

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES
SIDI BEL-ABBÈS

THESE DE DOCTORAT DE 3^{ème} CYCLE

Présentée par: ZENASNI Meryem

Domaine : Physique

Intitulé de la formation: Modélisation et simulation numérique

Intitulée

**Etude Ab-initio des propriétés structurales, électroniques,
élastiques et thermodynamiques des solutions solides $Pb_{1-x}Ce_xY$
(Y=S, Se, Te)**

Thèse soutenue le 21/06/2018

Devant le jury composé de :

Président : Mr. YAKOUBI Abdelkader

Prof. UDL de Sidi bel Abbès

Examineurs : Mr. ABBAR Boucif

Prof. UDL de Sidi bel Abbès

Mr. KHENATA Rabah

Prof. Université de Mascara

Directeur de thèse : Mr. SEHIL Mohamed

Prof. UDL de Sidi bel Abbès

Année Universitaire: 2017/2018

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mon encadrant Monsieur Mohamed SEHIL professeur à la faculté des sciences de l'université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès, d'avoir bien voulu accepter de diriger ce travail et qui a su me faire bénéficier de ses connaissances scientifiques qui m'ont été d'une utilité certaine.

Mes sincères remerciements vont aussi à Monsieur YAKOUBI Abdelkader professeur à la faculté des sciences de l'université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès, pour avoir aimablement consenti à présider le jury qui jugera de mon travail.

Mes vifs remerciements à Monsieur ABBAR Boucif professeur à la faculté des sciences de l'université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès, pour l'honneur qu'il me fait de juger ce travail.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur KHENATA Rabah professeur à l'université de Mascara, pour son aide précieuse et sa participation au jury en qualité d'examineur et pour l'intérêt qu'il porte à tout travail scientifique.

Je tiens à remercier profondément mes parents, mon frère, mes sœurs et mon époux qui m'ont soutenu pendant toutes mes études.

Enfin, mes sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail.

Dédicaces

À mon père

À ma mère

À mon frère

À mes sœurs

À mon époux

À mon petit ange Yassine

À tous ceux qui me sont chers...

Dédicaces

À mon père

À ma mère

À mon frère

À mes sœurs

À mon époux

À mon petit ange Yassine

À tous ceux qui me sont chers...

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mon encadrant Monsieur Mohamed SEHIL professeur à la faculté des sciences de l'université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès, d'avoir bien voulu accepter de diriger ce travail et qui a su me faire bénéficier de ses connaissances scientifiques qui m'ont été d'une utilité certaine.

Mes sincères remerciements vont aussi à Monsieur YAKOUBI Abdelkader professeur à la faculté des sciences de l'université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès, pour avoir aimablement consenti à présider le jury qui jugera de mon travail.

Mes vifs remerciements à Monsieur ABBAR Boucif professeur à la faculté des sciences de l'université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès, pour l'honneur qu'il me fait de juger ce travail.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur KHENATA Rabah professeur à l'université de Mascara, pour son aide précieuse et sa participation au jury en qualité d'examineur et pour l'intérêt qu'il porte à tout travail scientifique.

Je tiens à remercier profondément mes parents, mon frère, mes sœurs et mon époux qui m'ont soutenu pendant toutes mes études.

Enfin, mes sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail.

Résumé :

La méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) nous permet d'étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des chalcogénures de plomb PbS, PbSe, PbTe, des chalcogénures de cérium CeS, CeSe, CeTe et leurs alliages ternaires $\text{Pb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Les propriétés structurales calculées, telles que le paramètre de maille d'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée sont en bon accord avec les données disponibles.

Les résultats obtenus pour la structure de bande et la densité d'états (DOS) montrent que les composés $\text{Pb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) présentent un caractère métallique.

L'étude élastique a pour but de déterminer les modules d'élasticité C_{11} , C_{12} et C_{44} du cristal cubique. À partir des résultats obtenus des modules d'élasticité ; les modules mécaniques dérivés incluant le module de Young, le module de cisaillement, le coefficient de Poisson, le paramètre de Kleinman et le facteur d'anisotropie, sont calculés pour démontrer la stabilité mécanique de ces alliages. Enfin, les propriétés thermiques de ces alliages sont obtenues par le modèle de Debye quasi-harmonique en utilisant un ensemble de calculs d'énergie totale en fonction du volume, obtenus avec la méthode FP-LAPW.

Mots-clés: alliage $\text{Pb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Y}$, propriétés mécaniques, propriétés électroniques, propriétés thermodynamiques, théorie fonctionnelle de la densité

Abstract:

The full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) based on the density functional theory (DFT) is used to investigate the structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of lead chalcogenides PbS, PbSe, PbTe, cerium chalcogenides CeS, CeSe, CeTe and their ternary alloys $\text{Pb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Y}$ (Y=S, Se, Te). The calculated structural properties such as the equilibrium lattice parameter, the bulk modulus and its pressure derivative are in good agreement with the available data.

The obtained results for the band structure and the density of states (DOS) show that the $\text{Pb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Y}$ (Y=S, Se, Te) compounds present a metallic character.

The elastic study is considered to determine the elastic moduli C_{11} , C_{12} , and C_{44} of the cubic crystal. Through the obtained results of the elastic moduli, the derivative mechanical moduli including Young's modulus, shear modulus, Poisson's ratio, Kleinman parameter, and anisotropy factor are calculated in the fact to demonstrate the mechanical stability of these alloys. Finally, the thermal properties of these alloys are obtained through the quasi-harmonic Debye model using a set of total energy versus volume calculations obtained with FP-LAPW method.

Key words: $\text{Pb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Y}$ alloy, mechanical properties, electronic properties,, thermodynamic properties, density functional theory

ملخص:

تم استعمال طريقة الأمواج المستوية FP-LAPW في إطار النظرية الدالية للكثافة (DFT) لدراسة الخصائص البنيوية , الالكترونية , المرونية و الترموديناميكية للمركبات الثنائية PbS, PbSe, PbTe و المركبات CeS CeSe, CeTe ومركباتها الثلاثية . $Pb_{1-x}Ce_xY$ ($Y = S, Se, Te$). الخواص البنيوية المتوفرة مثل مقادير ثابت الشبكة ومعامل الانضغاط مع مشتقه موافقة للقيم المتوفرة.

النتائج المتحصل عليها للبنية الالكترونية و كثافة الحالات (DOS) تبين أن المركبات $Pb_{1-x}Ce_xY$ ($Y = S, Se, Te$) لها صفة معدنية.

قمنا بحساب الخصائص المرونية لتعيين معاملات المرونة C_{11} , C_{12} et C_{44} . من خلال النتائج التي تم الحصول عليها من معاملات المرونة يتم حساب معامل يونغ, نسبة بواسون, وعامل التباين... لإظهار حقيقة الإستقرار الميكانيكي لهذه المركبات. و أخيرا استخدمنا نموذج ديباي الشبه توافقي لتحديد الخصائص الحرارية و ذلك باستعمال حسابات الطاقة الكلية بدلالة الحجم التي تم الحصول عليها باستخدام طريقة الأمواج المستوية FP-LAPW .

الكلمات المفتاحية: المركبات $Pb_{1-x}Ce_xY$ ، الخصائص الميكانيكية، الخصائص الإلكترونية، الخصائص الحرارية، النظرية الدالية للكثافة.

Liste des Figures

Figure I-1: Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité	14
Figure II-1 : Répartition de la maille unitaire en sphères MT et en région interstitielle	16
Figure II-2: Schéma du code WIEN2k.....	29
Figure III.1: Variation de l'énergie totale en fonction de la constante de réseau des composés binaires PbS, PbSe et PbTe	35
Figure III.2: Variation de l'énergie totale en fonction de la constante de réseau des composés CeS, CeSe et CeTe	36
Figure III.3: Structures de bandes et densité d'états des composés binaires (a) PbS, (b) PbSe, et (c) PbTe en utilisant l'approximation PBE-GGA	39
Figure III.4: Structures de bandes et densité d'états des composés binaires (a) CeS, (b) CeSe, et (c) CeTe en utilisant l'approximation PBE-GGA	41
Figure III.5: Variation du volume de la cellule élémentaire en fonction de la température à P=0 GPa pour PbS, PbSe, PbTe et CeS, CeSe et CeTe	45
Figure III.6: Variation du module de compressibilité en fonction de la température à P=0 GPa pour PbS, PbSe, PbTe et CeS, CeSe et CeTe	46
Figure III.7: Variation du Volume de la cellule élémentaire en fonction de la pression à T=300K pour PbS, PbSe, PbTe et CeS, CeSe et CeTe	48
Figure III.8: Variation du module de compressibilité en fonction de la pression à T=300K pour PbS, PbSe, PbTe et CeS, CeSe et CeTe	49
Figure III.9: Variation de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température à P=0 GPa pour PbS, PbSe, PbTe et CeS, CeSe et CeTe	51
Figure III.10: Variation de la capacité calorifique à pression constante C_p en fonction de la température à P=0 GPa pour PbS, PbSe, PbTe et CeS, CeSe et CeTe	52
Figure III.11 : Variation du coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température à P=0 GPa pour PbS, PbSe, PbTe et CeS, CeSe et CeTe	53
Figure III.12 : Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température à P=0 GPa pour PbS, PbSe, PbTe et CeS, CeSe et CeTe.....	55

Figure IV.1 : Variation du paramètre de maille en fonction de l'énergie de l'alliage ternaire $\text{Pb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Se}$ pour $x = 0.25, 0.50$ et 0.75 dans la phase NaCl	59
Figure IV.2 : Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration pour $\text{Pb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{S}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Se}$ et $\text{Pb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Te}$ (ligne continue), comparée avec celle obtenue par la loi de Végard (ligne pointillée)	60
Figure IV.3 : Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration pour $\text{Pb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{S}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Se}$ et $\text{Pb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Te}$ (ligne continue), comparée avec celle obtenue par la loi de la dépendance linéaire de la concentration (ligne pointillée)	62
Figure IV.4 : Structures de bandes et densité d'états des alliages $\text{Pb}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.50}\text{Ce}_{0.50}\text{S}$, et $\text{Pb}_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{S}$ en utilisant l'approximation PBE-GGA	64
Figure IV.5 : Structures de bandes et densité d'états des alliages $\text{Pb}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{Se}$, $\text{Pb}_{0.50}\text{Ce}_{0.50}\text{Se}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{Se}$ en utilisant l'approximation PBE-GGA	65
Figure IV.6 : Structures de bandes et densité d'états des alliages $\text{Pb}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Pb}_{0.50}\text{Ce}_{0.50}\text{Te}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{Te}$ en utilisant l'approximation PBE-GGA	66
Figure IV.7 : Densité d'état partielle (PDOS) des composés, projetée Pb, Ce et Te de l'alliage $\text{Pb}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{Te}$, en utilisant l'approximation PBE-GGA	68
Figure IV.8 : Densité d'état partielle (PDOS) des composés, projetée Pb, Ce et Te de l'alliage $\text{Pb}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Te}$, en utilisant l'approximation PBE-GGA	69
Figure IV.9: Densité d'état partielle (PDOS) des composés, projetée Pb, Ce et Te de l'alliage $\text{Pb}_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{Te}$, en utilisant l'approximation PBE-GGA	70
Figure IV.10: Variation du volume de la cellule élémentaire en fonction de la température à $P=0$ GPa et en fonction de la pression à $T=300\text{K}$ pour $\text{Pb}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Se}$ et $\text{Pb}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Te}$	79
Figure IV.11: Variation du module de compressibilité en fonction de la température à $P=0$ GPa et en fonction de la pression à $T=300\text{K}$ pour $\text{Pb}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Se}$ et $\text{Pb}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Te}$	80
Figure IV.12: Variation de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température à $P=0$ GPa pour $\text{Pb}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Se}$ et $\text{Pb}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Te}$	81
Figure IV.13: Variation de la capacité calorifique à pression constante C_p en fonction de la température à $P=0$ GPa pour $\text{Pb}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Se}$ et $\text{Pb}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Te}$	81
Figure IV.14: Variation du coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température à $P=0$ GPa pour $\text{Pb}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Se}$ et $\text{Pb}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Te}$	82
Figure IV.15: Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température à $P=0$ GPa pour $\text{Pb}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Se}$ et $\text{Pb}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Te}$	83

Liste des Tableaux

Tableau III.1: Paramètre du réseau a , le module de compressibilité B et sa dérivé B' pour les composés PbS, PbSe, PbTe, CeSe, CeS et CeTe dans la structure NaCl.....	34
Tableau IV.1: Positions atomiques pour les alliages ternaires $Pb_{1-x}Ce_xY$ ($Y = S, Se, Te$).....	58
Tableau IV.2 : Présentation du paramètre de réseau à l'équilibre (a_0), le module de compressibilité (B) et sa première dérivée par rapport à la pression (B') des alliages $Pb_{1-x}Ce_xS$, $Pb_{1-x}Ce_xSe$ et $Pb_{1-x}Ce_xTe$	61
Tableau IV.3 : Valeurs calculées des constantes élastiques (C_{ij} en GPa) des alliages $Pb_{1-x}Ce_xY$ ($Y = S, Se$ et Te) aux concentrations $x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1 , obtenues en utilisant la paramétrisation LSDA.....	73
Tableau IV.4 : Valeurs calculées de module de compressibilité (B_0 en GPa), le facteur d'anisotropie (A) et le paramètre de Kleinman (ζ) des alliages $Pb_{1-x}Ce_xY$ ($Y = S, Se$ et Te) aux concentrations $x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1 , obtenues en utilisant la paramétrisation LSDA	75
Tableau IV.5 : Valeurs calculées des modules de cisaillement (G_V , G_R et G dans GPa), de la fraction B_0 / G , du module de Young (E dans GPa) et du coefficient de Poisson (ν) des alliages $Pb_{1-x}Ce_xY$ ($Y = S, Se$ et Te) aux concentrations $x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1 , obtenues en utilisant la paramétrisation LSDA	77

Table des Matières

Introduction Générale	1
Références	3

Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité

I.1 Introduction.....	4
I.2 Equation de Schrödinger	4
I.3 Approximation de Born- Oppenheimer	5
I.4 L'approximation de Hartree	5
I.5 L'approximation de Hartree-Fock	6
I.6 La Théorie de la fonctionnelle de la densité	8
I.6.1 Les théorèmes de Hohenberg et Khon	8
I.6.2 Les équations de khon et sham	9
I.6.3 Fonctionnelle d'échange et de corrélation	10
I.6.3.a Approximation de la Densité locale (LDA)	10
I.6.3.b Introduction du spin (LSDA)	11
I.6.3.c Approximation du gradient généralisé (GGA)	11
I.7 Résolution des équations de Kohn et Sham	12
Références	15

Chapitre II: Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)

II.1 Introduction	16
II.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	16
II.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	18
II.3.1 Principe de la méthode LAPW	18
II.3.2 Les énergies de linéarisation (El)	19
II.3.3 Détermination des fonctions de base	20
II.3.3.1 Les fonctions radiales non relativistes	20
II.3.3.2 Les fonctions radiales relativistes	22

II.3.3.3 Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}	24
II.4 Le développement en orbitales locales	25
II.5 La méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)	25
II.6 La méthode APW+lo	26
II.7 Le code WIEN2k	27
Références	30

Chapitre III: Etude des composés binaires PbS, PbSe, PbTe, CeS, CeSe et CeTe

III.1 Introduction	32
III.2 Détails des calculs	32
III.3 Propriétés structurales	33
III.4 Propriétés électroniques	37
III.5 Propriétés thermodynamiques	42
III.5.1 Le modèle quasi-harmonique de Debye	42
III.5.2 Le volume V de la maille élémentaire et le module de compressibilité sous l'effet de température	44
III.5.3 Le volume V de la maille élémentaire et le module de compressibilité sous l'effet de pression.....	47
III.5.4 Capacité calorifique.....	49
III.5.5 Coefficient de dilatation thermique α	52
III.5.6 Température de Debye	54
Références	56

Chapitre IV: Etude des alliages ternaires $Pb_{1-x}Ce_xY$ (Y= S, Se et Te)

IV.1 Introduction	57
IV.2 Détails des calculs	58
IV.3 Propriétés structurales	58
IV.3 Propriétés électroniques	63
IV.3.1 structure de bande et densité d'état totale	63
IV.3.2 densité d'état partielle	67
IV.4 Propriétés élastiques.....	71

IV.4.1 Les constantes et les modules élastiques	72
IV.5 Propriétés thermodynamiques.....	78
IV.5.1 Le volume V de la maille élémentaire et le module de compressibilité sous l'effet de température et de pression	78
IV.5.2 Capacité calorifique	80
IV.5.3 Coefficient de dilatation thermique α	82
IV.5.4 Température de Debye	83
Références	84
 Conclusion générale	 85

Introduction générale

Introduction générale

La science des matériaux est l'étude des relations qui existent entre leurs structures et leurs propriétés. Cette science a pour but la compréhension de certains aspects du comportement des solides (propriétés électroniques, thermiques, optiques,...) à l'échelle macroscopique à partir de modèles microscopiques.

Les chalcogénures de plomb PbS, PbSe et PbTe du groupe IV-VI sont des matériaux importants et prometteurs pour diverses applications technologiques.

