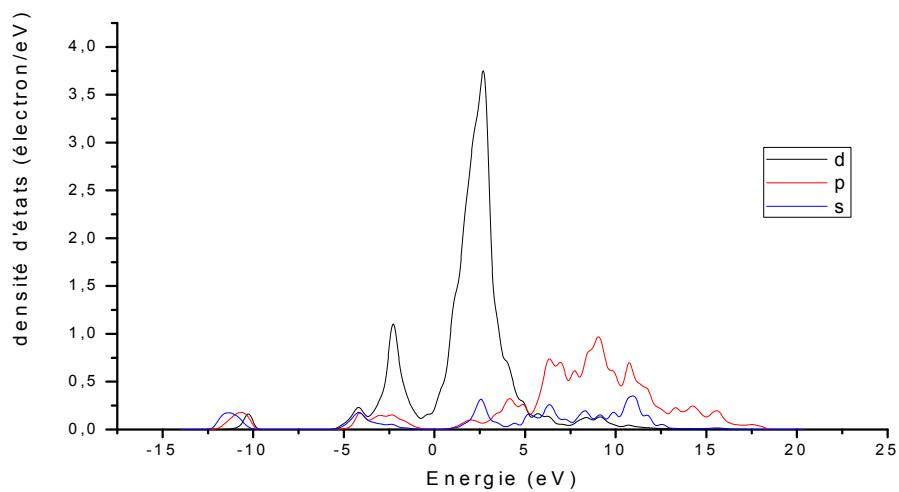


Figure (III-37) : le DOS partiel de l'atome Sc dan l'approximation« LDA».

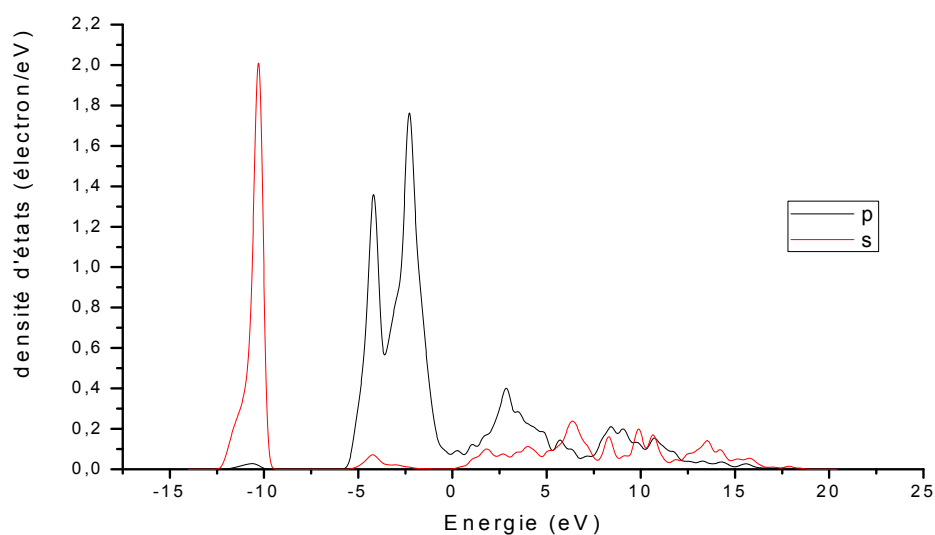


Figure (III-38) : le DOS partiel de l'atome As dans l'approximation « LDA ».

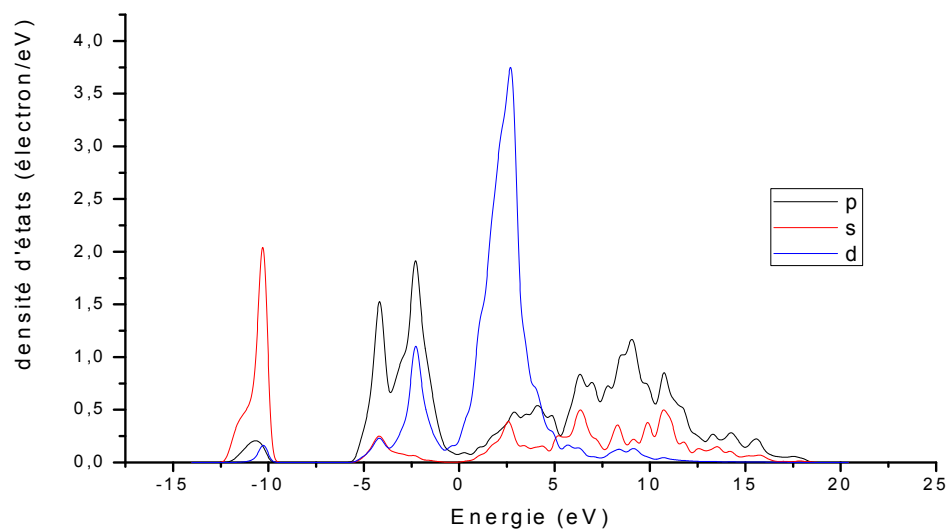


Figure (III-39) : le DOS partiel du ScAs dans l'approximation « LDA ».

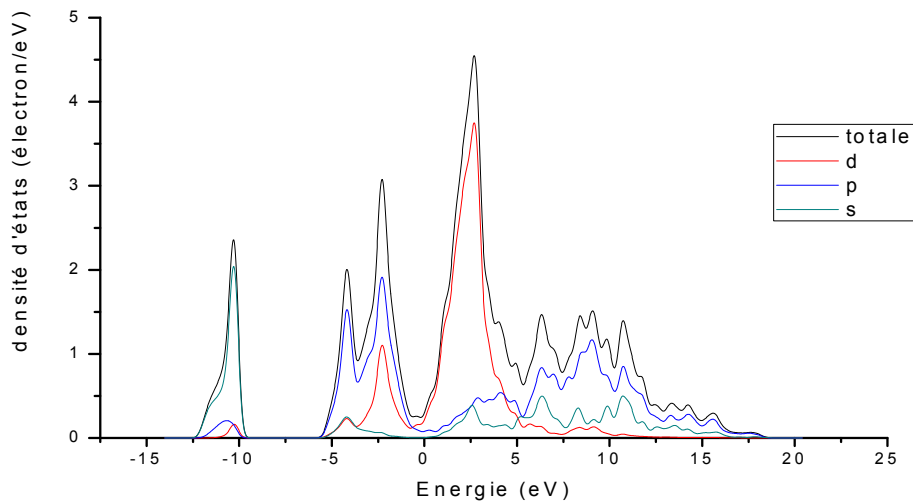


Figure (III-40) : le DOS partiel et total du ScAs dans l'approximation « LDA ».

La figure III-35 représente les densités d'états partielle et totale du composé ScAs dans l'approximation « GGA ».

Le premier intervalle est limité entre -45.5 et -44eV. Elle provient d'une domination des états de Sc (4s).

Le deuxième intervalle est limité entre -30 et -27eV. Elle provient d'une domination des états de Sc(p),

Le intervalle trois est limité entre -11 et -9.5eV Elle provient d'une domination des états de As(4s),

Le intervalle quatre est limité entre -6 et -0eV. Elle provient d'une domination des états de As (4p) et une petite contribution des états Sc (3d).

Finalement la bande de conduction dans l'intervalle 0 et -16eV. Elle provient d'une domination des états de Sc(4s, p, 3d) et une contribution des états As (4s, 4p).

La figure III-40 représente les densités d'états partielle et totale pour composé ScAs en l'approximation « LDA ».

Le premier intervalle est limité entre -12.5 et -9eV. Elle provient d'une domination des états de As (4s) et une petite contribution des états Sc(4s, p, 3d).

Le deuxième intervalle est limité entre -6.5 et -0eV. Elle provient d'une domination des états As(4p) et une petite contribution des états Sc(4s, p, 3d).

Finalement la bande de conduction correspondant à $E > 0$ eV Elle provient d'une domination des états de Sc(4s, p, 3d) et une contribution des états P(4s, 4p).

III-5-2-4. Pour le composé ScSb :

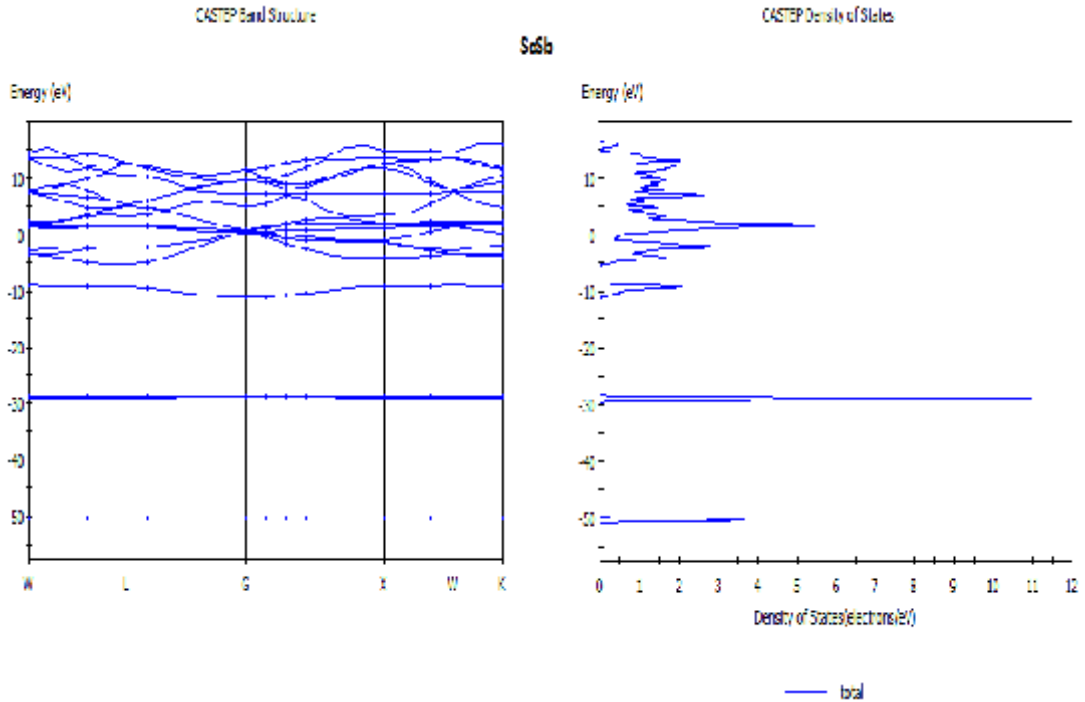


Figure (III-41) : la structure des bandes et la densité d'états totale de composé ScSb dans l'approximation « GGA ».

La figure III-41 montre que le composé ScSb est semi métal,

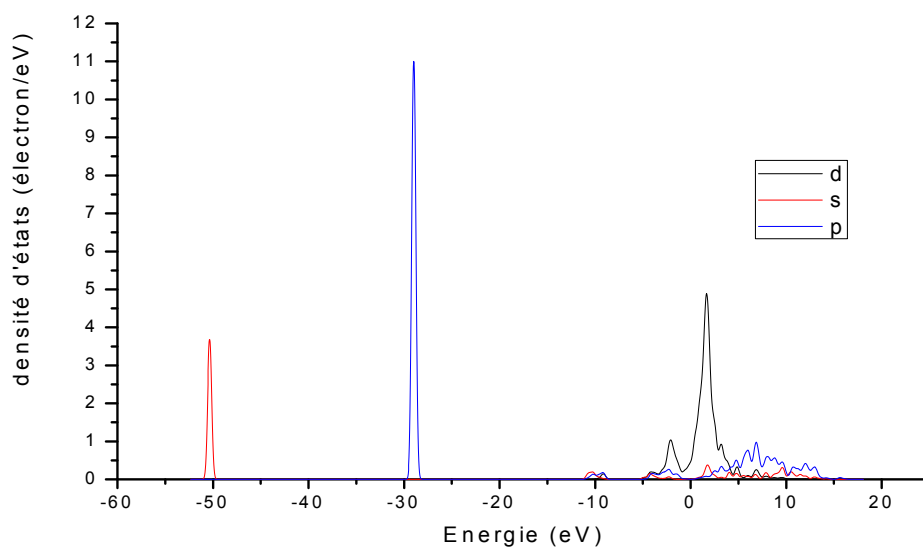


Figure (III-42) : le DOS partiel de l'atome Sc dans l'approximation « GGA ».

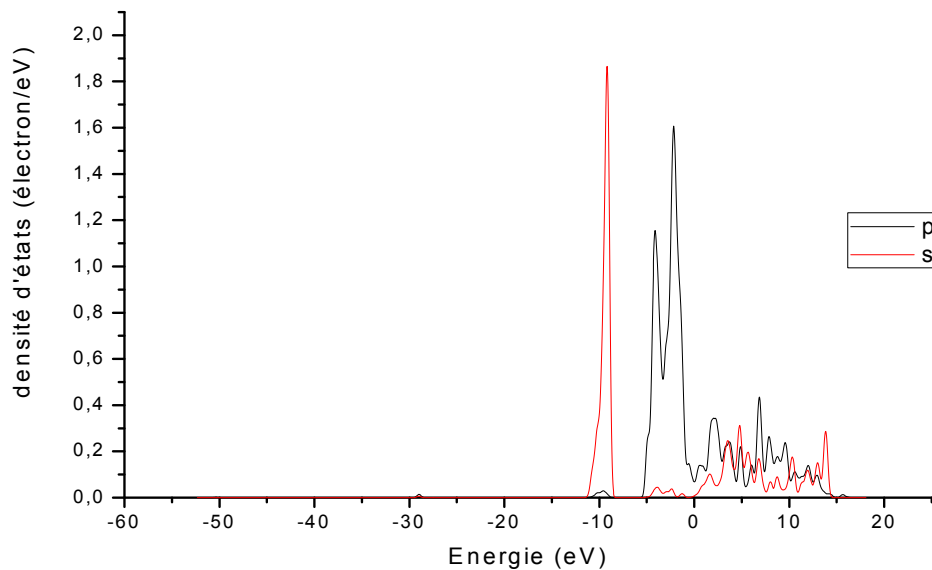


Figure (III-43) : le DOS partiel de l'atome Sb dans l'approximation « GGA ».

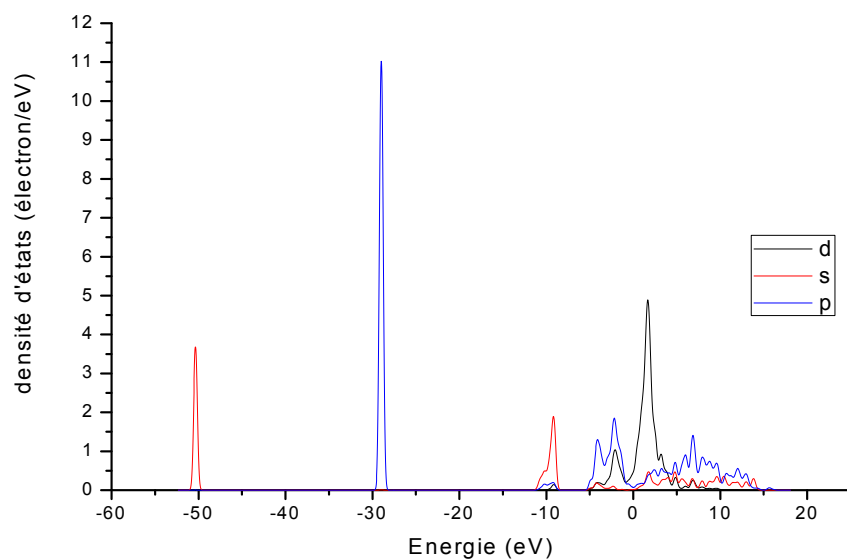


Figure (III-44) : le DOS partiel du ScSb dans l’approximation «GGA».

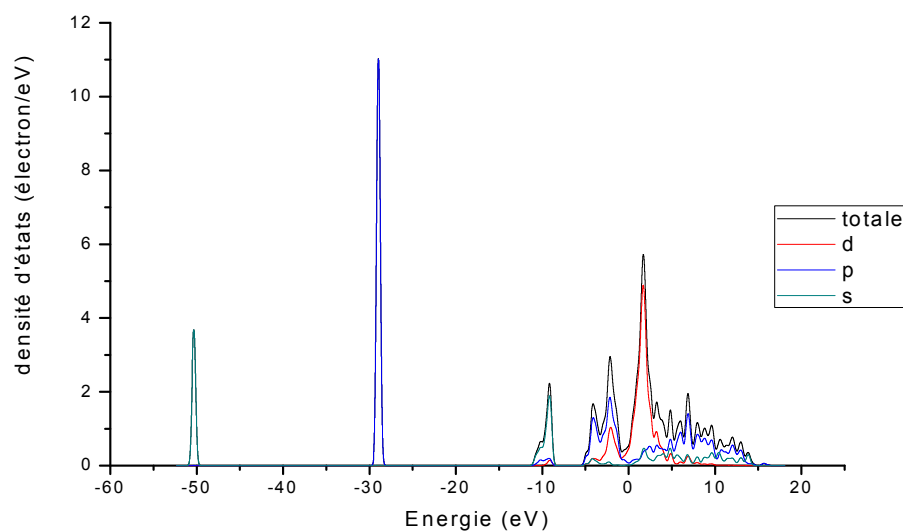


Figure (III-45) : le DOS partiel et total du ScSb dans l’approximation «GGA».