Leur bande interdite étroite permet de nombreuses applications dans de nombreux détecteurs infrarouges, tels que : lasers infrarouges en fibres optiques, matériaux thermoélectriques, panneaux d'énergie solaire. Ces composés sont également utiles dans les équipements optoélectroniques tels que les lasers et les détecteurs [1-2], ainsi que dans les contrôles de pollution atmosphérique et de diagnostic médical [3]. Beaucoup de travaux expérimentaux de ces composés binaires ont été récemment réalisés sur leurs propriétés structurales [4, 5], leurs structures électroniques [6, 7] et leurs propriétés optiques [8, 9].

Ces composés cristallisent à température et à pression ambiantes dans la structure NaCl ; d'où leur appellation dans la littérature scientifique de « sels de plomb ». Des études théoriques de la structure électronique de ces matériaux ont été faites par plusieurs groupes de chercheurs, en utilisant la méthode semi-empirique tight-binding (TB) [10], la méthode de la fonction de Green [11], la méthode empirique des ondes planes orthogonales [12], la méthode du pseudo-potential [13-14], et la méthode des ondes planes augmentées (APW) [15]. Des calculs ab-initio ont été également menés sur ces matériaux utilisant la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées (LMTO) [16] et la méthode des ondes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [17-18].

Les terres rares CeY (Y = S, Se, Te) sont des matériaux largement intéressants, en raison de leur anisotropie et leurs propriétés magnétiques inhabituelles [19–20]. Beaucoup de travaux ont été réalisés pour la découverte de nouvelles propriétés et utilisations potentielles des chalcogénures de cérium. Svane et al [20] ont étudié la structure électronique des chalcogénures de cérium en utilisant l'auto-interaction d'approximation de densité de spin locale corrigée (SIC-LSD). Bouhemadou et al [21] ont étudié les propriétés structurales et élastiques ainsi que les propriétés à haute pression de ces composés, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées plus la méthode des orbitales locale (FP-APW + lo).

Les composés binaires XY ($X = \text{Pb et Ce}$, et $Y = \text{S, Se et Te}$) cristallisent dans la structure zinc-blende sous le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (Numéro 225), où les atomes X sont situés dans le site généré par la position (0, 0, 0) et les atomes Y dans le site (1/2, 1/2, 1/2), cette position atomique change pour l'alliage $\text{Pb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Y}$ construit par dopage de substitution sur le système XY. Ces positions seront développées ultérieurement.

L'objectif de notre travail est l'étude des propriétés structurales (paramètre du réseau, module de compressibilité), électroniques (structure de bande, densité d'états DOS), élastiques (la constante d'anisotropie, le module de cisaillement, le module de Young et le coefficient de Poisson) et thermodynamiques (le coefficient de dilatation thermique α , ainsi que les capacités calorifiques C_v et C_p et la température de Debye), des chalcogénures de plomb (PbS, PbSe, PbTe), des chalcogénures de cerium (CeS, CeSe, CeTe) et principalement des alliages $\text{Pb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{S}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Se}$ et $\text{Pb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Te}$ pour $x = 0,25, 0,50$ et $0,75$. En utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2k [22]. Cette méthode est considérée parmi les méthodes les plus précises, elle est la plus employée dans ce genre d'investigation.

Cette thèse comporte quatre chapitres comme suit :

Chapitre I : dans lequel nous exposerons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et détaillerons les notions de base et les différentes approximations utilisées dans cette théorie.

Chapitre II : nous présenterons dans ce chapitre la méthode des ondes planes linéarisées (LAPW) ainsi que le code avec lequel nous avons réalisé notre étude.

Chapitre III : nous le consacrerons à la présentation des résultats de nos calculs relatifs aux différentes propriétés pour les composés binaires PbS, PbSe, PbTe CeS, CeSe et CeTe et à leur interprétation ainsi qu'à la comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

Chapitre IV : dans ce chapitre nous mettrons en évidence les résultats obtenus et discuterons des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des alliages ternaires $\text{Pb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{S}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Se}$ et $\text{Pb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Te}$.

Et nous terminerons avec une conclusion générale résumant notre travail.

Références

- [1] Springholz G, Holy V, Pinczolits M and Bauer G 1998 *Science* **282** 734
- [2] Tacke M 1995 *Infrared Phys. Technol.* **36** 447
- [3] Feit Z, Mc Donald M, Woods R J, Archambault V and Mak P 1996 *Appl. Phys. Lett.* **66** 738
- [4] Nimtz G, Schlicht B and Dornhaus B 1983 *Narrow Gap Semi-Conductors* (Springer Tracts in Modern Physics) (New York: Springer)
- [5] Miller A, Saunders G and Yogurtcu Y 1981 *J. Phys. C* **14** 1569
- [6] Cohen M L and Chelikowsky J R 1989 *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors* 2nd edn (Springer Series in Solids States Sciences) vol 75 (Berlin: Springer)
- [7] Hinkel V, Hoak H, Mariana C, Sorba L, Horn K and Christensen N E 1989 *Phys. Rev. B* **40** 5549
- [8] Cardona M and Greenaway D L 1964 *Phys. Rev.* **133** 1685
- [9] Korn D and Braunstein R 1972 *Phys. Rev. B* **5** 4837
- [10] D.L. Mitchell, R.F.Wallis, *Phys. Rev.* 151 (1966) 581.
- [11] H. Overhof, U. Rossler, *Phys. Stat. Sol.* 37 (1970) 691.
- [12] F. Herman, R.L. Kortum, I.B. Ortenburger, J.P. Van Dyke, *J. Phys. (Paris)* 29 (1968) c4–c62.
- [13] G. Martinez, M. Schluter, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 11 (1975) 651.
- [14] Y.W. Tung, M.L. Cohen, *Phys. Rev.* 180 (1969) 823.
- [15] J.H. Conklin, L.E. Johnson, G.W. Pratt Jr., *Phys. Rev.* 137 (1965) 1282.
- [16] V. Hinkel, H. Hoak, C. Mariana, L. Sorba, K. Horn, N.E. Christensen, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 5549.
- [17] S. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 55 (1977) 13605.
- [18] E.A. Albanesi, E.L. Peltzer y Blanca, A.G. Petukhov, *Comput. Mat. Sci* 32 (2005) 85.
- [19] Croft M and Jayaraman A 1980 *Solid State Commun.* **35** 203
- [20] Svane A, Temmerman W and Szotek Z 1999 *Phys. Rev. B* **59** 7888
- [21] Bouhemadou A, Khenata R, Sahnoun M, Baltache H and Kharoubi M 2005 *Physica B* **363** 255
- [22] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 2001.

Chapitre I

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1 Introduction

La mécanique quantique fournit le cadre idéal pour calculer et étudier toutes les propriétés des matériaux telles que les propriétés structurales, élastiques, thermiques, magnétiques et électroniques. Les méthodes proposées pour la réalisation de ce type de calcul sont en général réparties en trois grandes catégories : les méthodes empiriques ou méthodes classiques, les méthodes semi-empiriques qui nécessitent l'utilisation des données numériques empruntées aux mesures expérimentales, et les méthodes de premier-principe ou ab-initio basé sur la Théorie de la fonctionnelle de la densité.

Dans ce chapitre, nous allons développer les outils théoriques qui nous ont permis de prédire les propriétés physiques des matériaux, nous commençons par décrire brièvement l'équation de Schrödinger qui présente une grande utilité dans toute la physique de la matière condensée, ensuite nous détaillons l'approximation de Born-Oppenheimer, la théorie de Hartree et de Hartree-Fock, puis nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité.

I.2 Equation de Schrödinger:

Pour une description correcte du comportement de très petites particules comme les électrons, les noyaux d'atomes et les molécules, on écrit l'équation de Schrödinger indépendante du temps, comme suit [1] :

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

Avec H l'Hamiltonien, ψ une fonction d'onde décrivant l'état du système et E son énergie totale.

L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons, noyaux,...etc.)[1].

$$H = T_e + T_n + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{I.2})$$

Ou :

$$T_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$T_n = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$: L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux

$V_{n-e} = - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$: L'énergie potentielle d'attraction noyaux - électrons

$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons

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

$$H\Psi = \left[- \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \psi = E\Psi \quad (I.3)$$

Il n'est cependant pas possible de résoudre rigoureusement une telle équation. Donc des approximations ont dû être introduites afin de pouvoir résoudre cette équation de façon approchée.

I.3 Approximation de Born- Oppenheimer :

L'approximation de Born- Oppenheimer [2] consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux du fait que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux et que leur mouvement est beaucoup plus rapide. Dans cette approximation les électrons sont toujours dans leur état fondamental, et ce, quelque soit la position des noyaux atomiques.

L'Hamiltonien peut être simplifié, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante et peut être choisie comme la nouvelle origine des énergies.

L'Hamiltonien électronique H_e s'écrit de la forme:

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (I.4)$$

L'équation est grandement simplifiée, mais sa résolution exacte est toujours impossible à cause de la complexité des interactions électron-électron, C'est pourquoi d'autres approximations complémentaires sont nécessaires.

I.4 L'approximation de Hartree :

Dans l'approximation de Hartree [3], où l'on considère les électrons comme indépendants, chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons ,

ce qui permet de remplacer le potentiel du type $\frac{1}{r_{ij}}$ qui dépend des coordonnées de deux électrons par une expression définissant l'interaction électronique qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé. L'équation de Schrödinger dans l'approche de Hartree pour un électron est [4]:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (I.5)$$

Avec :

$$V_{ext}(\vec{r}) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}|} \quad \text{est l'interaction électron-noyau.}$$

Et : $V_H(\vec{r}) = -e \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$ est l'action des autres électrons, où l'on considère que ces électrons forment une distribution de charge négative $\rho(\vec{r}')$. C'est-à-dire que l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(\vec{r})$ provenant de l'ensemble des électrons voisins. [5]

La densité d'électrons $\rho(\vec{r})$ est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \quad (I.6)$$

La fonction d'onde, La densité d'électrons $\rho(\vec{r})$ et le potentiel de Hartree $V_H(\vec{r})$ sont interdépendants. C'est la raison pour laquelle cette approche est appelée approximation du champ auto-cohérent. [6]

L'équation de Hartree ne donne pas de très bons résultats car elle ne répond pas au principe d'exclusion de Pauli. Et si on fait intervenir le principe de Pauli on aboutit à l'équation de Hartree-Fock[7].

I.5 L'approximation de Hartree-Fock

Dans cette approche, afin de tenir compte du principe d'antisymétrie imposant à la fonction d'onde ψ de changer de signe au cours de la permutation de deux électrons, Hartree et Fock ont proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli en remplaçant la fonction d'onde multiélectronique ψ par un déterminant de Slater construit à partir de N fonctions d'onde monoélectroniques ψ_i :

$$\Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{1(x_1)} & \dots & \psi_{N(x_1)} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_{1(x_N)} & \dots & \psi_{N(x_N)} \end{vmatrix} \quad (\text{I.7})$$

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

La permutation des coordonnées de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes ou deux colonnes où le déterminant change le signe c'est-à-dire que le déterminant satisfait le principe d'antisymétrie.

Les équations de Hartree-Fock s'écrivent sous la forme :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.8})$$

Où $V_x(\vec{r})$ est le potentiel non linéaire et non local d'échange introduit par Fock :

$$V_x(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = \sum_{j \neq i}^{N_e} \int d\vec{r}' \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}) \quad (\text{I.9})$$

Les systèmes étudiés comportant un grand nombre d'électrons et le caractère non local du potentiel d'échange introduit par Fock rendent les équations de Hartree-Fock difficiles à résoudre.

Slater [8] approxime le terme d'échange en supposant qu'il possède un caractère local contrairement à l'AHF. Ce potentiel d'échange s'écrit sous la forme:

$$\hat{V}_x(\vec{r}) = -6\alpha \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{8\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{I.10})$$

Où : α est un paramètre sans dimension, et $\rho(\vec{r})$ la densité de charge.

Cette méthode de Slater dite la méthode X_α permet d'effectuer des calculs sur des systèmes physiques réels, mais elle conduit à des résultats pas toujours satisfaisants à cause de l'ignorance des corrélations électroniques, car les interactions électron-électron produisent un terme d'énergie en plus du terme d'énergie introduit par Fock, c'est le terme d'énergie de corrélation.

L'énergie de corrélation (E_{corr}) est la différence entre l'énergie totale exacte du système électronique E_{exacte} et celle de Hartree-Fock :

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \quad (I.11)$$

E_{HF} étant toujours supérieure à l'énergie exacte, E_{corr} est une quantité négative.

I.6 La Théorie de la fonctionnelle de la densité

Cette théorie consiste à écrire l'énergie totale d'un système à N électrons en interaction, comme une fonctionnelle unique de la densité électronique ρ .

$$E = E(\rho)$$

I.6.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'approche de Hohenberg et Kohn [9] s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle se base sur deux théorèmes :

Théorème 1 : Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est déterminé d'une façon unique, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho(r)$.

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. C'est-à-dire que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées (on peut construire l'hamiltonien) si l'on connaît cette densité électronique fondamentale.

Théorème 2 : Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle $E[n]$, et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité du fondamental $n_0(r)$.

Ce deuxième théorème montre d'une part, qu'il est possible d'écrire l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité électronique et d'autre part, que cette énergie obéit au principe variationnel. On a donc :

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int V_{e-n}(r) \rho(r) dr \quad (I.12)$$

Avec :

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V[\rho] \quad (\text{I.13})$$

$F_{HK}[\rho]$ étant la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn, composée de $T[\rho]$ l'énergie cinétique et $V[\rho]$ l'interaction électron-électron. La densité électronique devient donc la variable principale dans la résolution du problème. A ce stade le problème n'est pas encore résolu à cause de la méconnaissance de la forme de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ pour un système de Ne électrons interagissant.

I.6.2 Les équations de Kohn et Sham

En 1965 Kohn et Sham (KS) [10] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette méthode réalise une correspondance exacte entre la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental d'un système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel, et un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif $V_{eff}[\rho(\vec{r})]$, c'est la première équation de **Kohn Sham** $V_{eff}[\rho(\vec{r})]$:

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{e-n}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.14})$$

Avec $V_{Hartree}(\vec{r})$ le potentiel de Hartree est défini par :

$$V_{Hartree}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{I.15})$$

et $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ le potentiel d'échange et corrélation :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{I.16})$$

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approximation de Kohn-Sham [10] a la forme suivante :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.17})$$

C'est la seconde équation de Kohn-Sham.

ε_i Les énergies Kohn Sham, et $\psi_i(\vec{r})$ sont les états d'une seule particule.

Donc il ne reste plus qu'à définir la densité électronique du système. C'est la troisième équation de Kohn Sham :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I.18})$$

L'efficacité de l'approche de Kohn-Sham dépend de la précision de l'énergie d'échange et de corrélation dont l'expression analytique est inconnue. Cependant, plusieurs approximations sont proposées.

I.6.3 Fonctionnelle d'échange et de corrélation

La résolution des équations de Kohn et Sham n'est possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation, qui est le dernier terme pour lequel on ne connaît pas l'expression exacte de l'énergie totale. La recherche d'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité, on présente ici les approximations les plus utilisées qui sont l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation de la densité locale avec spin (LSDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

II.6.3.a Approximation de la Densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale est la méthode la plus simple pour décrire l'énergie échange-corrélation d'un système électronique. L'idée de base de la LDA est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange et de corrélation d'un système inhomogène en utilisant les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système inhomogène (on considère que la densité varie très lentement). Cette approximation est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes et peut-être définie comme suit :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho) dr \quad (\text{I.19})$$

Où ε_{XC} désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ . Cette énergie peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation comme suit:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_c(\rho) + \varepsilon_x(\rho) \quad (\text{I.20})$$

Le terme d'échange est connu exactement, il est donné par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [11]:

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (\text{I.21})$$

La partie corrélation $\varepsilon_c(\rho)$ ne peut-être exprimée de manière exacte, mais il existe plusieurs formes pour la déterminer entre autre celles de Vosko, Wilk et Nussair (VWN) [12], Wigner [13], Ceperly et Alder [14], Perdew et Wang [15] Hedin et Lundqvist [16].

II.6.3.b Introduction du spin (LSDA) :

La LSDA (*Local Spin Density Approximation*) est l'introduction de la notion de spin dans l'approximation de la LDA. La densité électronique se divisant en deux populations $\rho(\uparrow)$ spin haut et $\rho(\downarrow)$ spin bas, l'énergie sera alors :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)) \rho(r) d^3r \quad (\text{I.22})$$

L'avantage de cette approximation est qu'elle permet de décrire des systèmes placés dans un champ magnétique externe et d'accéder à la susceptibilité. La LSDA convient aussi bien aux systèmes dont la variation de la densité électronique est lente qu'aux systèmes dont la densité varie rapidement, ce qui la rend d'un usage plus fréquent que la LDA. Cependant, elle aussi surévalue les énergies de liaisons et donne des gaps trop faibles pour les semi conducteurs et les composés isolants.

II.6.3.c Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé consiste à écrire la fonctionnelle d'échange et de corrélation sous la même forme que la LDA, mais elle rend la fonctionnelle dépendante de la densité électronique et de son gradient, Ainsi on écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r), \nabla \rho(r)) dr \quad (\text{I.23})$$

Dans laquelle $\varepsilon_{xc}(\rho(r), \nabla\rho(r))$ représente l'énergie d'échange –corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

De nombreuses paramétrisations ont été proposées pour le terme d'échange et de corrélation telles que : Langreth et Perdew[17], Langreth et Mehl [18], Huand et Langreth[19], Perdew [20], Perdew et Wang (PW91) [21] Becke (B88)[22] et Perdew, Burke et Ernzerhof [23].