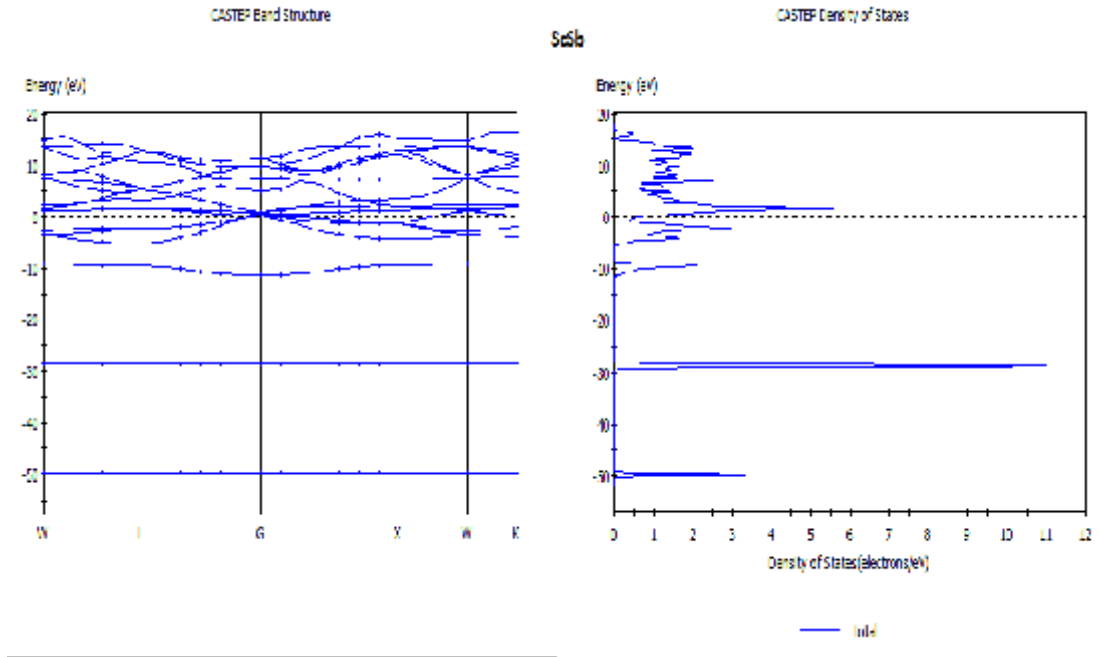


Figure (III-46) : la structure des bandes et la densité d'états totale de composé ScSb dans l'approximation « LDA ».

La figure III-46 montre que le composé ScSb est un semi métal,

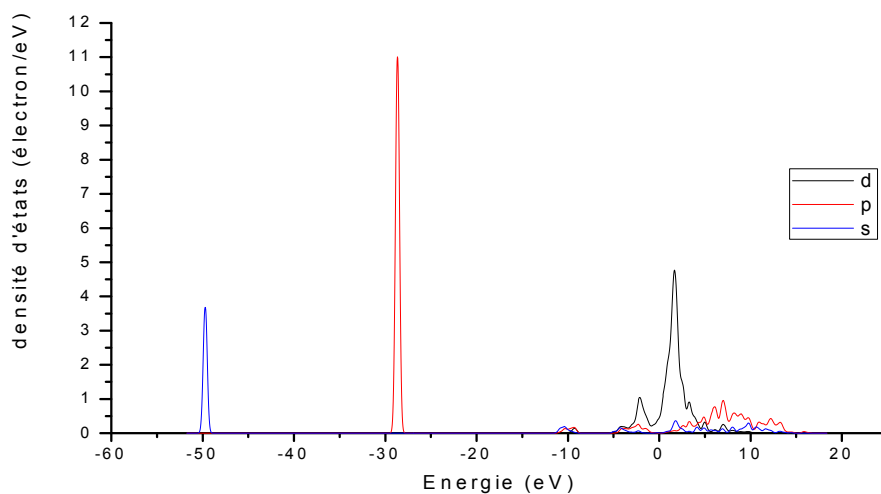


Figure (III-47) : le DOS partiel de l'atome Sc dans l'approximation« LDA ».

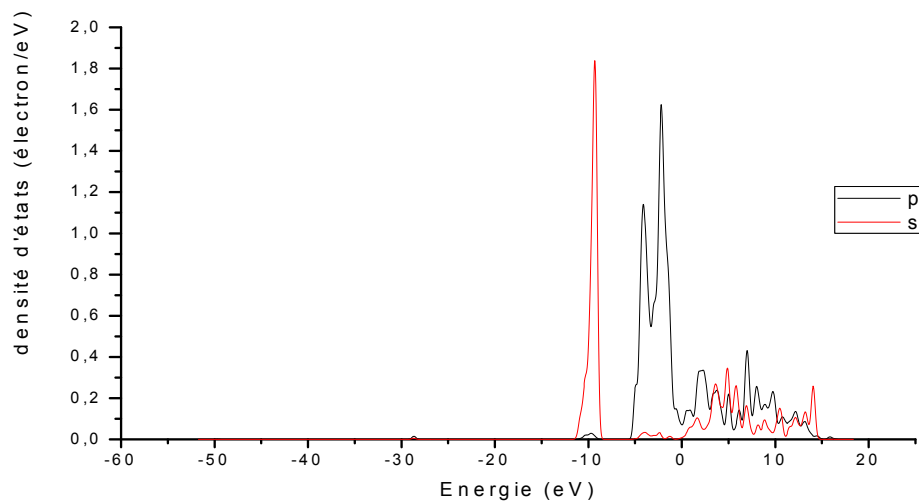


Figure (III-48) : le DOS partiel de l'atome Sb dans l'approximation « LDA ».

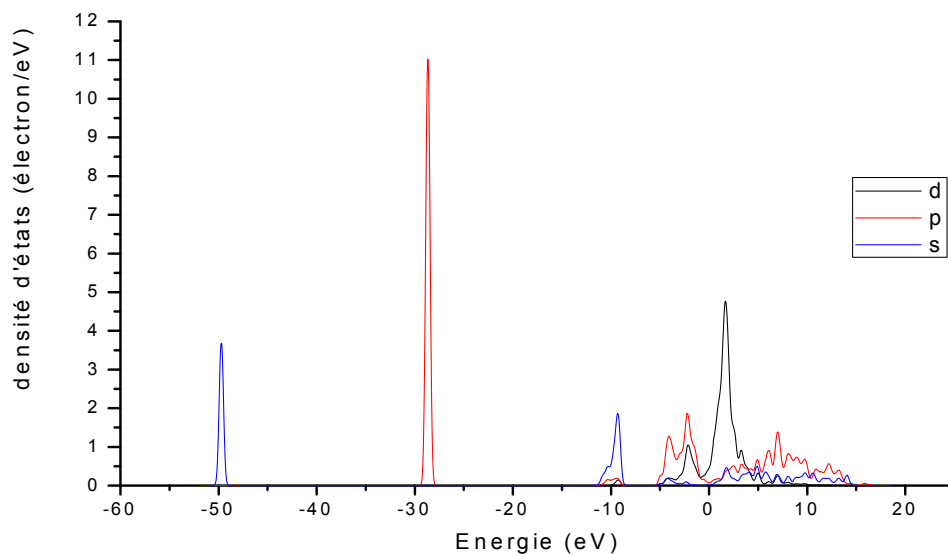


Figure (III-49) : le DOS partiel du ScSb dans l'approximation « LDA ».

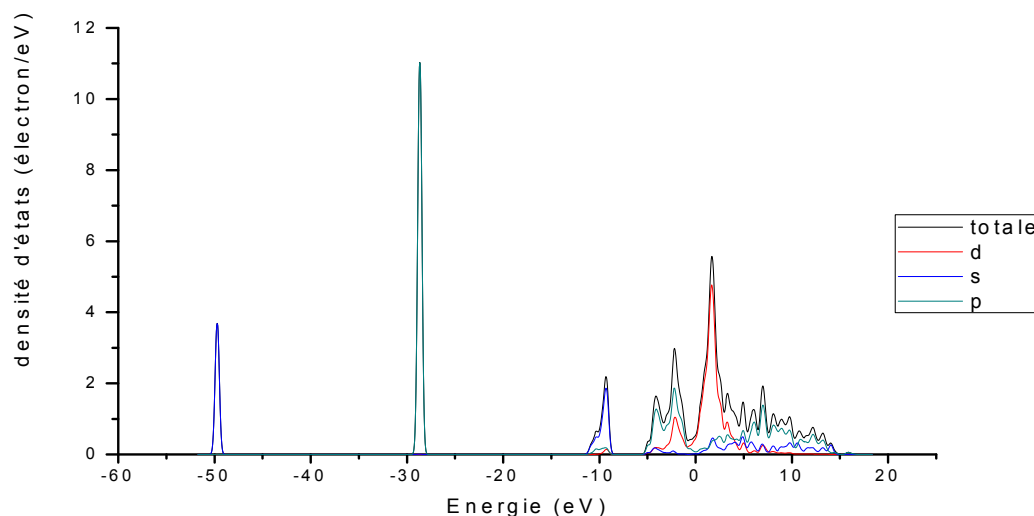


Figure (III-50) : le DOS partiel et total du ScSb dans l'approximation «LDA».