I.7 Résolution des équations de Kohn et Sham

Les méthodes basées sur la DFT, sont classées selon les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn-Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le temps de calcul, en maintenant suffisamment la précision. Les orbitales de Kohn et Sham sont données par :

$$\psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (\text{I.24})$$

Où $\phi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et $C_{i\alpha}$ les coefficients de développement. L'énergie totale étant variationnelle dans la DFT, la solution auto-cohérente des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les $C_{i\alpha}$, pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

En pratique, le calcul des coefficients $C_{i\alpha}$ est obtenu par la résolution d'une manière auto-cohérente, jusqu'à minimisation de l'énergie totale de l'équation séculaire:

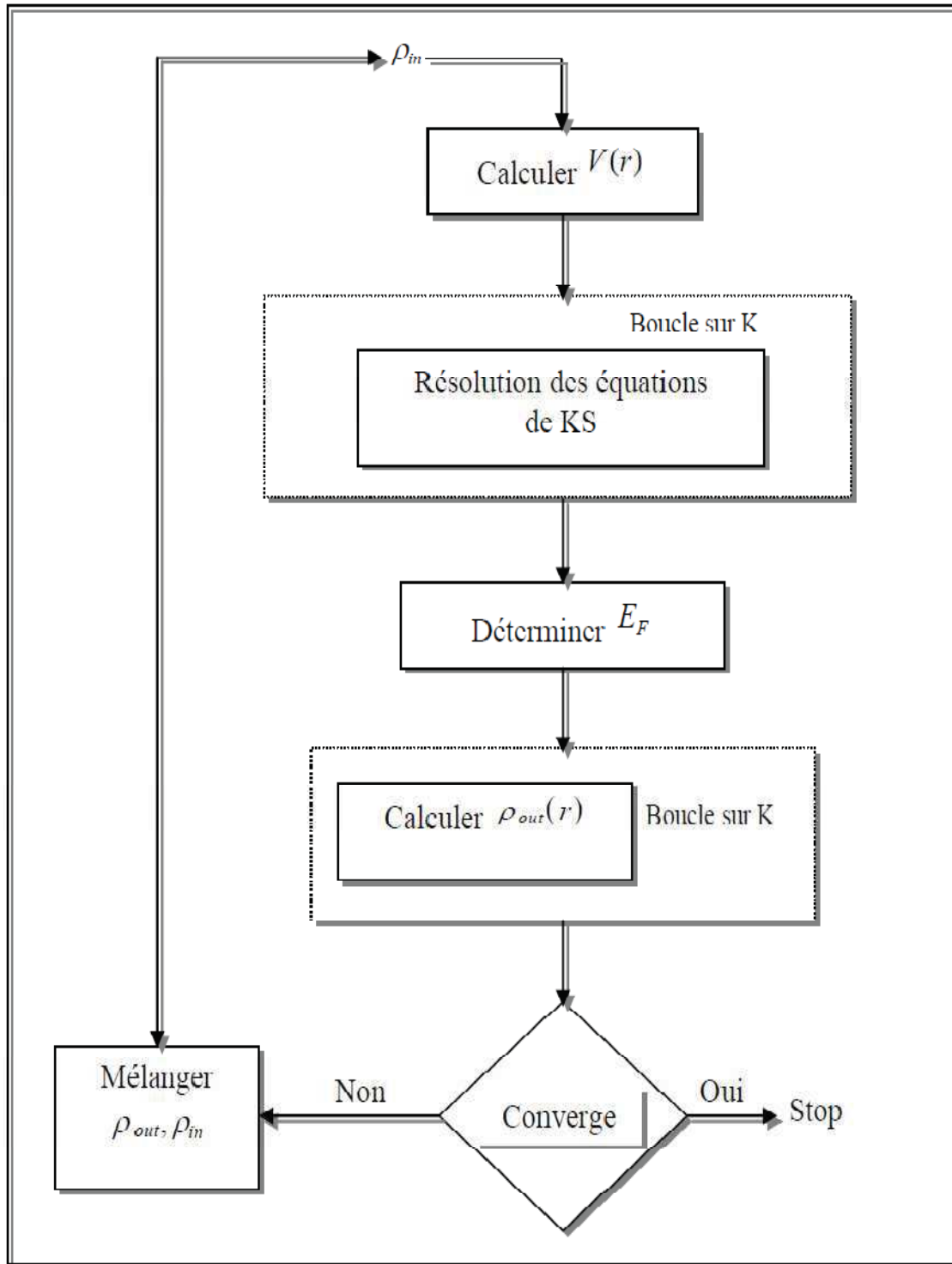
$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{I.25})$$

Où H est l'hamiltonien de Kohn et Sham et S la matrice de recouvrement.

Les équations de Kohn et Sham sont résolues d'une manière itérative, en utilisant un cycle auto-cohérent qui est illustré dans la figure I-1. En introduisant une densité de départ ρ^{in} , l'équation séculaire $(H - \varepsilon_i S) C_i = 0$ est diagonalisée en assurant que les orbitales sont orthonormales. Une nouvelle densité ρ^{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale (l'équation I-18), si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, cette densité est mélangée avec la densité d'entrée de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{I.26})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. La procédure est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

**Figure I.1:** Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité

Références

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, 79, (1926) 361.
- [2] M. Born, and J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927)
- [3] D. R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928)
- [4] Walter Kohn, *Electronic Structure of Matter, Wave functions and Density Functionals*, Nobel Lecture (January 28, 1999)
- [5] Samir Matar, *Approches Monoélectroniques*, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux ICMCB CNRS 33608 PESSAC Cedex Preprint (14 sep 2004).
- [6] 8. P. S. Moussounda, Thèse de doctorat; Université Louis Pasteur de Strasbourg I, (2006)
- [7] V. A. Fock, *Z. phys.* 15, 126 (1930)
- [8] J. C. Slater, *phys. Rev.* 81, 385 (1930).
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn: *Phys. Rev. B* 136. 864 (1969).
- [10] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [11] P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23, (1927) 542.
- [12] S. J. Vosko, L. Wilk, et M. Nussair, *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
- [13] E. Wigner, *Phys. Rev.* 46, 1001 (1934).
- [14] D.M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [15] J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [16] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, 2064 (1971).
- [17] D. C. Langreth, J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* 21, 5469 (1980).
- [18] D. C. Langreth, M. J. Mehl, *Phys. Rev. Lett.* 47, 446 (1981).
- [19] C.D. Huand, D. C. Langreth, *Phys.Scr.* 32, 391 (1985).
- [20] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* 33, 8822 (1986).
- [21] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986).
- [22] A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* 38,3098 (1988).
- [23] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 78, 1396 (1997).

Chapitre II

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

II.1 Introduction

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) est une méthode destinée à résoudre les équations de Khon et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons. Cette méthode est une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [1] qu'on va présenter brièvement avant de décrire la méthode LAPW.

II.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode APW est basée sur l'approximation Muffin-Tin (MT) pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux types de régions: des sphères appelées «Muffin-Tin» qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α et régions interstitielles (figure (II-1)). En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT et ondes planes dans la région interstitielle.

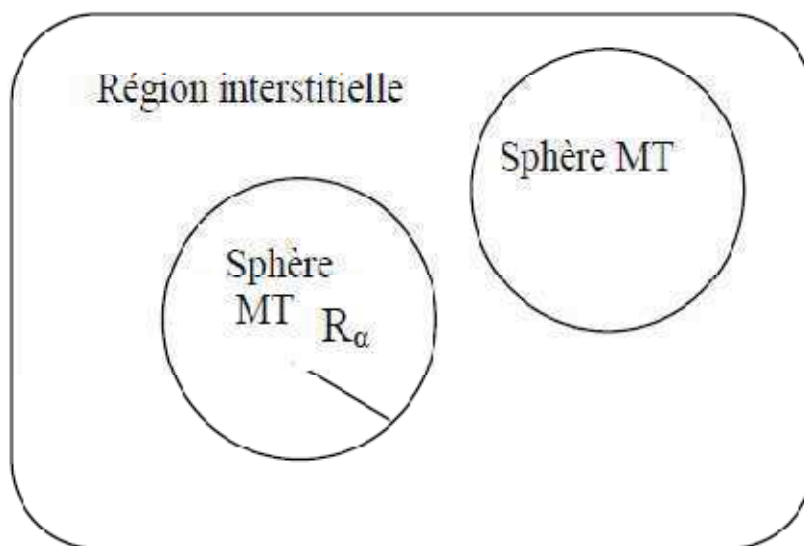


Figure II-1 : Répartition de la maille unitaire en sphères MT et en région interstitielle.

Alors la fonction d'onde $\phi(r)$ est de la forme:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-1})$$

Où R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement. La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

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

$V(r)$ Représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II-2) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère comme le montre l'équation de Schrödinger :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II-3})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II-3) et en l'intégrant par partie.

Slater a montré que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant et les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre.

Le problème de cette méthode est qu'elle n'assure pas la continuité aux limites des sphères, et par conséquent, les calculs deviennent moins précis aux niveaux des limites sphériques. Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [2] et Andersen [3].

II.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

II.3.1 Principe de la méthode LAPW

La méthode LAPW est une nouvelle forme de la méthode APW. La partition de l'espace est similaire à celle de la méthode APW, mais l'amélioration apportée concerne les fonctions de base à l'intérieure des sphères MT: ces fonctions sont une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les fonctions sont définies comme dans la méthode APW (II-1), mais l'énergie E_l est fixe et les fonctions doivent satisfaire la condition suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-4})$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[\epsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\epsilon, r) = 0 \quad (\text{II-5})$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II-6})$$

Les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l$, ils sont de la même nature que A_{lm} .

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW, par contre à l'intérieur de la sphère, on utilise des ondes planes linéairement augmentées (*LAPW's*) qui possèdent plus de liberté variationnelle que les ondes planes augmentées (*APW's*). Les fonctions radiales peuvent être développées en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l$ et de l'énergie E_l suivant l'expression:

$$U(r) = U_1(\epsilon_1, r) + (\epsilon - E_1) \dot{U}_1(r) + O((\epsilon - E_1)^2) \quad (\text{II-7})$$

Où $O((\epsilon - E_1)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

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

II.3.2 Les énergies de linéarisation (E_l)

Les méthodes LAPW et APW se confondent lorsque E_l est égal à l'énergie de la bande ε et en tenant compte, comme nous l'avons vu précédemment, des erreurs commises sur la fonction d'onde. Ainsi, les bandes d'énergie sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ et $(\varepsilon - E_l)^4$ respectivement, ceci implique un choix judicieux du paramètre d'énergie E_l qui doit être au centre de la bande d'énergie. Une autre alternative est à envisager, elle consiste à calculer l'énergie totale d'un système pour plusieurs valeurs du paramètre d'énergie E_l , en choisissant par la suite la valeur de l'énergie la plus basse.

Ces techniques donnent de bons résultats dans plusieurs cas, mais elles faillent dans plusieurs d'autres en particulier dans les métaux alcalins, les terres rares et récemment les métaux de transitions et les actinides. La raison de cet échec est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du cœur appelé état de semi-cœur dans plusieurs éléments.

La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées $[U_l(r)Y_{lm}(r)]$ et $[\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)]$ aux états du cœur n'est pas satisfaite lorsque ces états n'ont pas le même moment angulaire l , donc la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) est très liée au choix de E_l .

Le chevauchement entre les états du cœur et les bases LAPW engendre la naissance de faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes. Si le paramètre d'énergie est égal à l'énergie de l'état du cœur, ce problème sera résolu.

II.3.3 Détermination des fonctions de base

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT, à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$.
- Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire l_{max} et pour la représentation du cutoff G_{max} des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon R_{α} . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tels que $R_{\alpha}G_{max} = l_{max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour $R_{\alpha}G_{max}$ compris entre 7 et 9.

III.3.3.1 Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales $U_l(r)$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique à l'énergie linéaire E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-8})$$

Où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour $l = 0$. La condition aux limites $r U_l(r) = 0$ ayant été appliquée. La dérivée par rapport à l'énergie E_l est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II-9})$$

Il est nécessaire que les solutions radiales soient normalisées à l'intérieur des sphères muffin-tin :

$$\int_0^{R_\alpha} [r U_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{II-10})$$

U_l est une solution de l'équation inhomogène (II-9) de la forme :

$$h_l \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l \quad (\text{II-11})$$

L'orthogonalisation de $U_l(r)$ et de $\dot{U}_l(r)$ nous donne :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{II-12})$$

La fonction $\dot{U}_l(r)$ est normalisée,

$$N_l \equiv \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_l^2(r) dr \quad (\text{II-13})$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante:

$$R_{MT}^2 [U_l'(R_{MT}) \dot{U}_l(R_{MT}) - U_l(R_{MT}) \dot{U}_l'(R_{MT})] = 1 \quad (\text{II-14})$$

Avec

$$U_l'(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_l(E, r)}{\partial r} \right)$$

$$\dot{U}_l(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_l(E, r)}{\partial E} \right)$$

Cette équation sert à déterminer les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ numériquement et la fonction U_l peut être développée sous la forme :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (\text{II-15})$$

Avec ce choix, la norme de $\dot{U}_l$ qui est $\|\dot{U}_l\|$, permet une indication sur l'intervalle où la linéarisation de l'énergie sera une bonne et raisonnable approximation.

III.3.3.2 Les fonctions radiales relativistes

Dans la méthode FP-LAPW, on tient compte de l'effet relativiste dans le cas où l'énergie cinétique devient importante, autrement dit, cet effet est important dans les éléments lourds qui possèdent un nombre atomique élevé. Les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT et sont négligés dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cutoff dans l'espace des k [4].

La modification relativiste consiste à remplacer (II-9) et (II-10) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Koellin et Harmon [5] (voir aussi Rosicky [6], Wood et Boring [7], Takeda [8], Macdonald et al [9]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

L'hamiltonien de Dirac est donné par :

$$\Phi_{\mu k} = \begin{bmatrix} g_k & X_{k\mu} \\ -if_k & \sigma_r X_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{II-16})$$

où k est le nombre quantique relativiste, $X_{k\mu}$ représente les deux composantes spin-orbite.

Koellin et Harmon [5] ont utilisé une nouvelle fonction :

$$\varphi_k = \frac{1}{2Mc} g'_k \quad (\text{II-17})$$

Où c est la vitesse de la lumière et :

$$M = m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad (\text{II-18})$$

A l'énergie E , en négligeant le terme spin-orbite, la solution est réécrite avec les nombres quantiques habituels l et m comme:

$$\Phi_{lms} = \left[\frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L \right) Y_{lm} X_s \right] \quad (\text{II-19})$$

Où X_s est la composante spin-orbite non relativiste (spin haut, spin bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes, Louks [10] définit les fonctions suivantes: $P_l = r g_l$ et $Q_l = r c_l$, les équations séculaires relativistes deviennent:

$$P'_l = 2M Q_l + \frac{1}{r} P_l \quad (\text{II-20})$$

Et

$$Q'_l = -\frac{1}{r} Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{II-21})$$

Celle-ci peut être résolue numériquement de la même façon que l'équation de Schrödinger non-relativiste, avec la condition aux limites:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[l(l+1)+1-(2Z/c)^2]^{1/2}-1}{(2Z/c)} \quad (\text{II-22})$$

Le terme de l'interaction spin-orbite $-\left(\frac{V'}{4M^2C^2}\right)(k+1)P$ doit être ajouté à l'équation (II-21).

La dérivée par rapport à l'énergie donne des équations semblables à celles du cas non relativiste :

$$\dot{P}'_l = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r}\dot{P}_l \quad (\text{II-23})$$

$$\dot{Q}'_l = -\frac{1}{r}\dot{Q}_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)M}{2M^2r^2} + 1 \right] P_1 \quad (\text{II-24})$$

Les composantes g_l et f_l peuvent être déterminées en utilisant les définitions de P_l , Q_l et Φ_l . Ces deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou l'évaluation des éléments de matrice. Donc la quantité qui remplace U^2 dans l'équation (II 10), est $g^2 + f^2$

III.3.3.3 Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}

Pour déterminer les coefficients A_{lm} et B_{lm} pour chaque onde plane et atome, on utilise : la valeur et la dérivée radiale de la décomposition du moment angulaire des ondes planes et la valeur et la dérivée radiale des fonctions U_l et $\dot{U}_l$ à la limite de la sphère ($r = R_\alpha$)
Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle

$$\phi(k_n) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(ik_n \cdot r) \quad (\text{II-25})$$

Où Ω est le volume de la cellule élémentaire, k est le vecteur d'onde et k_n est un vecteur du α

$$\phi(K_n) = \sum [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (\text{II-26})$$

La condition aux limites à la surface de la sphère muffin-tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\phi(k_n, R_\alpha) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{lm} i^l j(K_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(K_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{II-27})$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire et la condition de normalisation suivante on obtient :

$$R_\alpha^2 [U'_l(R_\alpha) \dot{U}_l - U_l(R_\alpha) \dot{U}'_l(R_\alpha)] = 1 \quad (\text{II-28})$$

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) \cdot a_l(k_n) \quad (\text{II-29})$$

$$a_l(k_n) = [\dot{U}_l j'_l(n) - U'_l j_l(n)] \quad (\text{II-30})$$

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}(k_n) \cdot b_l(k_n) \quad (\text{II-31})$$

$$b_l(k_n) = [U_l' j_l(n) - U_l j_l'(n)] \quad (\text{II-32})$$

II.4 Le développement en orbitales locales

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie en particulier les états de semi-cœur. De nombreuses propositions ont été faites par T.Takeda et J. Kubler [11], L. Smrcka [12], J. Petru et L. Smrcka [13] et D.J. Shaughnessy et al. [14]. Dernièrement, Singh [15] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\phi_{lm} = [A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm} U_l(r, E_{2,l})] Y_{lm}(r) \quad (\text{II-33})$$

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

II.5 La méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)

Les états de valence sont situés à l'extérieur de la sphère muffin-tin et participent à la liaison chimique. Par contre, les états de cœur sont complètement enfermés à l'intérieur de la sphère muffin-tin. Ils sont caractérisés par le fait qu'ils ne participent pas directement dans la liaison chimique. Mais à cause des hybridations électroniques, certains états appelés « semi-cœur », qui sont des états intermédiaires entre l'état de valence et l'état de cœur, participent à la liaison mais avec une faible contribution.