Les figures III-45 et III-50 représentent les densités d'états partielle et totale pour le composé ScSb dans l'approximation GGA et LDA.

Le premier intervalle est limité entre -51 et -48 eV. Elle provient d'une domination des états de Sc (4s).

Le deuxième intervalle est limité entre -30 et -28 eV. Elle provient d'une domination des états de Sc(p).

Le intervalle trois est limité entre -11 et -8.5 eV. Elle provient d'une domination des états de Sb(5s), Le intervalle quatre est limité entre -5.5 et 0 eV. Elle provient d'une domination des états de Sb (5p) et une petite contribution des états Sc (4s, p, 3d).

Finalement la bande de conduction dans l'intervalle 0 et 15 eV. Elle provient d'une domination des états de Sc(4s, p, 3d) et une contribution des états Sb(5s, 5p).

III-6. Les propriétés optiques :

Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide. Par exemple l'absorption, la transmission, la réfraction, la diffusion et l'émission de la lumière. L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux. Dans

de structures particulières, la dépendance énergétique de propriété mentionnée ci-dessus à la structure de bande est très grande. Une information cruciale sur les valeurs propres est les fonctions propres est nécessaire pour calculer la fréquence/énergie dépendante des propriétés optiques. Ces dernières sont automatiquement générées par le code de calcul ab-initio basé sur la méthode DFT est utilisé pour calculer les propriétés optiques des cristaux.

Le code CASTEP permet de calculer les propriétés optiques des solides qui sont dues aux transitions électroniques et utilisant l'approximation GGA et LDA.

III-6-1. La fonction diélectrique.

Les figures suivantes montrent la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ des composés ScN, ScP, ScAs et ScSb.

Pour ScN :

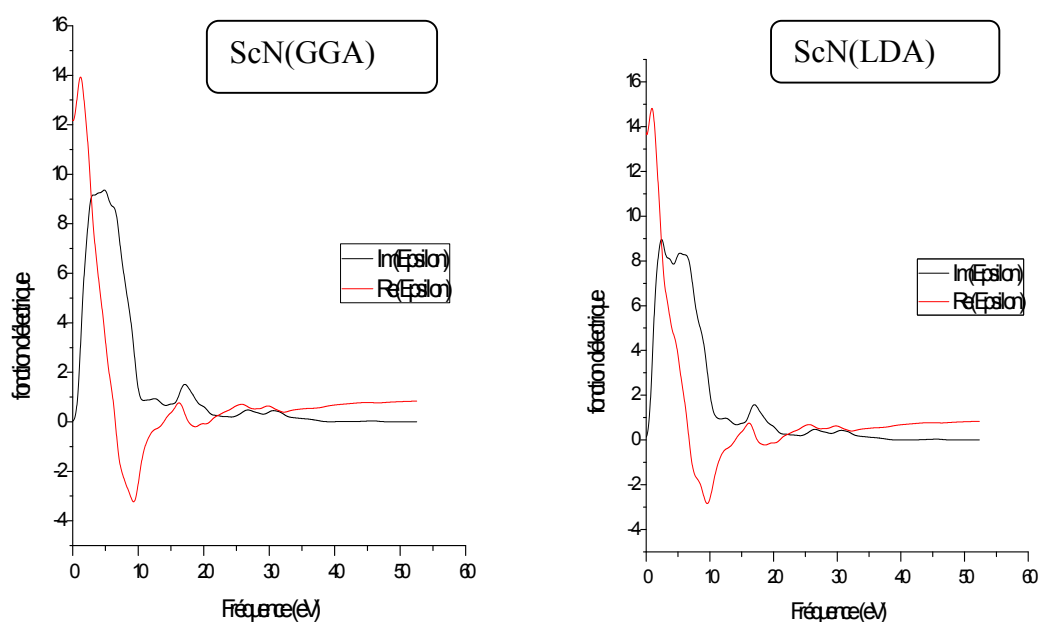


Figure (III-51) : la fonction diélectrique de ScN dans l'approximation GGA et LDA

Tableau (III-24) : la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$ de ScN dans l'approximation GGA et LDA.

	GGA	LDA
la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$	12.192	13.745

Pour ScP :

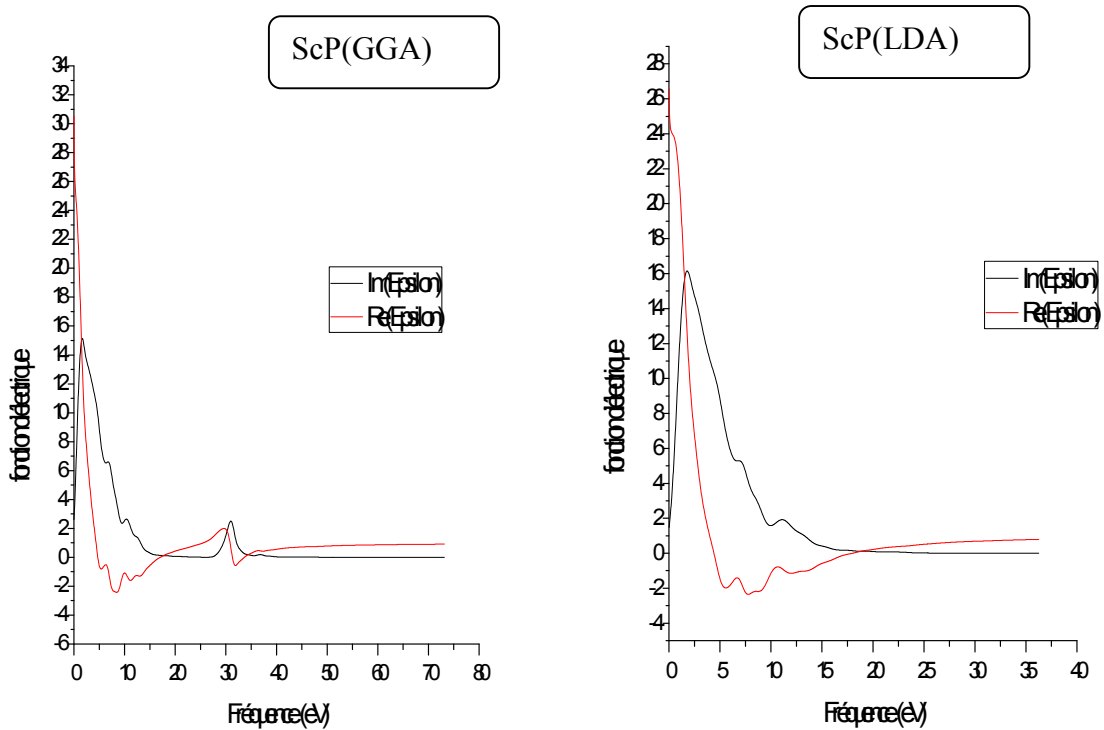


Figure (III-52) : la fonction diélectrique de ScP dans l'approximation GGA et LDA.

Tableau (III-25) : la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$ de ScP dans l'approximation GGA et LDA.

	GGA	LDA
la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$	30.519	26.550

Pour ScAs :

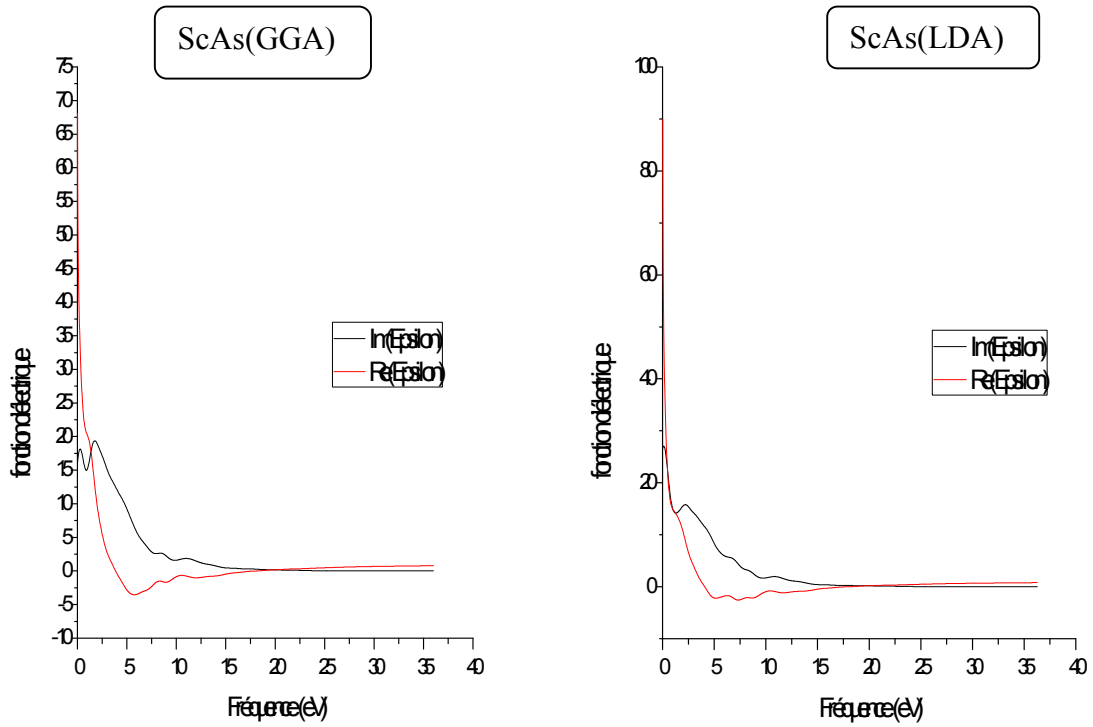


Figure (III-53) : la fonction diélectrique de ScAs dans l'approximation GGA et LDA.

Tableau (III-26) : la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$ de ScAs dans l'approximation GGA et LDA.

	GGA	LDA
la fonction diélectrique ($\epsilon_1(0)$)	68.072	89.951

Pour ScSb :

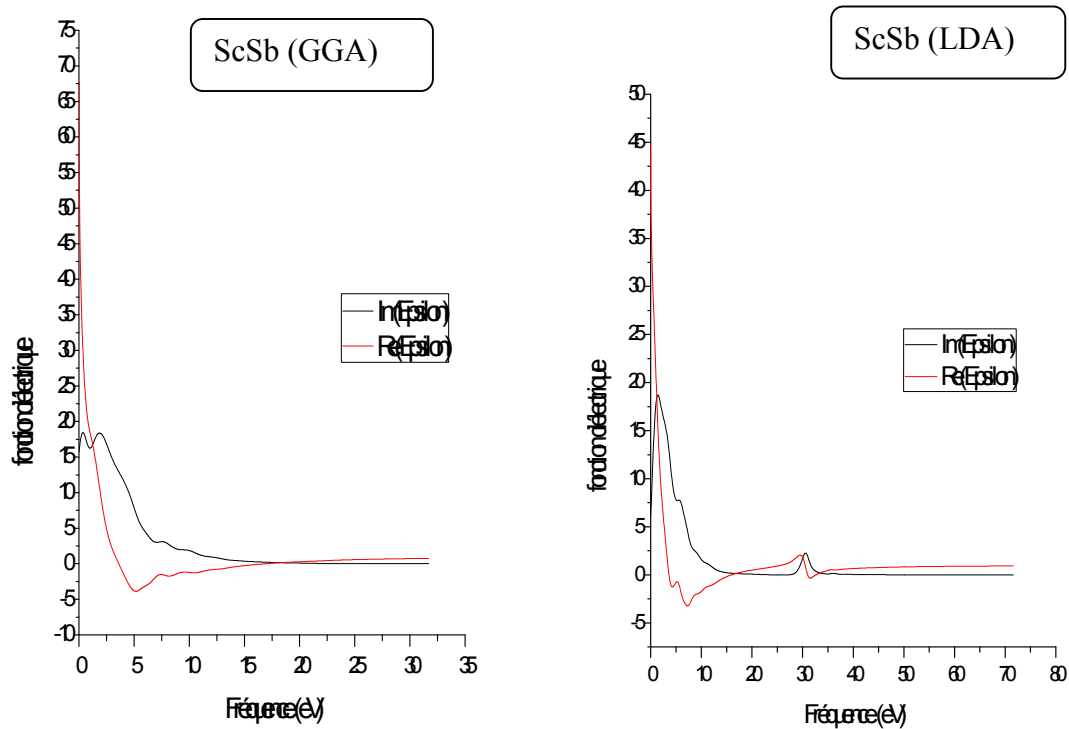


Figure (III-54) : la fonction diélectrique de ScSb dans l’approximation GGA et LDA.

Tableau (III-27) : la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$ de ScSb dans l’approximation GGA et LDA.

	GGA	LDA
la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$	67.696	44.747

III-6-2.L’indice de réfraction :

L’indice de réfraction n et le coefficient d’extinction k calculé r des composés ScN, ScP, ScAs et ScSb présenté dans les figures III-55, III-56, III-57 et III-58.

Pour ScN :

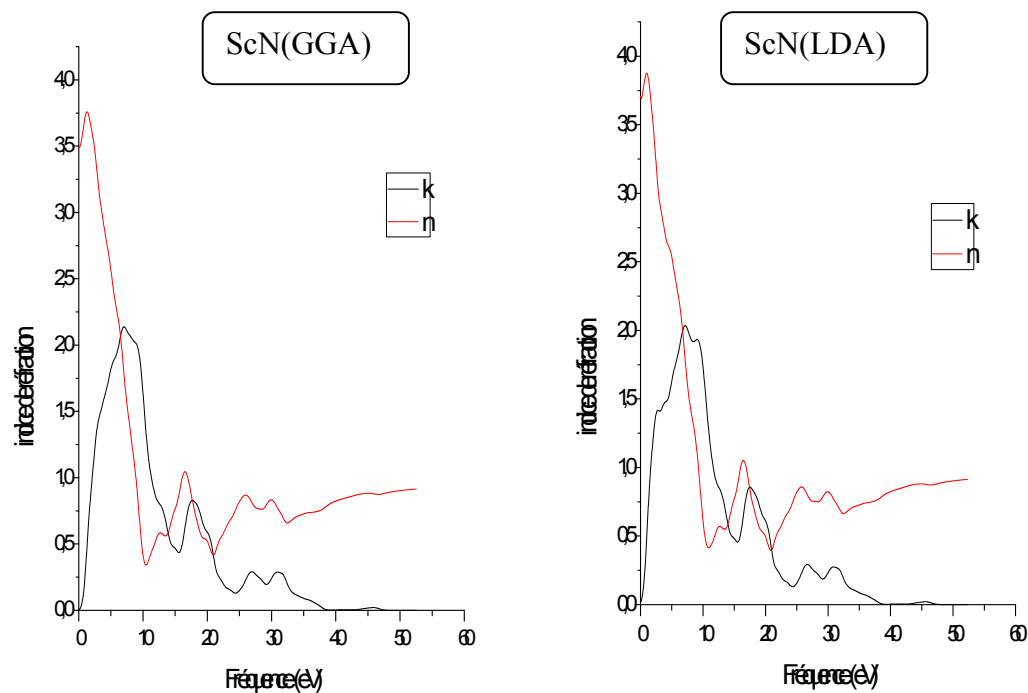


Figure (III-55) : L'indice de réfraction de ScN dans l'approximation GGA et LDA.

Tableau (III-28) : L'indice de réfraction n (0) de ScN dans l'approximation GGA et LDA.

	GGA	LDA
L'indice de réfraction n(0)	3.495	3.708

Pour ScP :

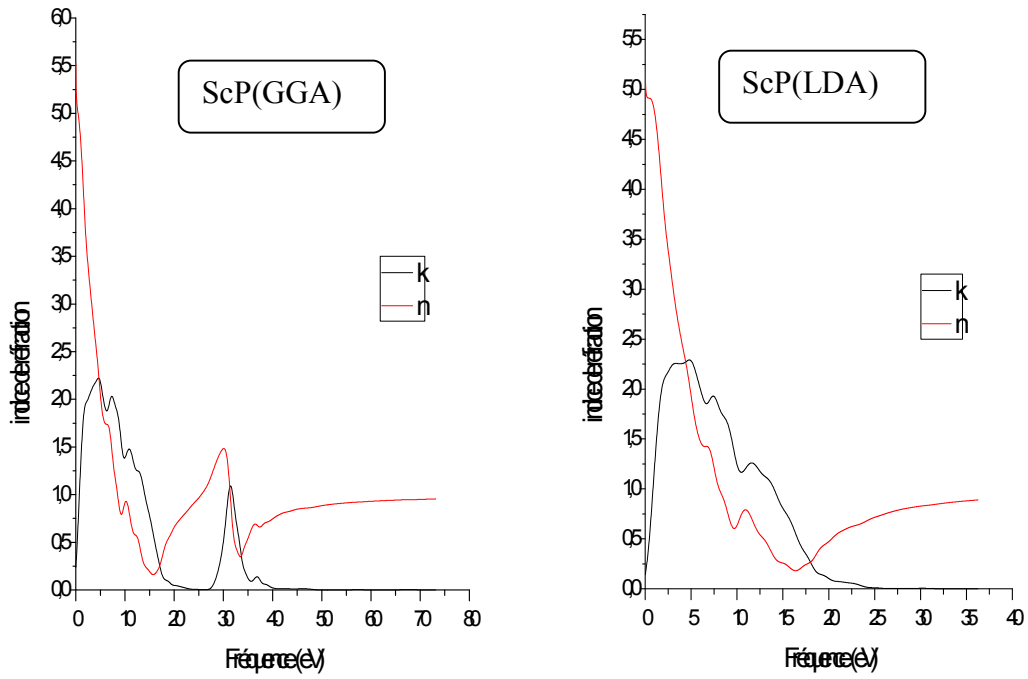


Figure (III-56) : L'indice de réfraction de ScP dans l'approximation GGA et LDA.