La méthode FP-LAPW donne généralement des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [3] et dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Afin d'améliorer la linéarisation et rendre le traitement le

plus cohérent possible, des orbitales dites locales (LO) sont ajoutées dans la base LAPW [16], et se composent d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces deux fonctions :

$$\phi_{lm}^{LO}(r) = \begin{cases} [A_{lm}^{LO} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}^{LO} U_l(r, E_{2,l})] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ 0 & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-34})$$

Une orbitale locale est définie pour un atome donné pour chaque l et m . Elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère muffin-tin à laquelle elle se rapporte. Ces orbitales locales sont alors ajoutées à la base LAPW. Donc l'addition des orbitales locales augmente la taille de la base LAPW.

II.6 La méthode APW+lo

La méthode APW+lo combine les deux bases APW et LAPW+LO, c'est une méthode proposée par Sjöstedt et al. [17], et correspond à une base indépendante de l'énergie et a toujours la même taille que celle de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres.

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

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-35})$$

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

$$\phi_{lm}^{LO}(r) = \begin{cases} [A_{lm}^{LO} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r, E_{1,l})] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ 0 & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-36})$$

Les coefficients A_{lm}^{LO} et B_{lm}^{LO} sont déterminés par normalisation, et en considérant que l'orbitale locale ait une valeur zéro à la limite de la sphère muffin-tin

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que ceux de la méthode LAPW+LO, tout en permettant de réduire le produit $R_{min} \times K_{max}$

II.7 Le code WIEN2k

Le code Wien2k est une implémentation de la méthode FP-LAPW. Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [18]. Ses applications sont nombreuses, telles que le gradient du champ électrique [19, 20], les systèmes supraconducteurs à haute température [21], les minéraux [22], les surfaces des métaux de transition [23], les oxydes non ferromagnétiques [24] et les molécules [25].

Le code Wien2k est constitué de plusieurs programmes indépendants. Le rôle des différents programmes est montré sur la figure II.2.

Le calcul se fait en trois étapes :

1.Initialisation : pour déterminer les propriétés d'un matériau donné, il faut générer les données de départ qui se trouvent dans le fichier case.struct. Ce dernier contient le paramètre du réseau, la structure cristalline, les rayons muffin-tin, les opérations de symétrie...etc. Cette étape est faite pour la préparation du cycle SCF. Ces éléments sont générés par une série de petits programmes :

NN: C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, et aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART: Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY: Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN: Il génère une maille k dans la zone de Brouillin.

DSTART: Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

2. Calcul SCF : C'est un cycle auto-cohérent. Il est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes:

LAPW0: Génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1: Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2: Calcule les densités de valence.

LCORE: Calcule les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

3. Calcul des propriétés : le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

OPTIMISE : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

TETRA : calcule la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

OPTIC : calcule les propriétés optiques.

XSPEC : calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

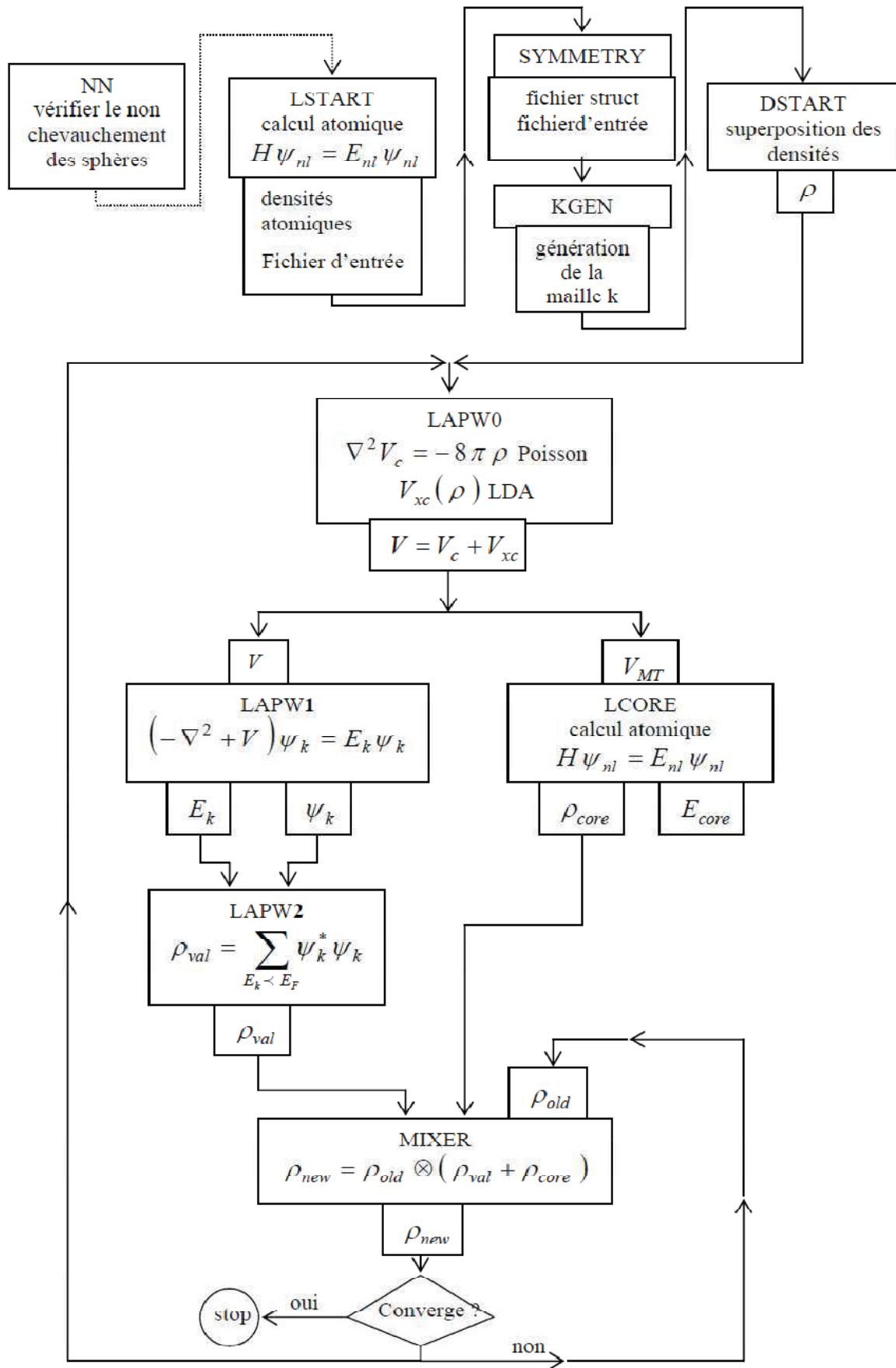


Figure II-2: Schéma du code WIEN2k.

Références

- [1] J.C. Slater, Phys. Rev, 51, 846 (1937).
- [2] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [3] O.K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975).
- [4] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, A. Mineralogist 81, 545 (199)
- [5] D.D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C 10, 3107 (1977).
- [6] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, J. Phys. B9, 2971 (1976).
- [7] J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B18, 2701 (1978).
- [8] T. Takeda, J. Phys. F9, 815 (1979).
- [9] A.H. MacDonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C 13, 2675 (1980).
- [10] T.L. Loucks, « *The Augmented Plane Wave Method* », Benjamin, New York (1967).
- [11] T. Takeda et J. Kubler, J. Phys F5, 661 (1979).
- [12] L. Smrcka, J. Phys. B34, 694 (1984).
- [13] J. Petru et L. Smrcka, J. Phys. B35, 62 (1985).
- [14] D.J. Shaughnessy, R.G. Evans and M.I. Derby, J. Phys F14, 1671 (1987).
- [15] Singh, Phys. Rev. B43, 6388 (1991).
- [16] D.J. Singh Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [17] E. Sjöstedt, L. Nordström et D.J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [18] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, WIEN97, Vienna University of Technology, 1997.
[Improved and updated Unix version of the original copyrighted WIEN code, which was published by P. Blaha, K. Schwarz, P. I. Sorantin and S. B. Trickey, Comput. Phys. Commun, 59, 399 (1990)].
- [19] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, 153 (1989).
- [20] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75, 3545 (1995).
- [21] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051 (1990).
- [22] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, A. Mineralogist 81, 545 (1996).
- [23] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74, 1387 (1995).
- [24] X.G. Wang, W. Weiss, S. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Peterson, F. Wagner, R. Schlgl and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 81, 1038 (1998).

[25] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba and C. Ambrosch-Draxl, Comput. Phys. Commun. 94, 31 (1996).

Chapitre III

**Etude des composés binaires PbS, PbSe, PbTe,
CeS, CeSe et CeTe**

III.1 Introduction :

Cette partie comprend les résultats et discussion des études faites sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques des composés binaires : Sulfure de Plomb (PbS), Sélénure de Plomb (PbSe), Tellure de Plomb (PbTe), Sulfure de cérium (CeS), Sélénure de cérium (CeSe) et le Tellure de cérium (CeTe).

Les Chalcogénures de Plomb et de cérium se cristallisent dans la structure cristalline de type NaCl.

En premier lieu nous avons abordé le calcul de leurs propriétés structurales, soit le paramètre du réseau à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Ensuite nous avons étudié leurs propriétés électroniques, à savoir la structures de bandes et la densité d'états. Et enfin nous avons analysé leurs propriétés et thermodynamiques.

III .2 Détails des calculs :

Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) qui est implémentée dans le code WIEN2k [1] et au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2]. Pour le traitement du potentiel d'échange et corrélation, l'approximation de la densité local+ spin (LSDA) a été utilisée pour les propriétés mécaniques. Pour les propriétés électroniques, nous employons l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Burk-Ernzerhof (PBE) [3].

Le paramètre $R_{MT} \times K_{max}$ est choisi égale à 8, où R_{MT} est le plus petit rayon muffin-tin et K_{max} le module maximal de vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin. Les valeurs des R_{MT} sont égales à 2.25, 2.39, et 2.12 unité atomique (a.u) pour Pb, Ce, et Y (Y = S, Se et Te) respectivement. L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec 35 k -points basés sur un maillage de $10 \times 10 \times 10$. Le processus des itérations self-consistant est répété jusqu'à l'énergie de convergence inférieure ou égale à la valeur de 10^{-4} Ry. Ainsi, les états Pb ($6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$), Ce ($6s^2 4f^1 5d^1$), S ($3s^2 3p^4$), Se ($4s^2 3d^{10} 4p^4$), et Te ($5s^2 4d^{10} 5p^4$) sont considérés comme des électrons de valence le long de cette étude.

Les propriétés thermodynamiques ont été calculées à l'aide du modèle quasi-harmonique de Debye, implémenté dans le programme de Gibbs [4] qui nous a servis principalement à la détermination de tous les paramètres thermodynamiques.

III.3 Propriétés structurales :

Le calcul des propriétés structurales est l'étape la plus importante pour développer les calculs qui suivront, car les autres propriétés dépendent du paramètre cristallin optimisé. Elle consiste à déterminer le paramètre du réseau à l'équilibre (a_0), le module de compressibilité B et sa dérivée B' . C'est la raison pour laquelle nous avons effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale; dans la phase NaCl (B1); pour différentes valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre expérimental. Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Birch-Murnaghan [5] donnée par:

$$E_{Tot}(V) = E_0(V) + \frac{B_0 V}{B'(B'-1)} \left[B_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (III.1)$$

Où E_0 , V_0 , B et B' sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Le module de compressibilité est donné par:

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (III.2)$$

Où

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (III.3)$$

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (III.4)$$

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$. Les courbes donnant la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les différents matériaux sont représentées dans les figures III.1 et III.2.

Dans le tableau (III.1) nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre tels que la constante du réseau, le module de compressibilité B et sa dérivée B' . Nous avons aussi inclus dans le tableau les valeurs théoriques et expérimentales quand celles-ci sont disponibles pour faciliter la comparaison.

	Paramètre du réseau a (Å)			Module de compressibilité B (GPa)			B'		
	Nos Calculs	Autres calculs	Expérience	Nos Calculs	Autres calculs	Expérience	Nos Calculs	Autres calculs	Expérience
PbS	5.8574	5.906 ^a	5.929 ^b	65.2958	66.3 ^a	52.9 ^b	4.2284	4.38 ^a	--
		5.860 ^c			64.8 ^c				
		5.873 ^d			69.6 ^d				
		5.906 ^e			66.3 ^e				
PbSe	6.0506	6.098 ^a	6.117 ^b	58.6524	60.8 ^a	54.1 ^b	4.4913	4.56 ^a	--
		6.053 ^c			58.3 ^c				
		6.059 ^d			67.4 ^d				
		6.033 ^e			59.5 ^e				
PbTe	6.3889	6.44 ^a	6.462 ^b	48.5892	51.7 ^a	39.8 ^b	4.3917	4.52 ^a	--
		6.370 ^c			51.4 ^c				
		6.138 ^d			51.2 ^d				
		6.380 ^e			51.4 ^e				
CeS	5.5945	5.775 ^f	5.766 ^h	107.9067	96.0 ^f	82.00 ^h	4.6047	4.70 ^f	2.20 ^h
		5.78 ^g			78.60 ^g				
CeSe	5.8077	5.981 ^f	5.99 ^h	90.8718	83.4 ^f	76.0 ^h	4.8777	5.20 ^f	5.00 ^h
		6.00 ^g			72.8 ^g				
CeTe	6.1865	6.33 ^f	6.36 ⁱ	69.5199	68.3 ^f	58.0 ^h	4.3859	4.80 ^f	8.0 ^h
		6.38 ^g			60.8 ^g	52.8 ⁱ			13.6 ⁱ

^a Ref. [6], ^b Ref. [7], ^c Ref. [8], ^d Ref. [9], ^e Ref. [10], ^f Ref. [11], ^g Ref. [12], ^h Ref. [13] et ⁱ Ref. [14].

Tableau III.1: Paramètre du réseau a, le module de compressibilité B et sa dérivé B' pour les composés PbS, PbSe, PbTe, CeS, CeSe et CeTe dans la structure NaCl.

En confrontant nos valeurs calculées à celles obtenues par d'autres méthodes de premier principe, nous constatons que celles-ci concordent bien avec celles des autres travaux. Cependant comparativement aux résultats expérimentaux, nous rencontrons le comportement bien connu pour l'approximation LSDA, et qui préconise une sous-estimation des paramètres de maille.

En effet ces sous-estimations par la LSDA par rapport aux valeurs expérimentales sont de l'ordre de 1.20%, 1.08% et 1.13% pour les composés binaires PbS, PbSe et PbTe respectivement, et de l'ordre 2.97%, 3.04% et 2.72% de pour les composés CeS, CeSe et CeTe.

Le module de compressibilité adopte un comportement inverse au paramètre du réseau, il est surestimé par l'approximation LSDA. Ces surestimations par rapport à l'expérience sont de l'ordre de 18.98 %, 8.41 % et 22.08 % pour les composés PbS, PbSe et PbTe respectivement, tandis que les surestimations pour les composés CeS, CeSe et CeTe sont d'environ 31.59%, 19.56% et 19.86% respectivement.