Tableau (III-29) : L'indice de réfraction $n(0)$ de ScP dans l'approximation GGA et LDA.

	GGA	LDA
L'indice de réfraction $n(0)$	5.529	5.141

Pour ScAs :

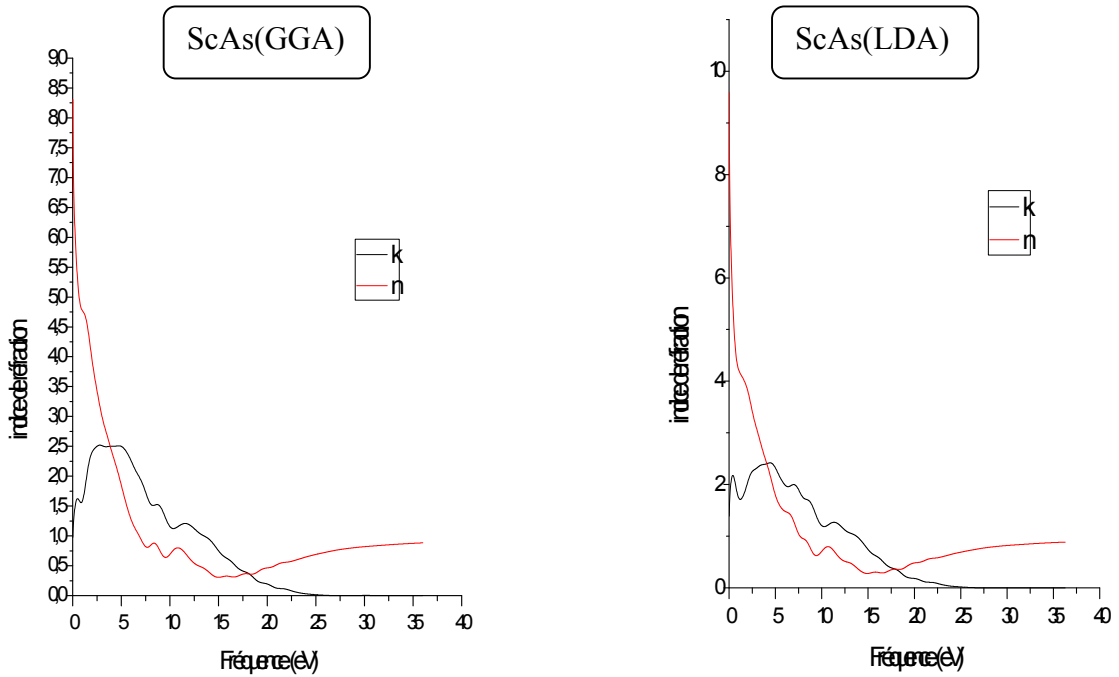


Figure (III-57) : L'indice de réfraction de ScAs dans l'approximation GGA et LDA.

Tableau (III-30) : L'indice de réfraction $n(0)$ de ScAs dans l'approximation GGA et LDA.

	GGA	LDA
L'indice de réfraction $n(0)$	8.307	9.585

Pour ScSb :

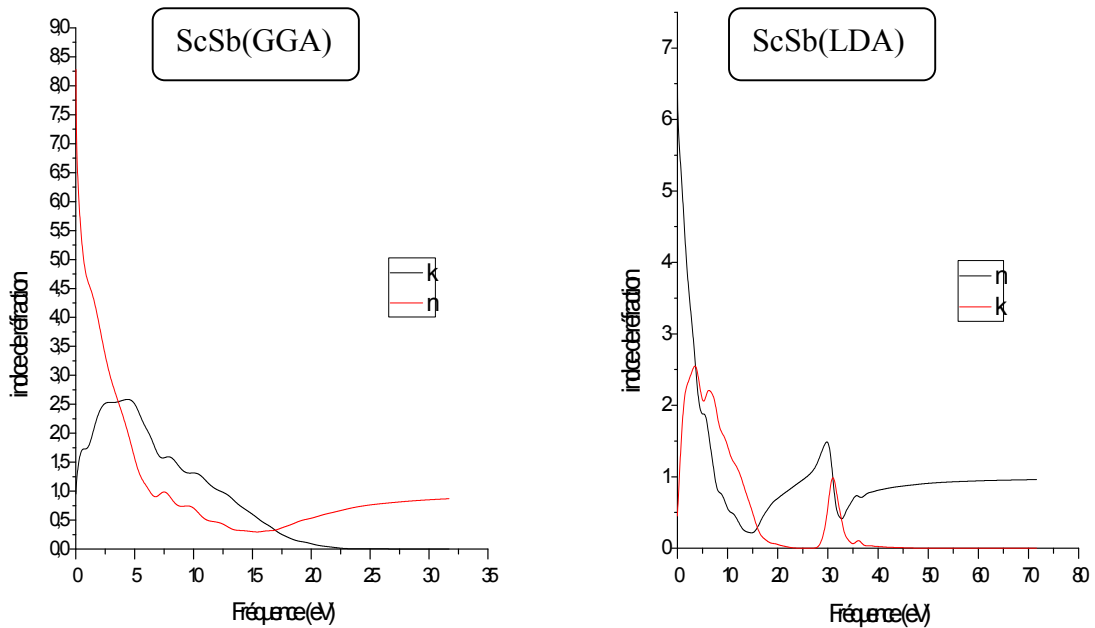


Figure (III-58) : L'indice de réfraction de ScSb dans l'approximation GGA et LDA.

Tableau (III-31) : L'indice de réfraction n (0) de ScSb dans l'approximation GGA et LDA.

	GGA	LDA
L'indice de réfraction n (0)	8.282	6.704

III-6-3.L'Absorption :

Dans les figures suivant nous montrent les spectres du coefficient d'absorption calculés le long d'une direction pour ScN, ScP, ScAs et ScSb dans la structure cubique.

Pour ScN :

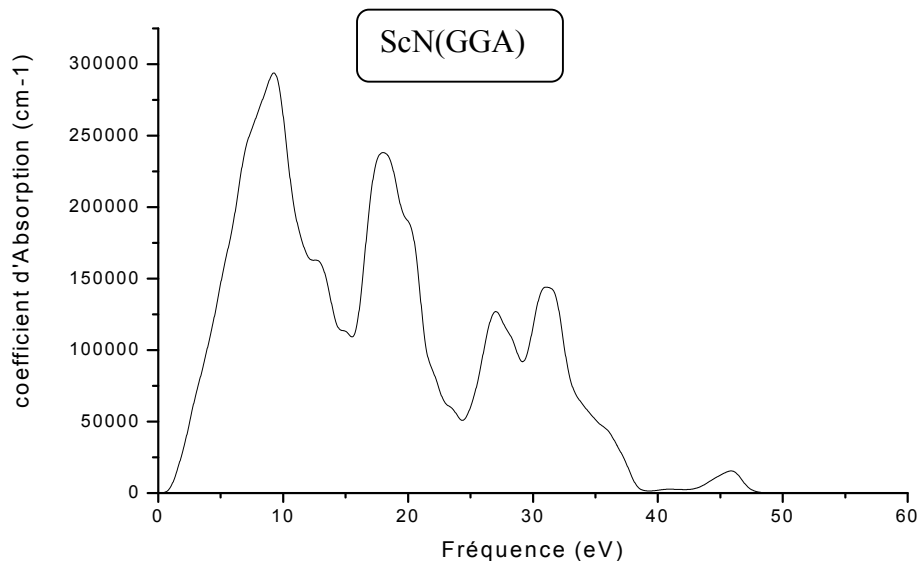


Figure (III-59) : L'absorption de ScN dans l'approximation GGA et LDA.

Coefficient d'absorption prendsa valeur maximale Dans l'intervalle 8 à 10eV.