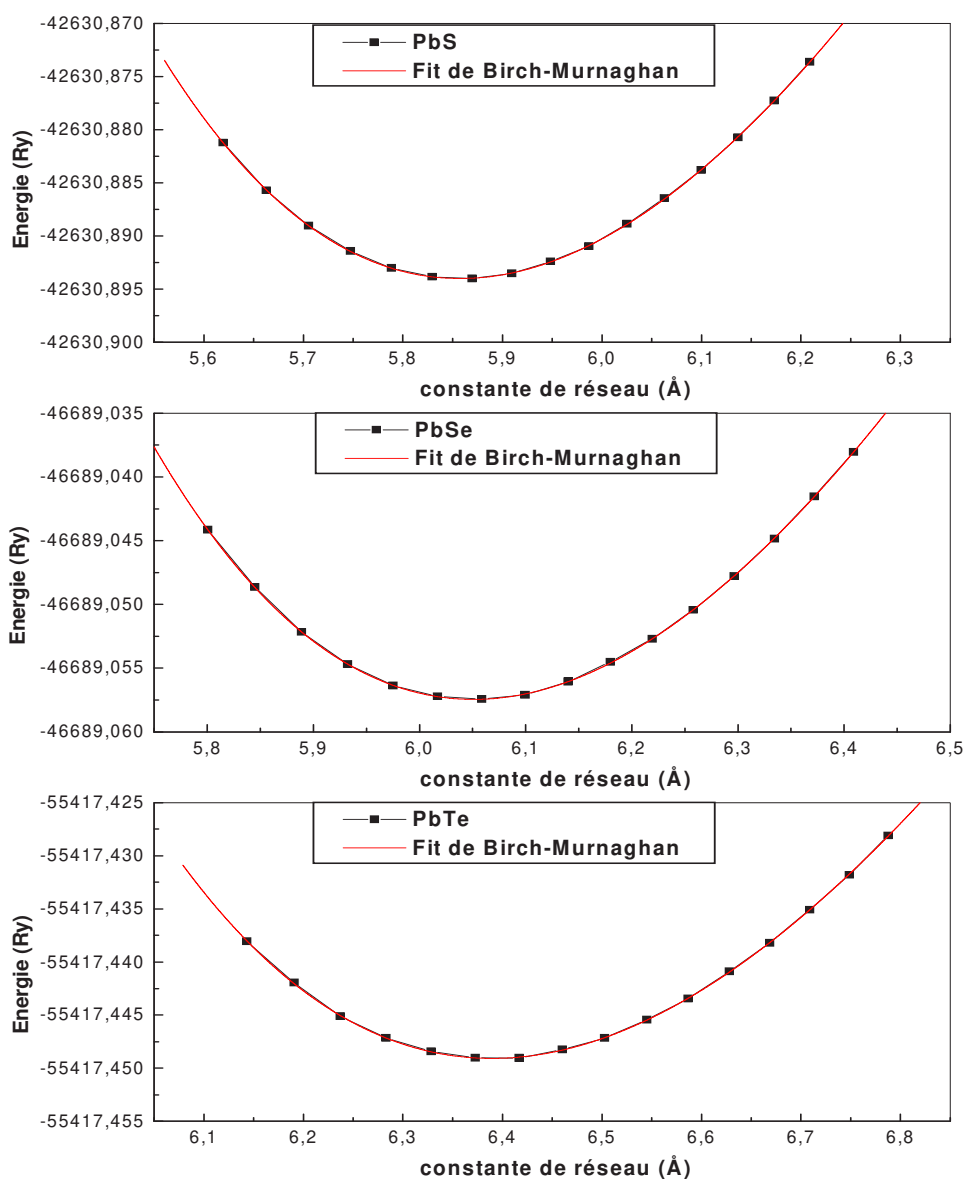


Figure III.1: Variation de l'énergie totale en fonction de la constante de réseau des composés binaires PbS, PbSe et PbTe

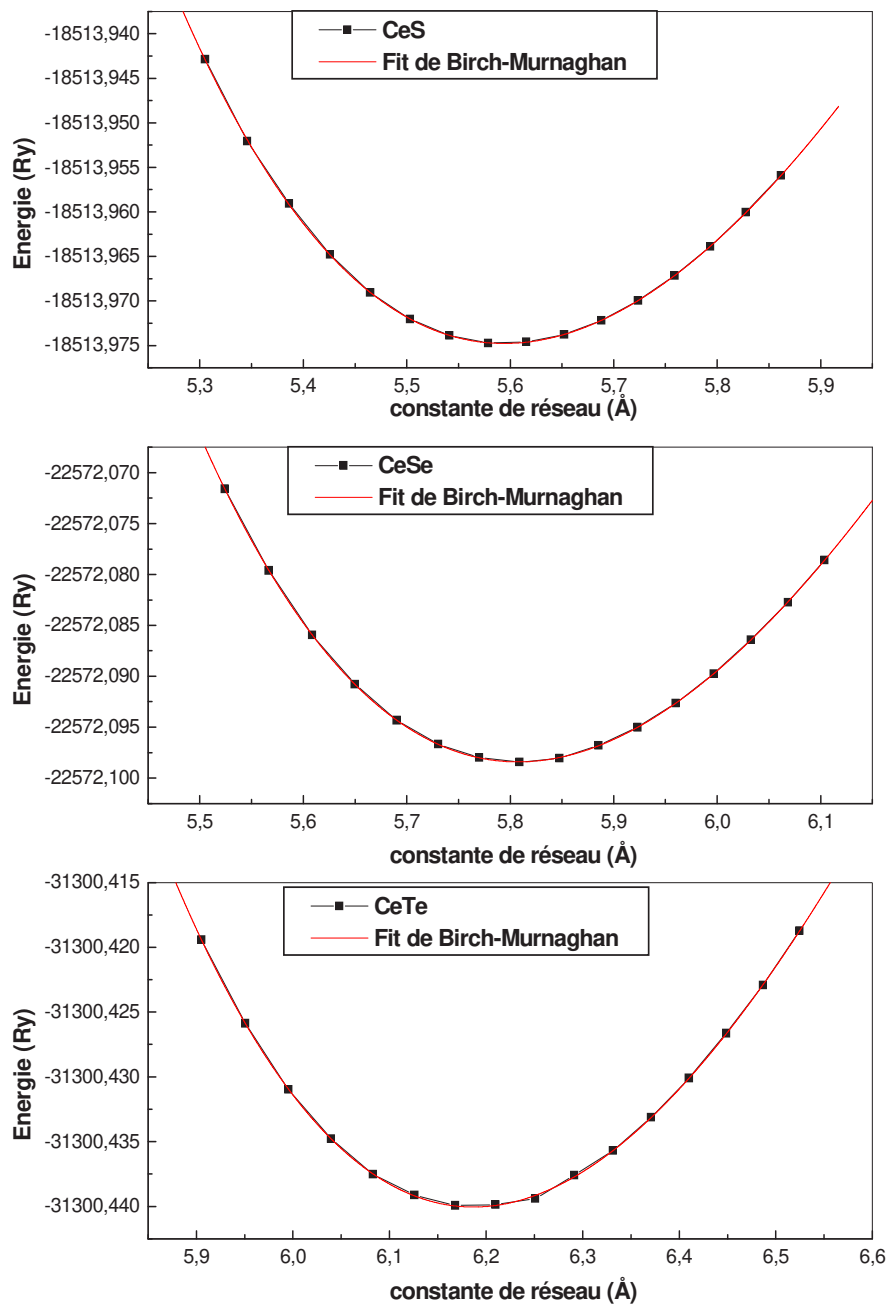


Figure III.2: Variation de l'énergie totale en fonction de la constante de réseau des composés CeS , $CeSe$ et $CeTe$

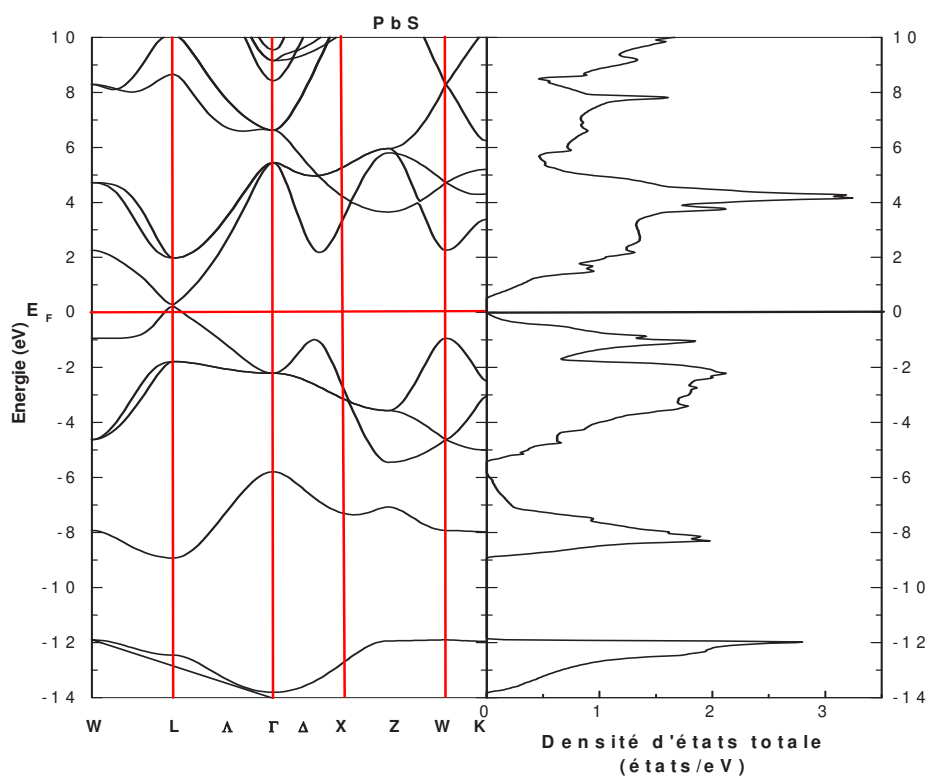
III.4 Propriétés électroniques

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Selon la façon dont ces bandes sont réparties, il est possible de faire la distinction entre un conducteur, un semi-conducteur...etc. On définit le gap d'énergie comme étant la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

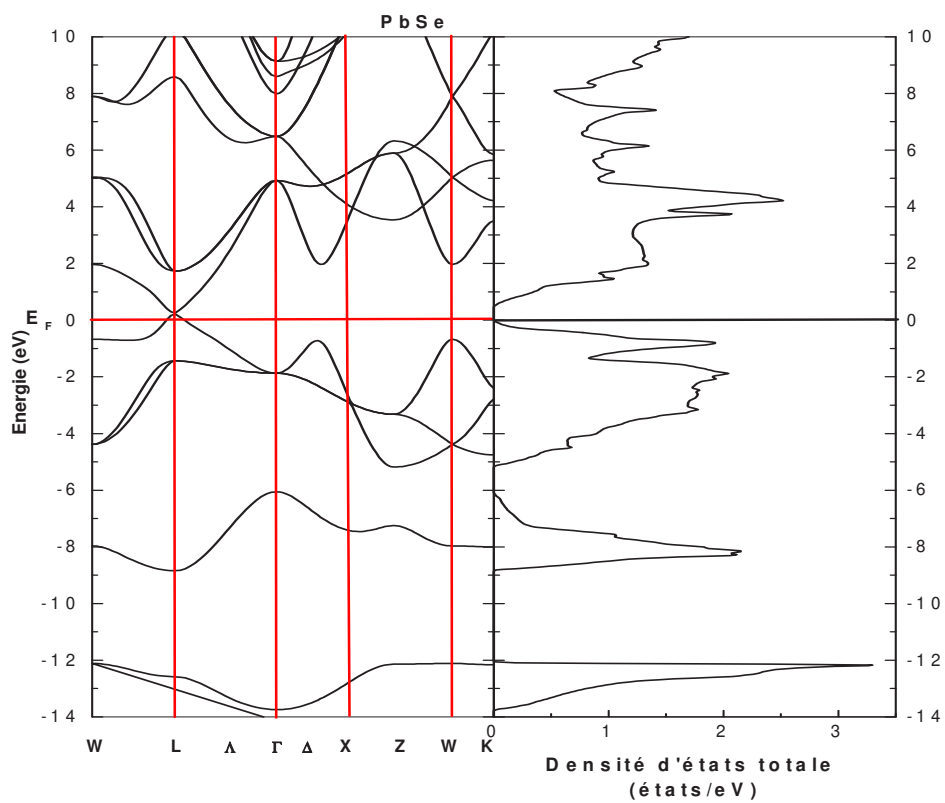
Les calculs des structures de bandes pour nos composés binaires PbS, PbSe, CeS, CeSe et CeTe ont été réalisés suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

Les calculs ont été effectués en utilisant le paramètre du réseau optimisé dans nos précédents calculs, et en se basant sur l'approximation PBE-GGA. Les structures de bande sont illustrées sur les figures III.3 et III.4 respectivement pour les composés PbS, PbSe, PbTe et CeS, CeSe, CeTe. Les spectres de la structure de bandes électroniques sont complétés par les diagrammes des densités d'états électroniques totales correspondantes. D'après les figures III.3 (a), III.3 (b) III.3 5 (c), la bande interdite des composés PbS et PbSe obtenue est proche du zéro électron-Volt au point L, où la bande de valence maximale et la bande de conduction minimale sont situées au point L. La nature des semi-conducteurs observée clairement dans le cas du composé PbTe avec une bande interdite directe observée dans la direction L vers 0.7176 eV, où cette valeur E_g (L) du composé PbTe est comparée à la théorie [8] et [10] et des données expérimentales [7] et [15].

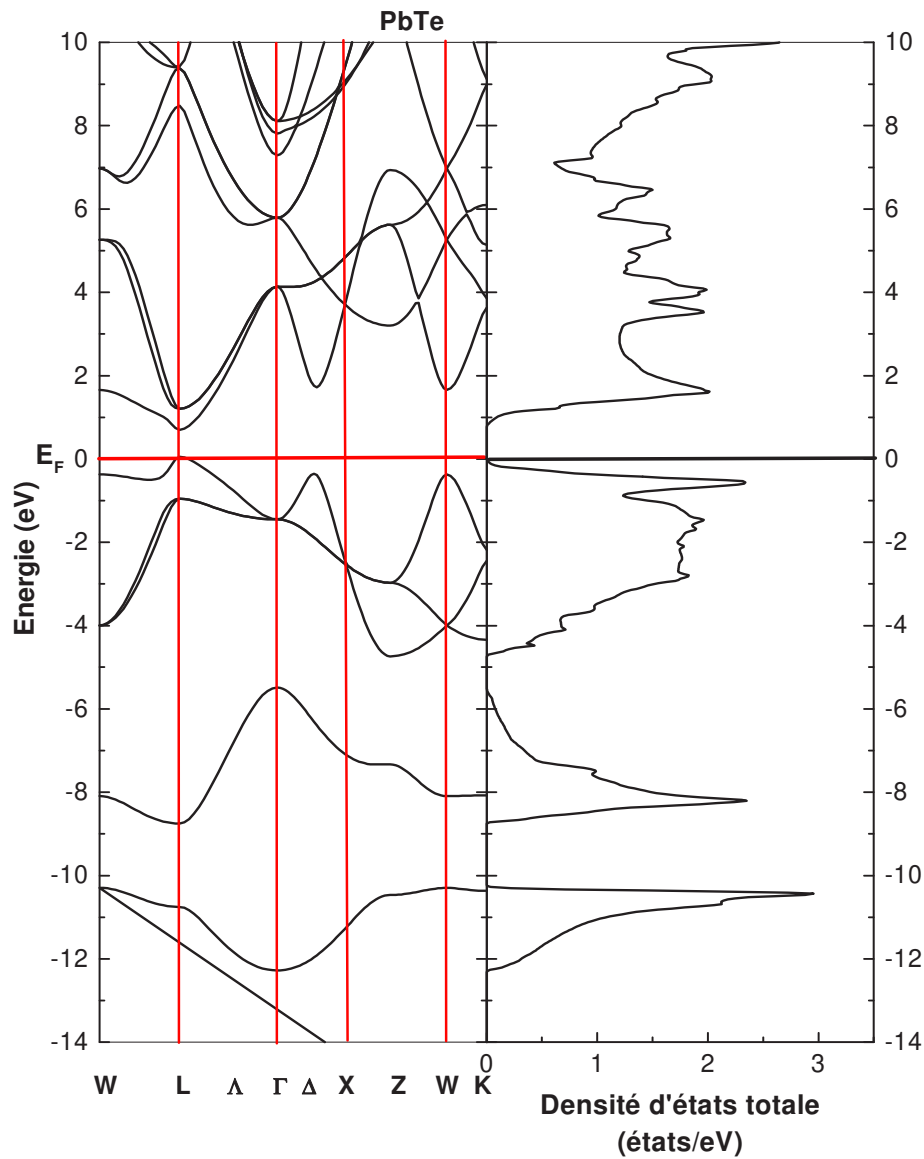
Les structures de bandes CeY (Y = S, Se et Te) montrent que les bandes de valence et les bandes de conduction se recouvrent entre elles au niveau de Fermi, il en résulte ainsi une densité d'états non nulle au niveau de Fermi dans les trois composés CeS, CeSe et CeTe, comme le montre clairement la figure III.4, prouvant que tous les composés binaires CeY sont considérés électroniquement comme des métaux. Donc nos résultats concordent avec les prédictions précédentes [11, 12]



(a)

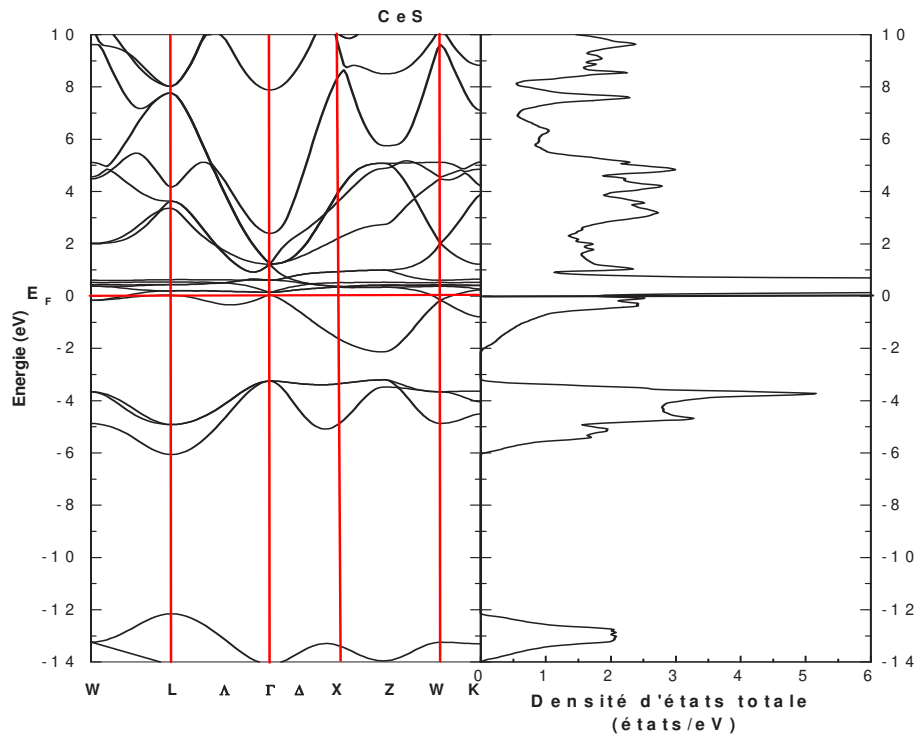


(b)

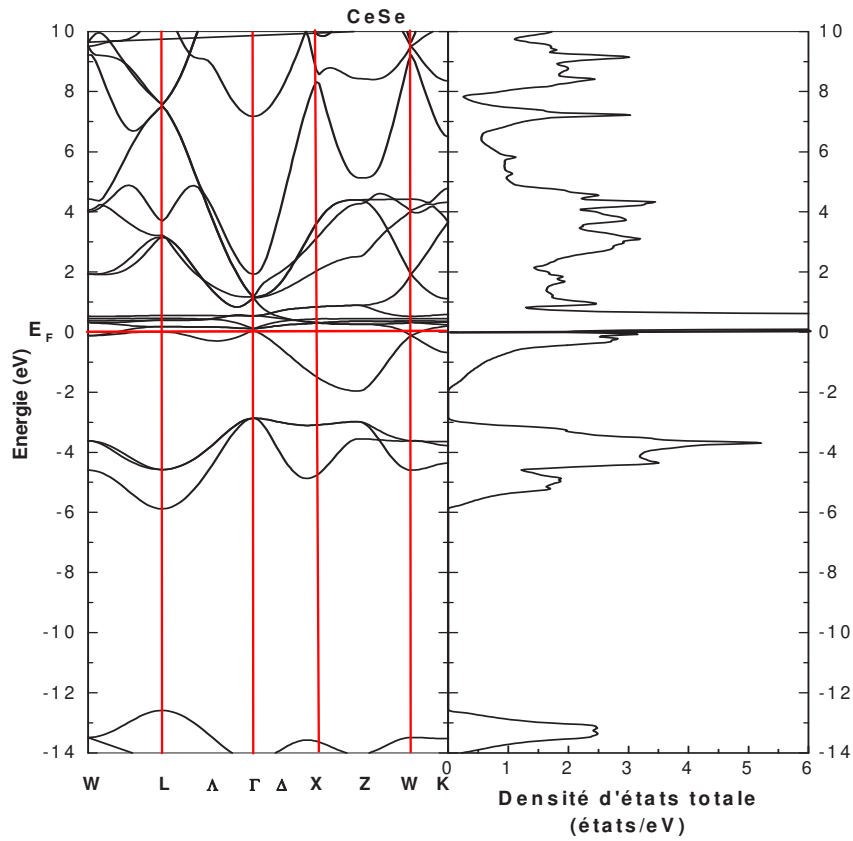


(c)

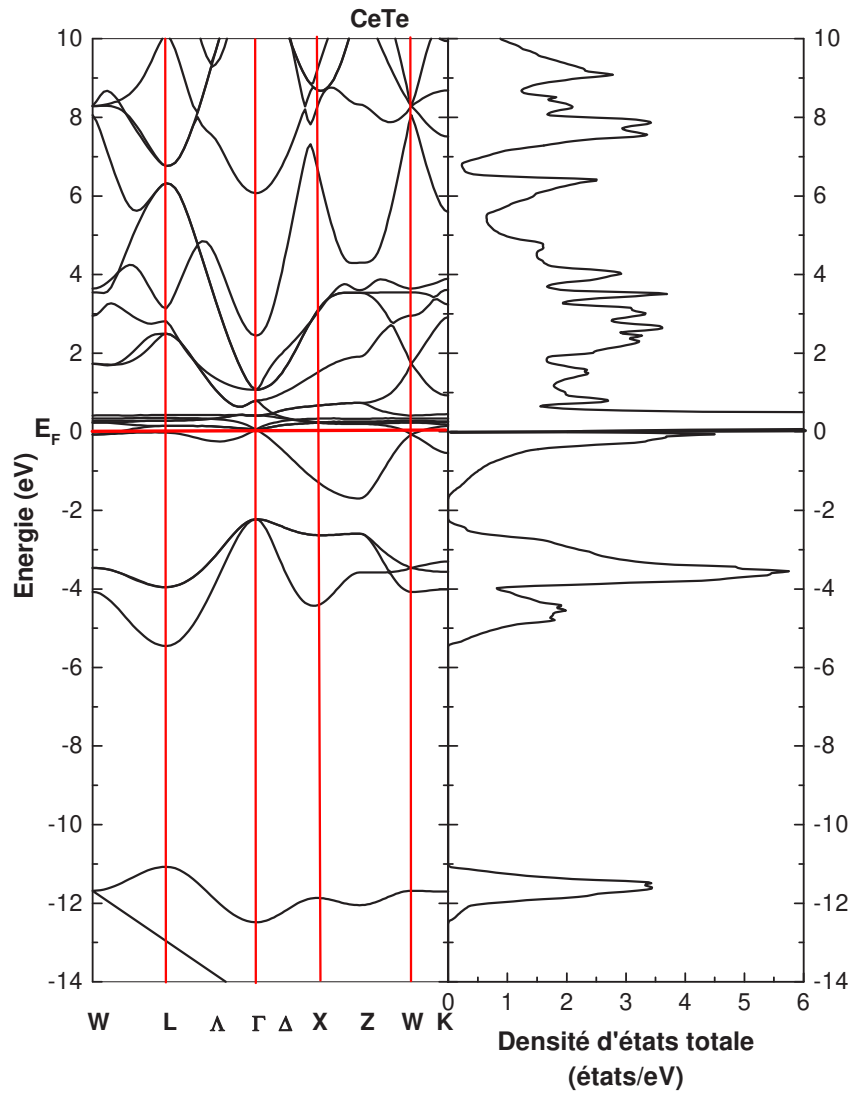
Figure III.3: Structures de bandes et densité d'états des composés binaires (a) PbS, (b) PbSe, et (c) PbTe en utilisant l'approximation PBE-GGA.



(a)



(b)



(c)

Figure III.4: Structures de bandes et densité d'états des composés binaires (a) CeS, (b) CeSe, et (c) CeTe en utilisant l'approximation PBE-GGA.

III.5 Propriétés thermodynamiques

La détermination des propriétés thermodynamiques des matériaux nous permet d'élargir nos connaissances sur leur comportement spécifique lorsqu'ils subissent de fortes contraintes de pression ou de température. Pour calculer les propriétés thermodynamiques de nos matériaux, nous avons employé un programme de calcul appelé GIBBS qui a été élaboré par Blanco et ces collègues [4,16].

III.5.1 Le modèle quasi-harmonique de Debye

Nous avons utilisé le modèle quasi-harmonique de Debye qui est implémenté dans le programme GIBBS.

Dans le modèle de Debye, l'énergie libre de Gibbs $G(V, P, T)$ est écrite sous la forme:

$$G^*(V, T, P) = E(V) + PV + A_{vib}(T, \theta(V)) \quad (\text{III.5})$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale par cellule unitaire, PV correspond à la constante de pression hydrostatique, $\theta(V)$ est la température de Debye, et A_{vib} est l'énergie vibrationnelle donnée dans l'approximation quasi-harmonique en termes de la densité d'états de phonons :

$$A_{vib}(\theta; T) = nk_B T \left[\frac{9\theta}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) D(\theta/T) \right] \quad (\text{III.6})$$

Où n est le nombre d'atomes par unité, $D(\theta/T)$ représente l'intégrale de Debye, et pour un solide isotrope, θ est exprimée par [16] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} [6\pi^2 V^{1/3} n]^{1/3} f(n) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (\text{III.7})$$

Où M est la masse moléculaire, $f(n)$ est donnée par :

$$f(n) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+n}{1-2n} \right)^{2/3} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+n}{1-n} \right)^{2/3} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (\text{III.8})$$

Et B_s est le module de compressibilité adiabatique, approximé par la compressibilité statique :

$$B_s = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad (\text{III.9})$$

Par conséquent, la fonction de Gibbs $G^*(V; P, T)$ peut être minimisée par rapport au volume V .

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (\text{III.10})$$

De cette façon, l'équation d'états thermique $V(P, T) = V_{\text{opt}}(P, T)$, et le potentiel chimique, $\mu(P, T) = G^*(V_{\text{opt}}(P, T); P, T)$ sont donnés par le volume $V_{\text{opt}}(P, T)$ qui minimise G^* .

Finalement, le module de compressibilité isotherme, est défini par la relation d'équilibre thermodynamique.

$$B_T(P, T) = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (\text{III.11})$$

Où V est le volume d'équilibre.

Une fois que l'état d'équilibre pour une pression et température (P, T) données a été obtenu, d'autres propriétés thermiques peuvent être également évaluées en utilisant le volume d'équilibre correspondant dans des expressions thermiques appropriées. Par exemple, La capacité calorifique à volume constant C_V , l'entropie et le coefficient de dilatation thermique α sont donnés par [17] :

$$C_V = 3nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (\text{III.12})$$

$$S = nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (\text{III.13})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{III.14})$$

En utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye, nous avons pu calculer les propriétés thermodynamiques pour différentes températures et pressions pour nos binaires PbY et CeY (Y=S, Se et Te) à partir des données à l'équilibre $E-V$ calculées pour $T = 0$ et $P = 0$. Les propriétés thermiques sont déterminées dans l'intervalle de température allant de 0 à 1000 K, l'effet de pression est étudié dans l'intervalle 0-40 GPa.

III.5.2 Le volume V de la maille élémentaire et le module de compressibilité sous l'effet de température

L'effet de la température sur le volume V et du module de compression B , est présenté sur les Figures III.5 et III.6, respectivement. Nous avons tracé la variation de V et de B en fonction de la température à $P=0$ GPa pour des valeurs de température variant de 0 à 1000K.

Nous remarquons que pour les six composées binaires PbS, PbSe, PbTe, CeS, CeSe et CeTe à $P=0$ GPa le volume V est presque constant de 0 à 100K. Au dessus de cette température, le volume augmente linéairement avec la température mais les taux d'augmentation sont très modérés.

A partir de la figure III.6, nous pouvons constater que le module de compression décroît graduellement lorsque nous faisons varier la température, sauf pour les deux binaires PbS et PbSe où le module B décroît jusqu'à $T= 600\text{K}$ pour PbS et $T=400\text{K}$ pour PbSe puis, il augmente. Alors nous pouvons dire que le PbS et le PbSe sont plus rigides à des températures plus élevées.

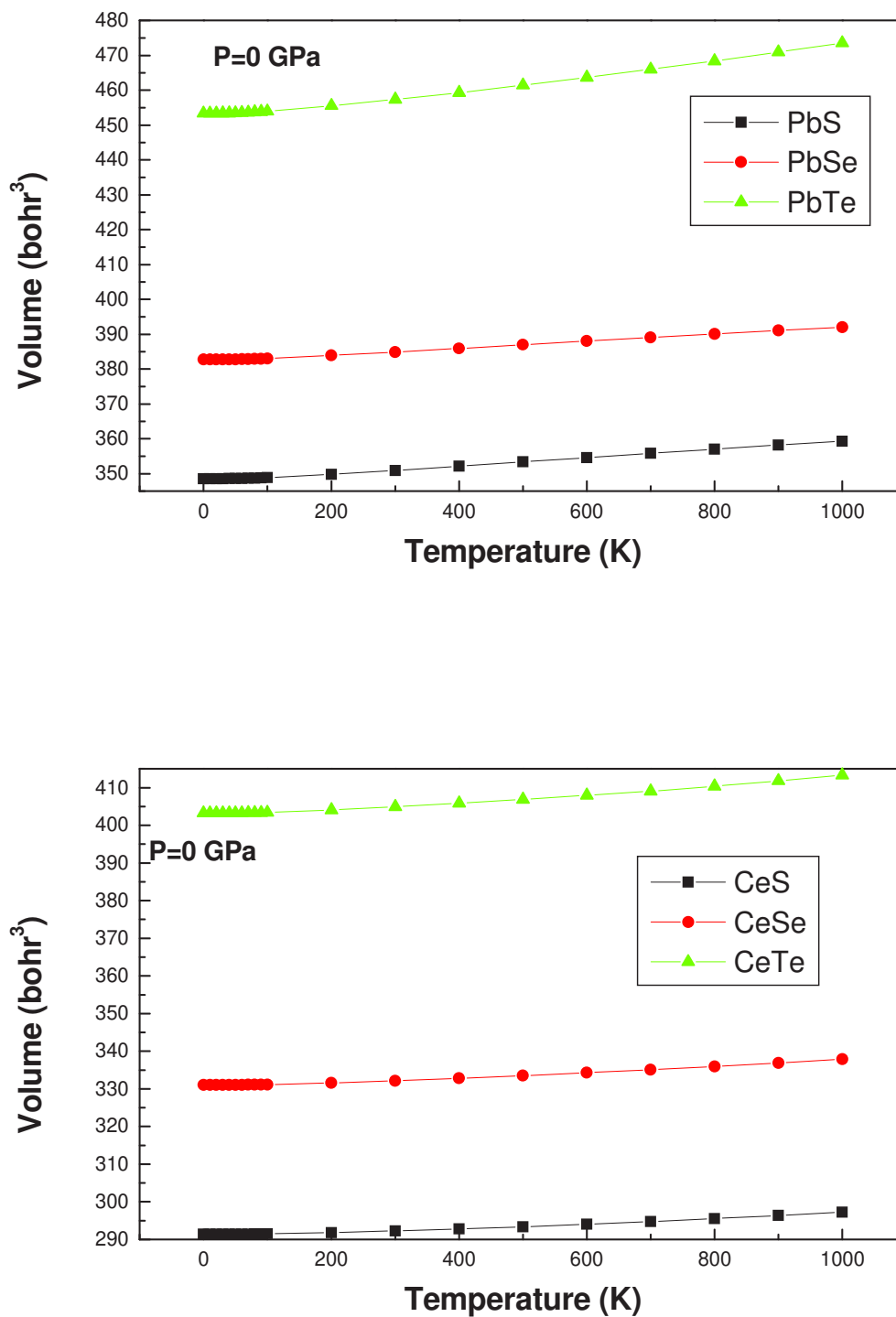


Figure III.5: Variation du volume de la cellule élémentaire en fonction de la température à $P=0$ GPa pour PbS , $PbSe$, $PbTe$ et CeS , $CeSe$, $CeTe$.

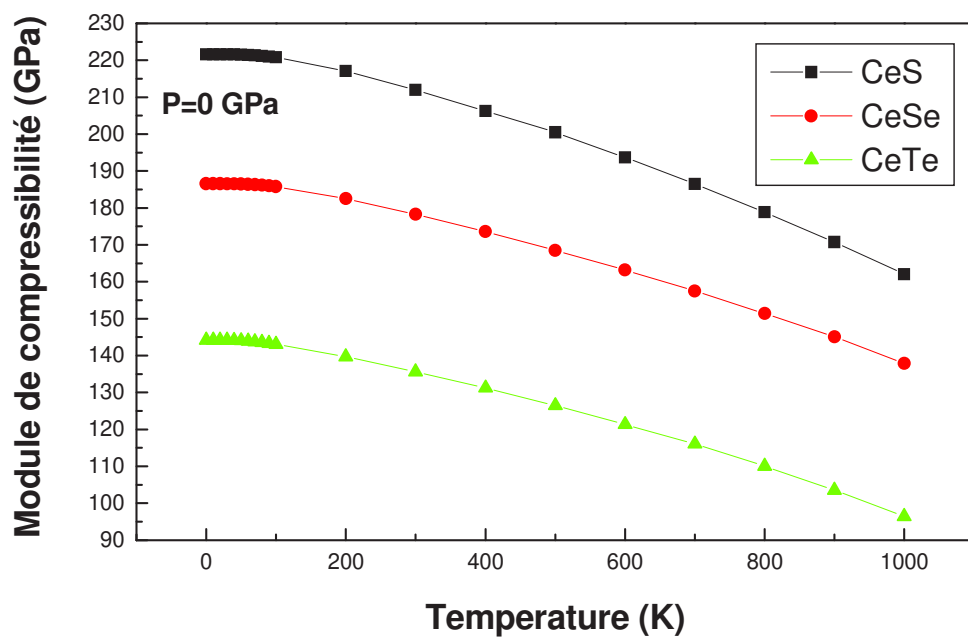
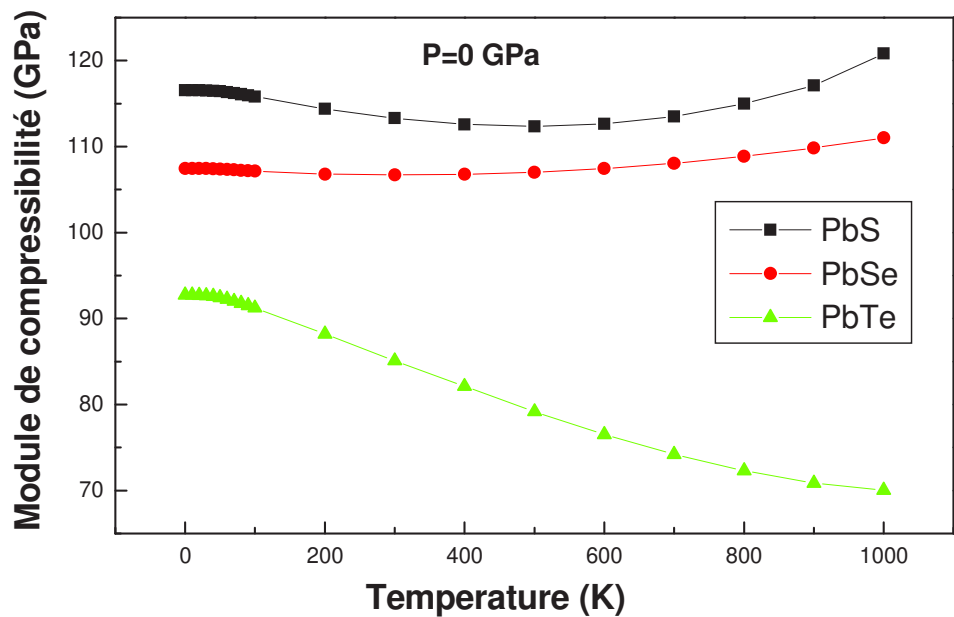