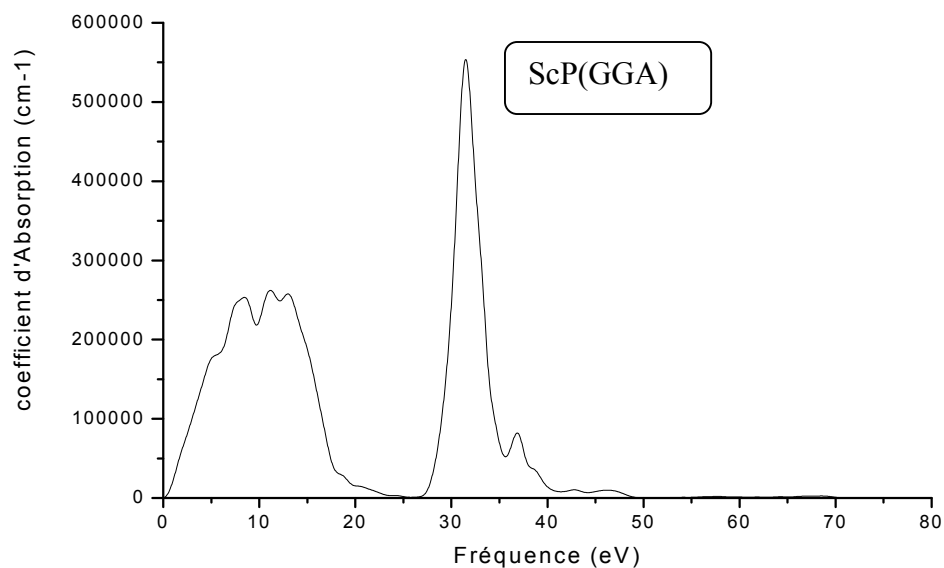


Figure (III-60) : L'absorption de ScP dans l'approximation GGA.

Coefficient d'absorption prend sa valeur maximale Dans l'intervalle 31 à 33eV.

Pour ScAs :

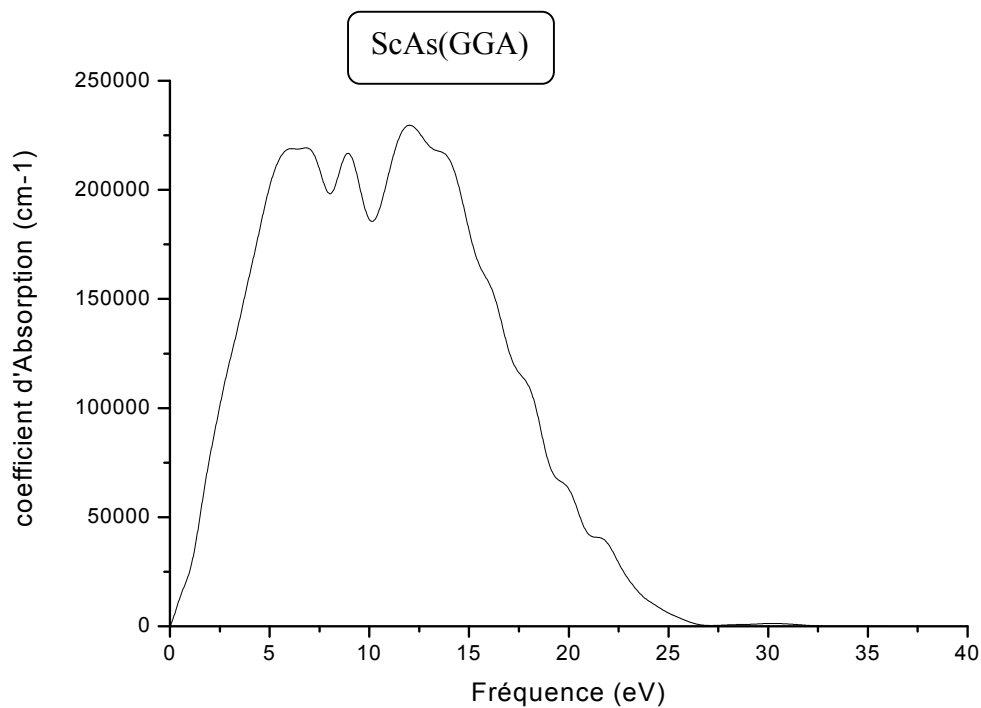


Figure (III-61) : L'absorption de ScAs dans l'approximation GGA et LDA.

Le Coefficient d'absorption prend sa valeur maximale Dans l'intervalle 12.5 à 14 eV.

Pour ScSb :

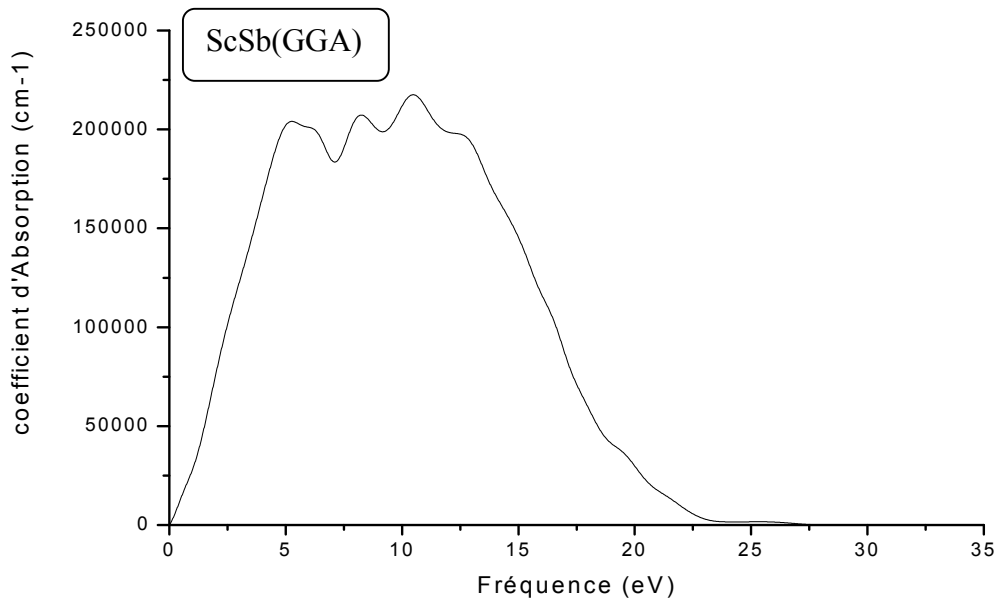


Figure (III-62) : L'absorption de ScSb dans l'approximation GGA et LDA.

Le Coefficient d'absorption prend sa valeur maximale Dans l'intervalle 11 à 13 eV.

III-6-4.La Réflectivité :

Pour ScN :

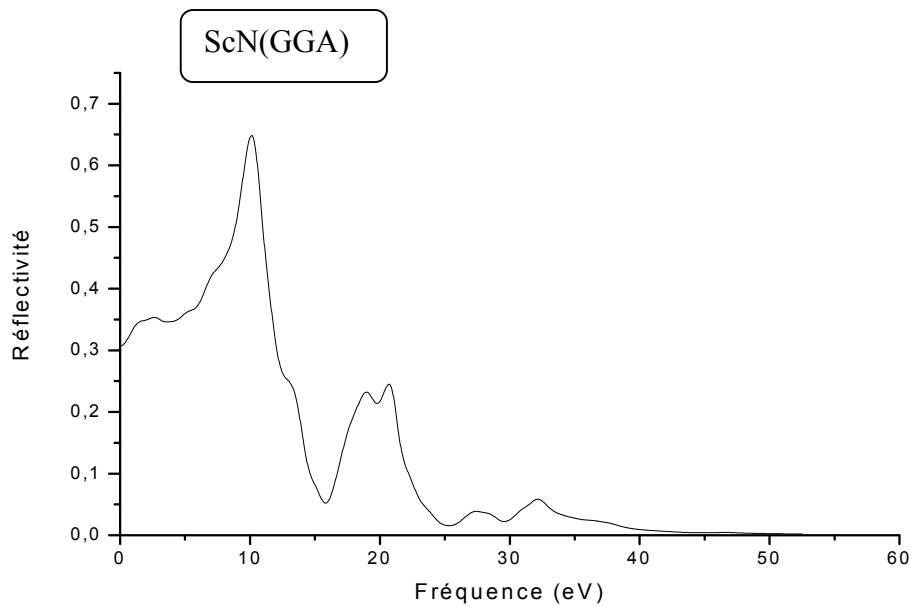


Figure (III-63) : La réflectivité de ScN dans l'approximation GG

La réflectivité est maximale dans l'intervalle 8 à 11 eV, $R=0.65$

Pour la valeur de la fréquence > 25 eV, la réflectivité tend vers zéro.

Pour ScP :

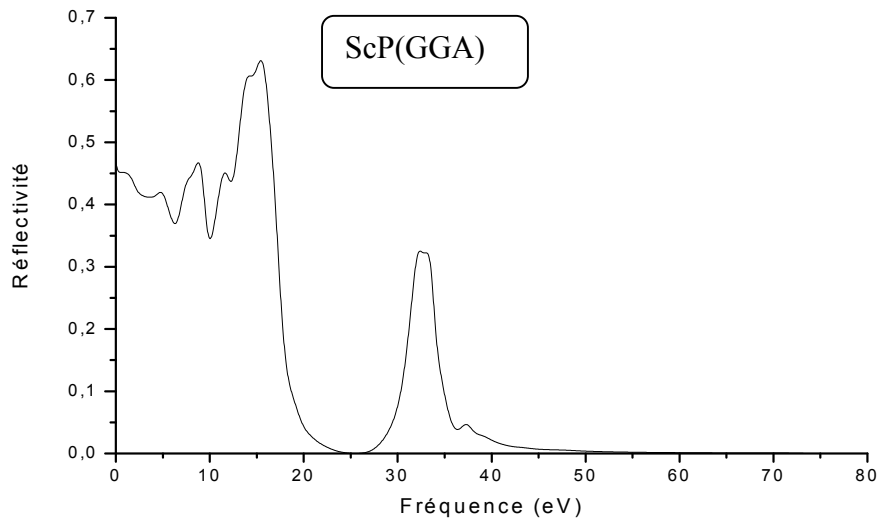


Figure (III-64) : La Réflectivité de ScP dans l'approximation GGA.

La réflectivité est maximale dans l'intervalle 12 à 17 eV $R=0.65$

Pour la valeur de la fréquence > 40 eV la réflectivité tend vers zéro.

Pour ScAs :

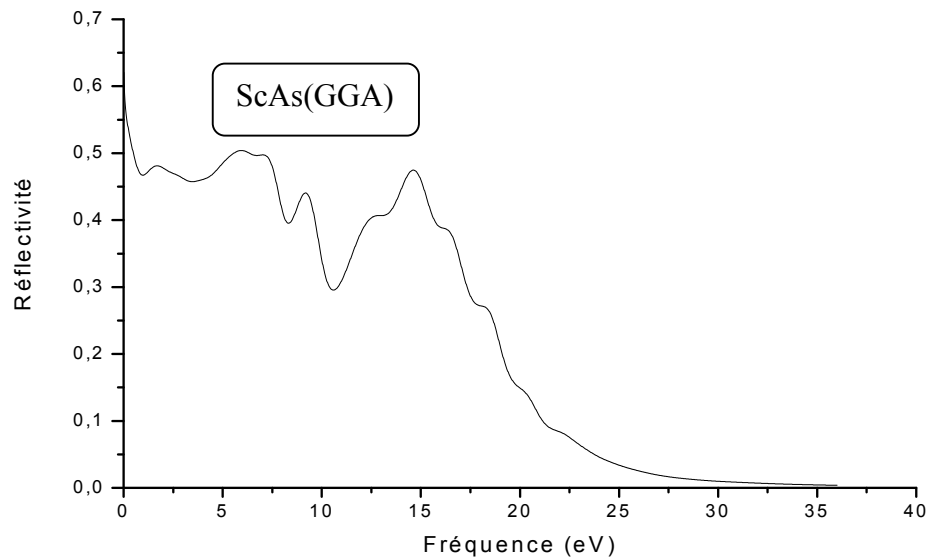


Figure (III-65) : La réflectivité de ScAs dans l'approximation GGA.

La réflectivité est maximale dans l'intervalle 0 à 3 eV $R=0$.

Pour la valeur de la fréquence > 20 eV, la réflectivité tend vers zéro.

Pour ScSb :

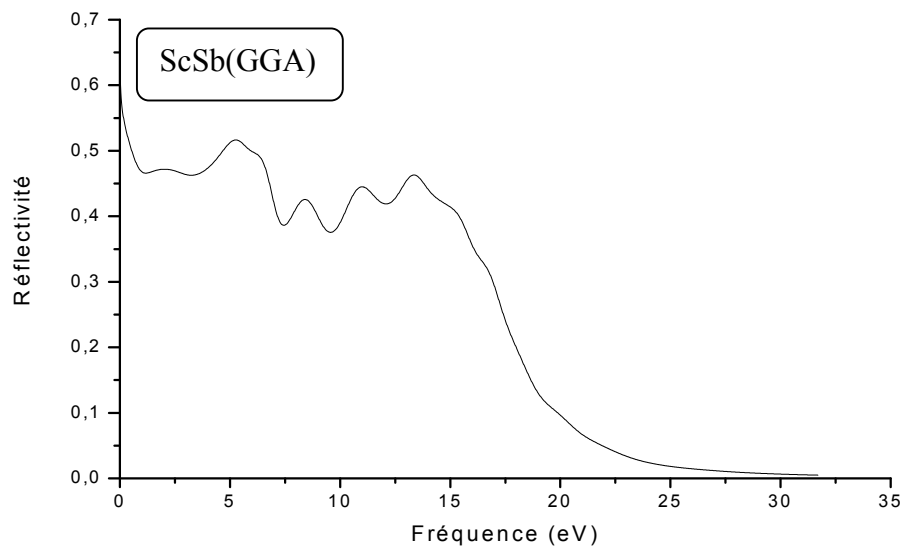


Figure (III-66) : La réflectivité de ScSb dans l'approximation GGA et LDA.

La réflectivité est maximale dans l'intervalle $0 \leq \omega < 3 \text{ eV}$ $R=0.61$.

Pour la valeur de la fréquence $> 25 \text{ eV}$, la réflectivité tend vers zéro pour GGA.

III-7. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons calculé les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des composés ScN, ScP, ScAs et ScSb par les deux approximations (LDA et GGA).

- les propriétés structurales (paramètre de maille et le module de compressibilité B_0).
- les Propriétés élastiques (les modules élastiques E , B , ν et G et le facteur d'anisotropie) les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) ainsi que températures de Debye).
- Les Propriétés électroniques (les bandes d'énergie et le DOS partiel et totale). Nous trouvons que le composé ScN est un semi conducteur de gap indirect et ScP, ScAs et ScSb sont des semi métaux.
- Nous avons calculé les propriétés optiques (la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction).

Et les résultats obtenus accordent avec les résultats expérimentaux disponibles.

Références:

- [1] W.Khon.L. J. Sham, Phys, Rev.140A 1133(1965).
- [2] P. Hohenberg, W.Khon, Phys .Rev. 136 864 (1964).
- [3] N. Ashcroft and N .Mermin, Phesique des solides (EDP Sciences,2002).
- [4] D. M. Cerperley, B. J. Alder, «Ground state of the electron gas by a stochastic method» , Phys Rev.Lett., 45, 566-569(1 980).
- [5] J. P Perdew., K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 77, 3865(1996).
- [6] H. C. Andersen, « Molecular dynamics simulations at constant perssure and /or Temperature »,J .Chem.P hys.7 2, 2384- 2393(1980).
- [7] Schlegal, J. Comp. Chem.3, 214(1982).
- [8] Computational Materials Science 79 (2013) 239–246.
- [9] S. Singh, p. Bhardwaj / Phisica B 406 (2011) 1615-1621
- 10 A.Bouhemadou, R. Khenata, phys.Lett. A362(2007) 476.
- [11] P. Rodriguez-Hernandez, A. Mounoz, Int. J. Quantun Chem.101(2005) 770.
- [12] N.TroulliearandJ. L. Martins.Solid Sate Commun.74, 613 (1 990).
- [13]Al-Brithen H.A., Smith A.R., Gall D., Phys. Rev. B, 2004, 70, 045303.

Conclusion générale :

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques (structure de bandes, densité d'états), élastiques (les constantes élastiques, les modules d'élasticité, la température de Debye), et optiques (fonction diélectrique, coefficient d'absorption, la réflectivité, l'indice de réfraction) des composés ScN, ScP, ScAs et ScSb.

Par la technique pseudo-potentielle couplée avec la méthode des ondes planes pour résoudre l'équation de Khon-Sham, cette technique est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), on le traite avec deux approximations : la densité locale (LDA) et l'approximation gradient généralisée (GGA), implémentée dans le code CASTEP.

- Nous avons fait les tests de convergence et l'optimisation des composés étudiés, fait relaxer les forces avec un critère de 10^{-6} eV/Å. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques.
- Par ailleurs, les constantes élastiques de ScN et ScP et ScAs et ScSb ont été calculés dans les deux approximations : la densité locale (LDA) et l'approximation gradient généralisée (GGA). On a calculé aussi les coefficients de poisson, la vitesse du son, le facteur d'anisotropie et la température de Debye.
- La prédiction des propriétés électroniques montre que ScN est un semi-conducteur et ScP, ScAs et ScSb sont des semi métaux, nous avons calculé leur propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, la réflectivité. L'analyse de l'absorption α confirme l'existence d'un gap d'énergie pour ScN

Finalement, d'après nos expériences courtes sur l'utilisation du code CASTEP il s'avère que ce programme est un code très puissant qui permet un calcul facile et direct et facile des structures électroniques et des propriétés élastiques et optiques des cristaux.