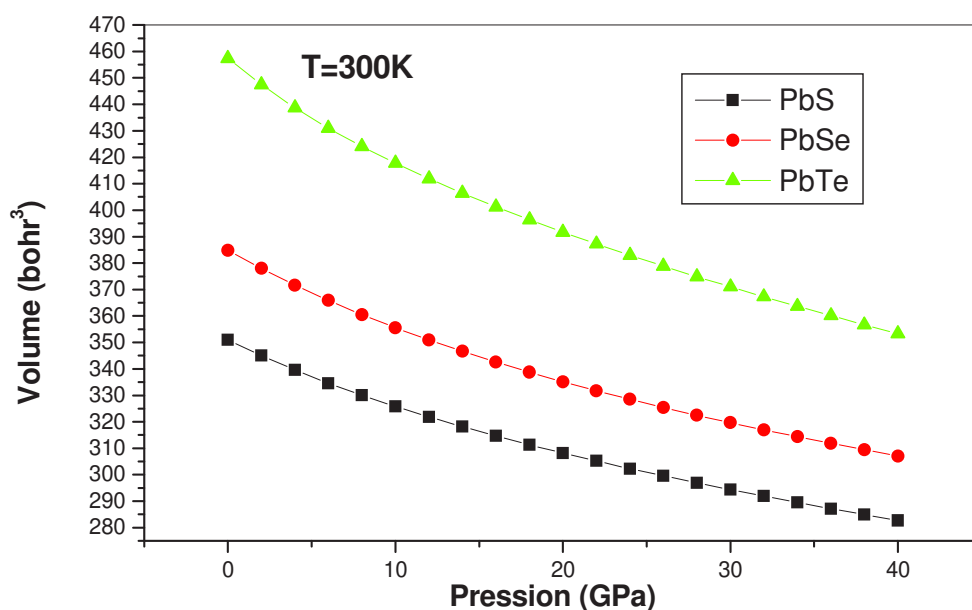
Figure III.6: Variation du module de compressibilité en fonction de la température à $P=0$ GPa pour PbS, PbSe, PbTe et CeS, CeSe, CeTe.

III.5.3 Le volume V de la maille élémentaire et le module de compressibilité sous l'effet de pression

La variation relative du volume et du module de compression en fonction de la pression pour nos six binaires à des valeurs de pression qui varie entre 0 à 40 GPa à pas de 2 GPa est montrée sur les figures III.7 et III.8.

Nous pouvons noter à partir de ces courbes, que le volume diminue tandis que le module de compressibilité augmente avec l'augmentation de la pression pour les six composés.

Nous pouvons conclure que la valeur du module de compressibilité diminue avec l'augmentation de la température, et augmente avec l'augmentation de la pression. Cela signifie que l'augmentation de la température sur le matériau provoque une réduction de sa rigidité et l'augmentation de la pression le rend plus rigide.



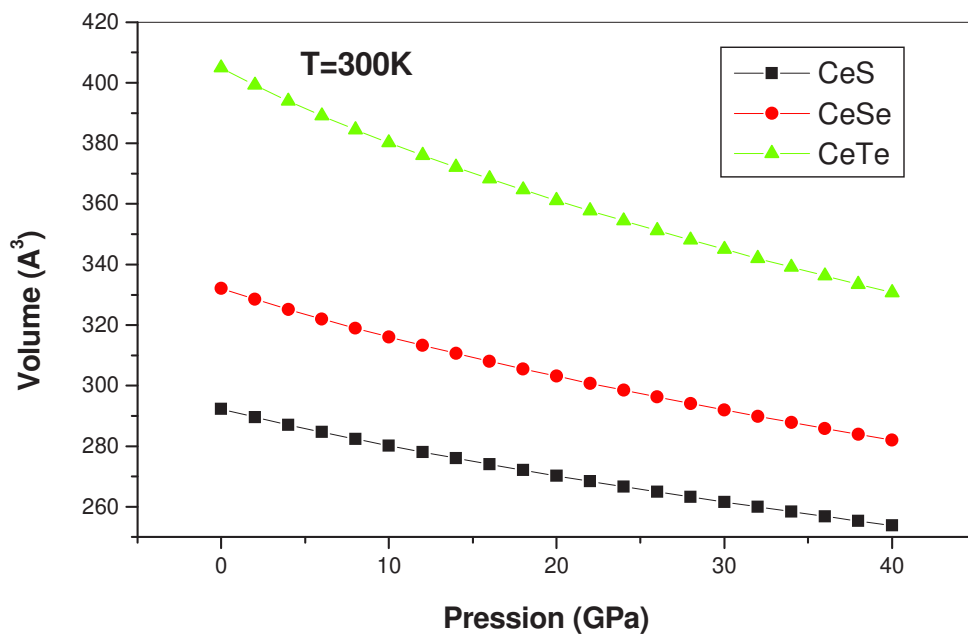
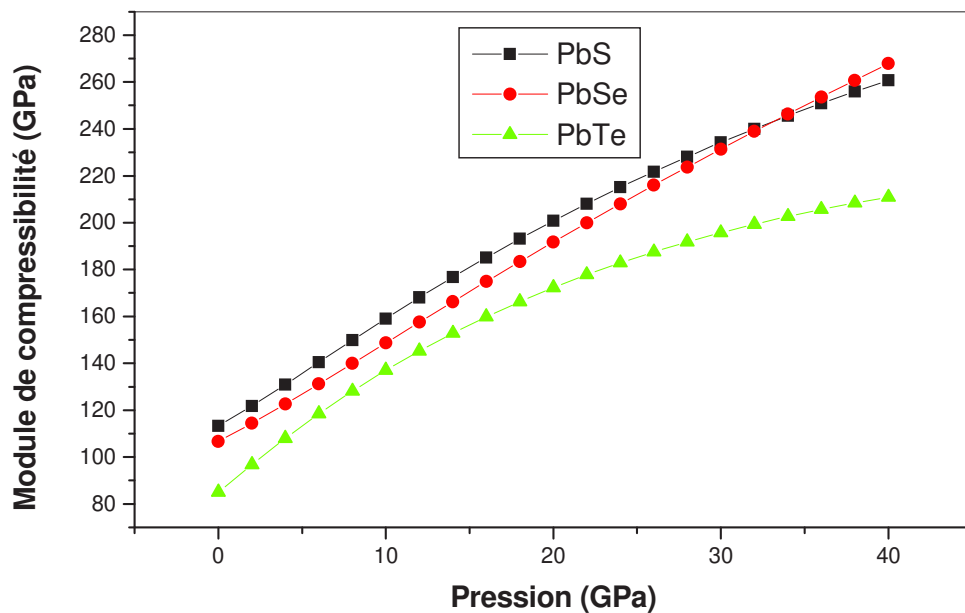


Figure III.7: Variation du Volume de la cellule élémentaire en fonction de la pression à $T=300K$ pour PbS , $PbSe$, $PbTe$ et CeS , $CeSe$, $CeTe$.



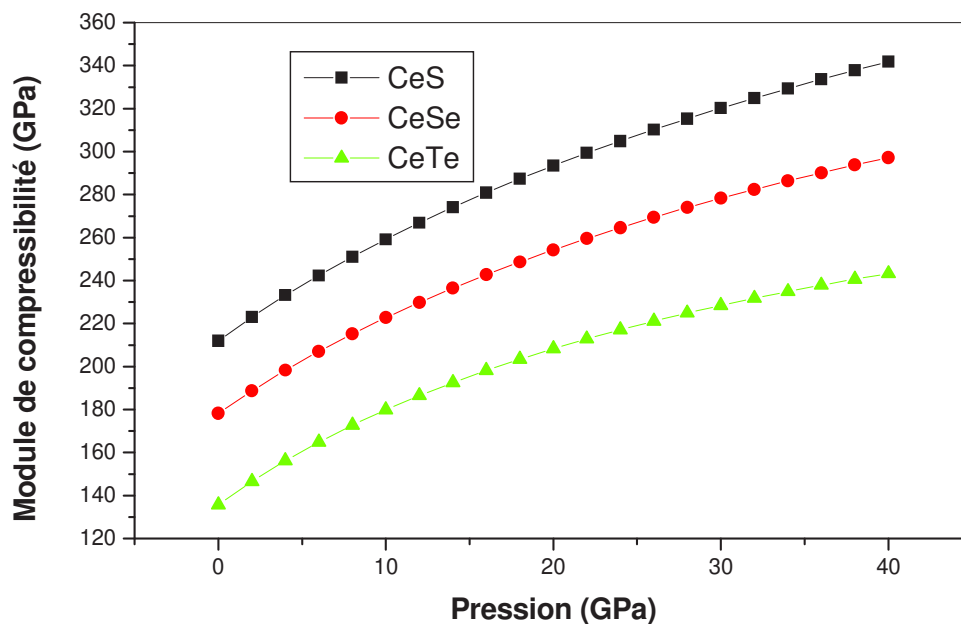


Figure III.8: Variation du module de compressibilité en fonction de la pression à $T=300K$ pour PbS, PbSe, PbTe et CeS, CeSe, CeTe.

III.5.4 Capacité calorifique

La capacité calorifique traduit l'aptitude du matériau à absorber une quantité de chaleur et à élever de sa température de ΔT . La connaissance de ce paramètre est obligatoire pour beaucoup d'applications, elle est l'une des propriétés thermiques les plus importantes. Cette grandeur peut être mesurée par l'échauffement du matériau à pression constante, mesure de C_p , et l'échauffement à volume constant, mesure de C_v .

La variation de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température à $P=0$ GPa est schématisée sur la figure III.9 pour les composés PbX et CeX ($X= S, Se$ et Te).

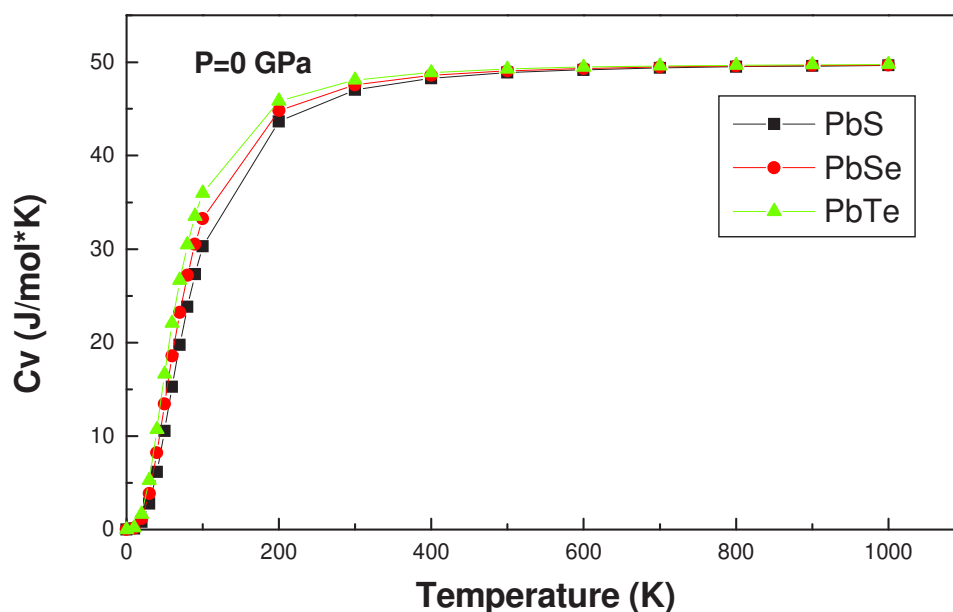
Nous observons qu'à basse température et suivant la théorie de Debye, la chaleur spécifique C_v est proportionnelle à T^3 [18] elle augmente rapidement avec la température jusqu'à 500 K où elle devient presque constante. À des températures élevées, elle tend vers la limite de Dulong-Petit [19] ($C_v \approx 3R$); ce comportement est commun à tous les solides à haute température.

Donc, lorsque la température augmente C_v augmente considérablement aux basses températures, puis l'augmentation devient lente aux températures élevées jusqu'à atteindre la limite de Dulong-Petit comme prévu par la théorie.

Les valeurs de C_v obtenues à $T = 300$ K et $P = 0$ GPa pour PbS, PbSe, PbTe, CeS, CeSe et CeTe sont **47.01509**, **47.56166**, **48.07660**, **42.79448**, **44.00289** et **46.42396 J/mol*K** respectivement.

Nous montrons la variation de la capacité calorifique C_p en fonction de la température à $P=0$ GPa pour PbX et CeX ($X= S, Se$ et Te) sur la figure III.10. A basse température, C_p varie de la même manière que C_v et augmente plus rapidement avec l'augmentation de la température, tandis que à haute température, le comportement de C_p sous température diffère de celui de C_v ; C_p augmente graduellement avec la température contrairement à C_v qui converge vers une valeur constante.

A une température $T= 300$ K et à pression nulle, les valeurs obtenues de C_p sont égales à 48.22622, 48.34928, 49.88600, 43.31911, 44.55326, 47.13241 J/mol*K pour PbS, PbSe, PbTe, CeS, CeSe et CeTe, respectivement.



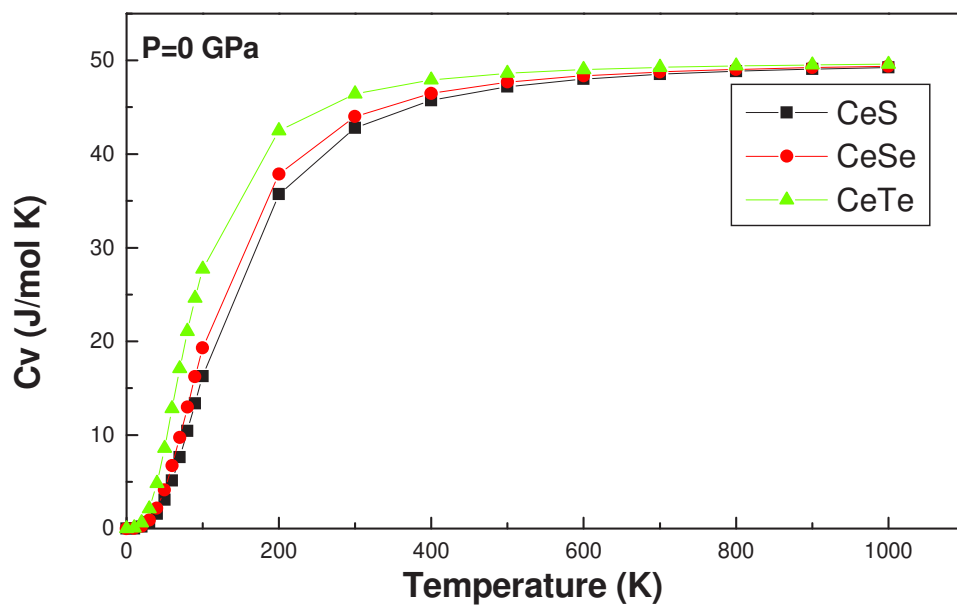
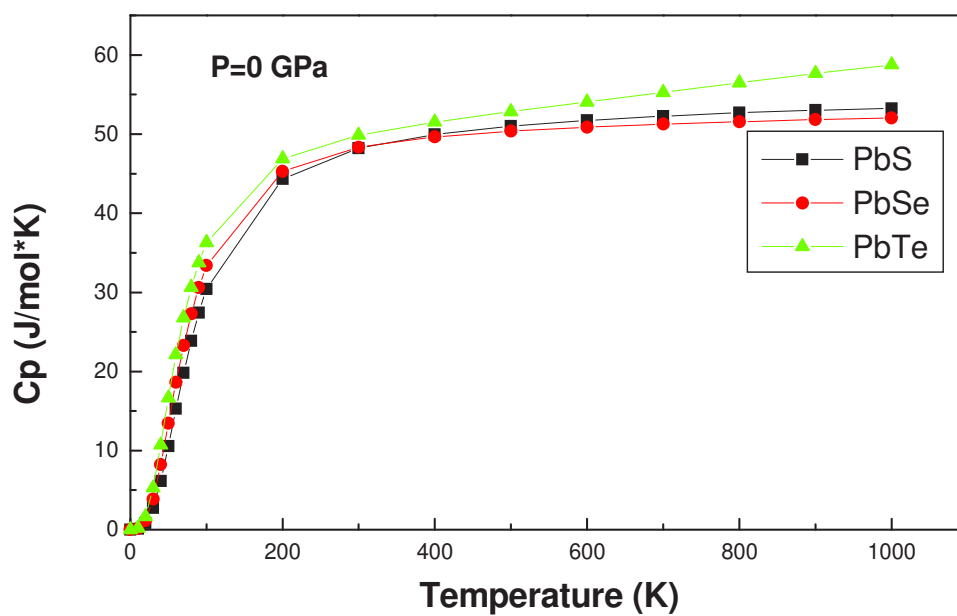


Figure III.9: Variation de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température à $P=0$ GPa pour PbS , $PbSe$, $PbTe$ et CeS , $CeSe$, $CeTe$.



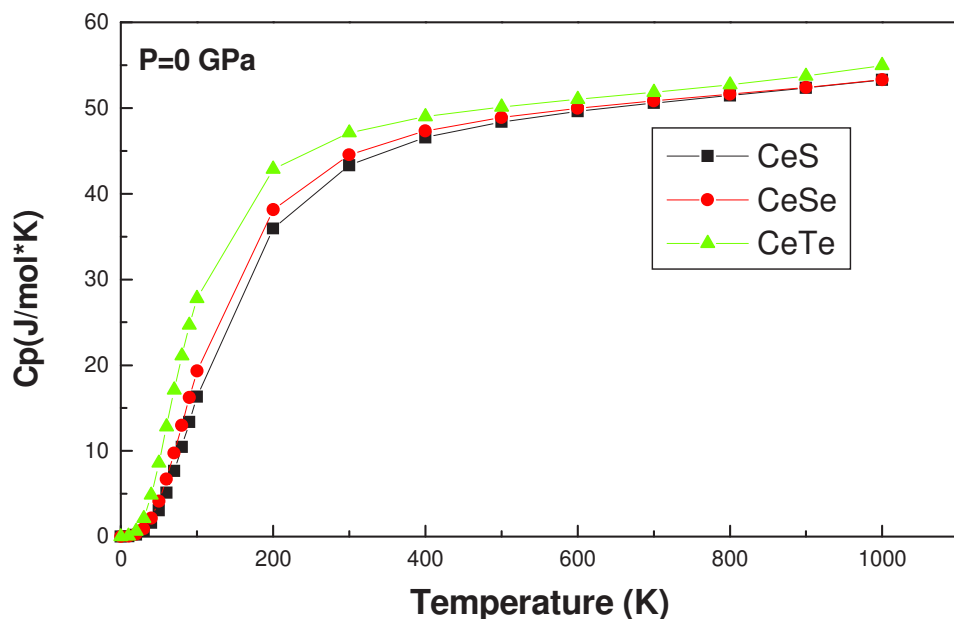


Figure III.10: Variation de la capacité calorifique à pression constante C_p en fonction de la température à $P=0$ GPa pour PbS , $PbSe$, $PbTe$ et CeS , $CeSe$, $CeTe$.

III.5.5 Coefficient de dilatation thermique α

La dilatation thermique est l'expansion du volume d'un corps provoquée par son réchauffement. Le coefficient de dilatation thermique linéaire α est lié à la force des liaisons atomiques. La liaison atomique forte a comme conséquence une plus petite dilatation thermique et des points de fusion élevée. La variation du coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température à $P=0$ GPa pour PbX et CeX ($X= S, Se$ et Te), est représentée sur la figure III.11. On observe que le coefficient de dilatation thermique α augmente brusquement pour les faibles températures (jusqu' à 100 K). À partir de $T>200$ K, la dilatation thermique augmente graduellement avec la croissance de la température et devient presque linéaire, ce qui signifie que la dépendance en température pour α est faible à haute température. On remarque aussi pour les deux composés PbS et $PbSe$ à $T >500$ K que l'expansion atteint une valeur de saturation.

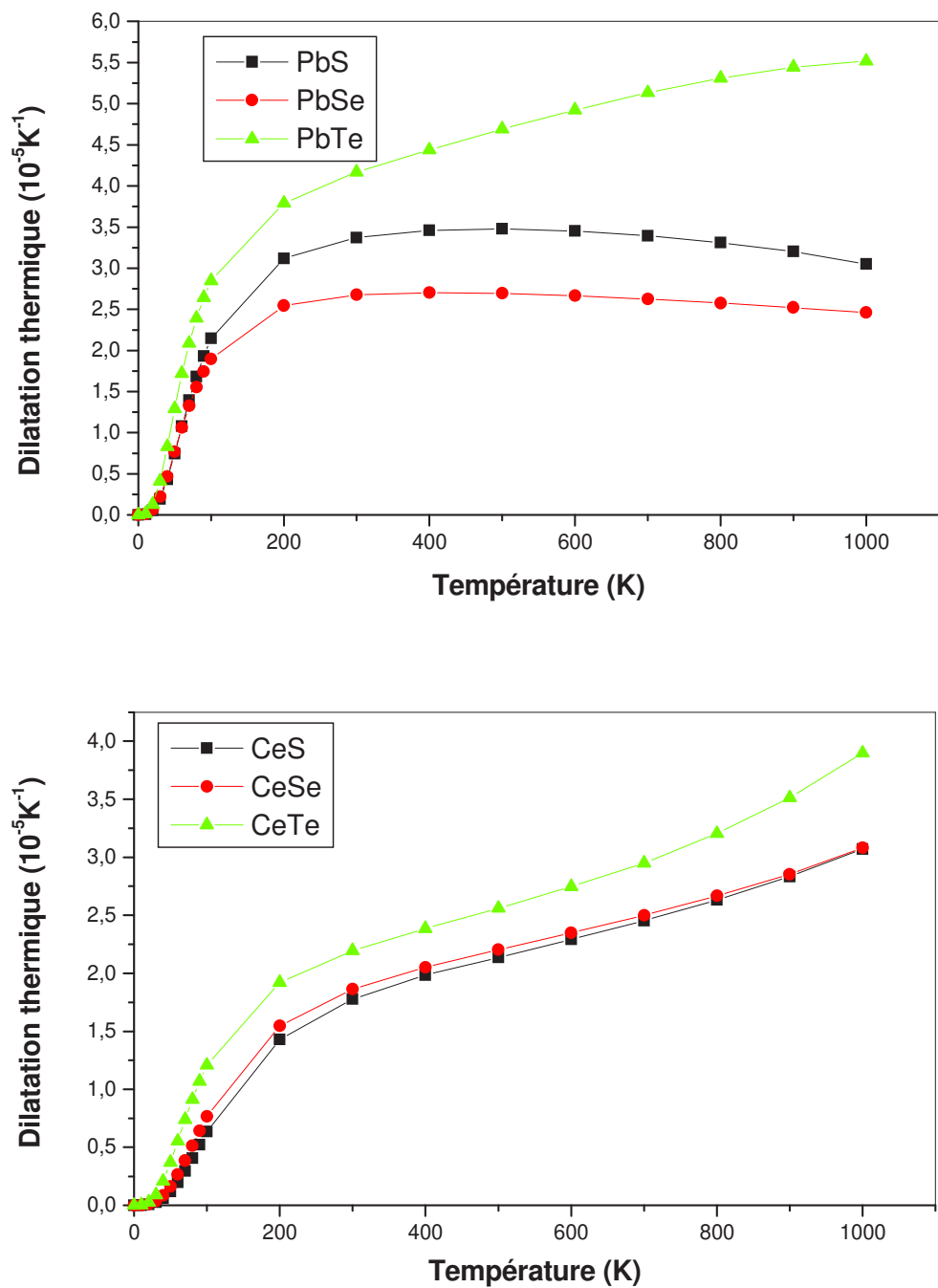
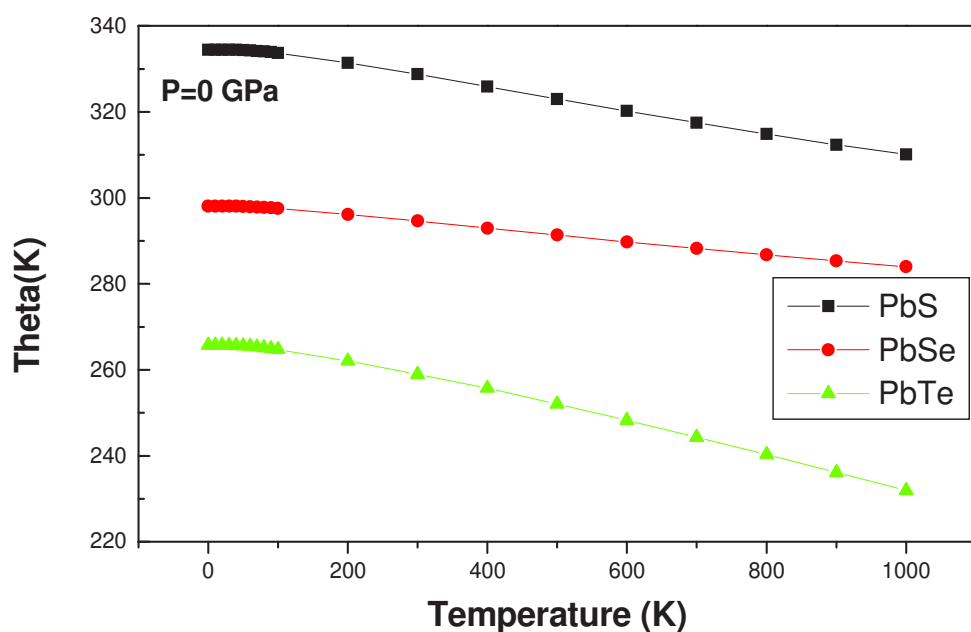


Figure III.11 : Variation du coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température à $P=0$ GPa pour PbS , $PbSe$, $PbTe$ et CeS , $CeSe$, $CeTe$.

III.5.6 Température de Debye

La température de Debye est une température caractéristique du comportement de la capacité thermique et de la dureté des solides. La figure III.12 montre l'évolution de la température de Debye θ_D en fonction de la température à $P=0$ GPa pour les six composés binaires. On peut voir clairement que la température de Debye est presque constante entre 0 et 100 K et elle décroît linéairement avec la température quand T dépasse 150 K. Les valeurs calculées de la température de Debye à $T=300$ K et $P=0$ GPa pour **PbS**, **PbSe**, **PbTe**, **CeS**, **CeSe** et **CeTe** sont **328.78**, **294.63**, **258.98**, **534.15**, **481.77**, **362.66** K, respectivement. Il est bien connu qu'un matériau dur présente une température de Debye élevée, alors on peut constater que les Chalcogénures de cérium sont plus durs que les Chalcogénures de plomb.



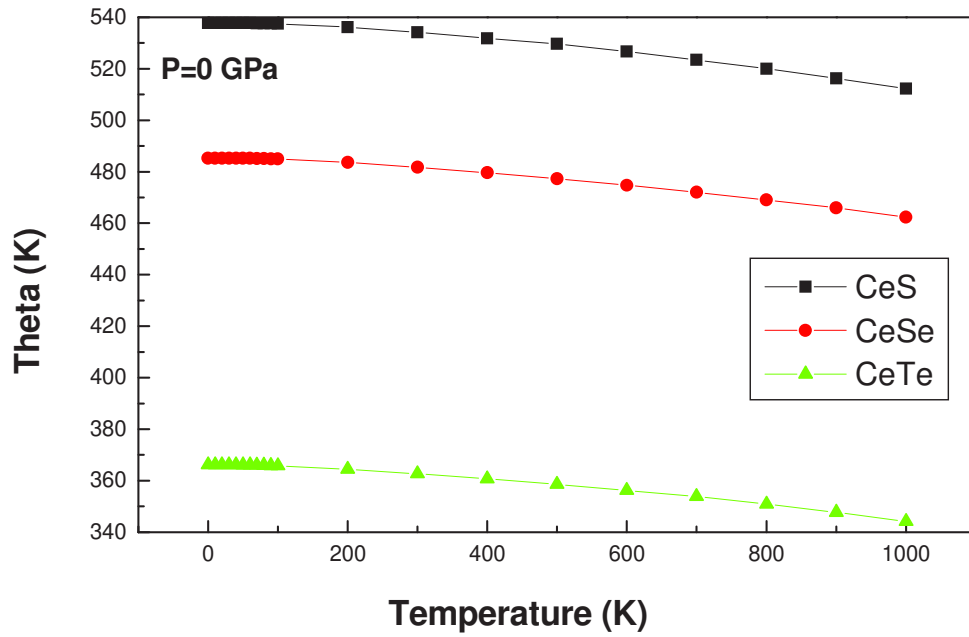


Figure III.12 : Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température à $P=0$ GPa pour PbS, PbSe, PbTe et CeS, CeSe, CeTe.

Référence

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.K. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59 (1990) 339.
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [3] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [4] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 57.
- [5] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.
- [6] S. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B 55 (1997) 13 605.
- [7] O. Madelung, M.Schulz, H. Weiss (Eds.), Numerical Data Functional Relationships in Science and Technology Landolt- Bornstei, New series, Vol. 17, Springer, Belin, 1983.
- [8] M. Lach-hab, A. Dimitrios Papaconstantopoulos, M.J.Mehl, J. Phys. Chem. Solids 63 (2002) 833.
- [9] Z. Nabi, B. Abbar, S. Méc , abih, A. Khalfi, N. Amrane, Comp. Mater. Sci. 18 (2000)127
- [10] E.A. Albanesi, C.M.I. Okoye, C.O. Rodriguez, E.L. Peltzer y Blanca, A.D. Petukhov, Phys. Rev. B 61 (2000) 16589.
- [11] A. Savane, W. Temmerman, Z. Szotek, Phys. Rev. B 59 (1999) 7888.
- [12] V. Srivastava, A.K. Bandyopadhyay, P.K. Jha, S.P. Sanyal, J. Phys. Chem. Solids 64 (2003) 907.
- [13] J.M. Leger, Physica B 190 (1993) 84.
- [14] J.M. Leger, R. Epain, J. Lories, D. Ravot, J. Rossat-Mignod, Phys. Rev. B 28 (1983) 7125.
- [15] M.L. Cohen, J.R. Chelikowsky, Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors, Springer Series in Solids States Sciences, vol. 75, second ed, Springer, Verlag, Berlin, 1989.
- [16] Blanco, M. A., Martín Pendás, A., Francisco, E., Recio, J. M., and Franco, R.J. Molec. Struct.Theochem.368 (1996) 245.
- [17] R. Hill, Proc. Phys. Soc. Lond. A 65 (1952) 349.
- [18] Debye, P. Ann. Phys., 39, (1912) 789.
- [19] Petit, A. T., Dulong, P. L. Ann. Chim.Phys. 10, (1819) 395.

Chapitre IV

Etude des alliages ternaires $\text{Pb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Y}$ (Y= S, Se et Te)

IV.1 Introduction

Un alliage ternaire $A_xB_{1-x}C$ est composé des molécules AC avec une fraction molaire x et des molécules BC avec une fraction $(1-x)$. Ainsi, la propriété physique $F(x)$ peut être représentée comme une simple interpolation analytique des propriétés de ses composés binaires AC et BC [1].

La valeur moyenne de la propriété physique F étant :

$$F(x) = xF_{AC} + (1 - x)F_{BC} \quad (IV.1)$$

Avec :

$$F(x) = F(x) + C_x(1 - x) \quad (IV.2)$$

Où :

F : étant une propriété physique quelconque.

x : une fraction moléculaire (paramètre stœchiométrique).

C : est le paramètre de courbure (bowing).

Certaines de ces propriétés physiques suivent la loi de Végard comme le paramètre du réseau « a » qui est une moyenne pondérée linéairement, en fonction de la composition sur les constantes du réseau des composés binaires (AC et BC) qui forment l'alliage.

$$a(x) = xa_{AC} + (1 - x)a_{BC} \quad (IV.3)$$

Où :

$a(x)$: La constante du réseau de l'alliage.

a_{AC}, a_{BC} : les constantes du réseau des composés binaires AC et BC respectivement.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux alliages ternaires $Pb_{1-x}Ce_xS$, $Pb_{1-x}Ce_xSe$ et $Pb_{1-x}Ce_xTe$ qui n'ont pas été étudié auparavant. Notre étude portera sur la recherche des propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques des alliages ternaires $Pb_{1-x}Ce_xS$, $Pb_{1-x}Ce_xSe$ et $Pb_{1-x}Ce_xTe$. Toutes les propriétés physiques sont en effet corrélées

de manière directe aux propriétés électroniques, et ces dernières sont liées étroitement aux propriétés structurales.

IV.2 Détails des calculs

L'étude des alliages ternaires a été réalisée en utilisant des paramètres de calcul identiques à ceux des composés binaires ($RMTKmax$, $lmax$, RMT ,...). Pour le traitement du potentiel d'échange et corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les calculs ont été effectués en prenant des supercellules de huit atomes répétées périodiquement. Ces alliages ont été étudiés dans la structure NaCl. Dans ce cas, les positions atomiques des alliages $Pb_{1-x}Ce_xY$ ($Y = S, Se, Te$) pour les concentrations x égales à 0.25, 0.5 et 0.75 sont données dans le Tableau IV.1

x	Atom	Position atomique
0.25	Y	(0, 0, 0); (0, 1/2, 1/2); (1/2, 0, 1/2); (1/2, 1/2, 0)
	Pb	(1/2, 0, 0); (0, 1/2, 0); (0, 0, 1/2)
	Ce	(1/2, 1/2, 1/2)
0.50	Y	(0, 0, 0); (0, 1/2, 1/2); (1/2, 0, 1/2); (1/2, 1/2, 0)
	Pb	(1/2, 0, 0); (0, 1/2, 0)
	Ce	(1/2, 1/2, 1/2); (0, 0, 1/2)
0.75	Y	(0, 0, 0); (0, 1/2, 1/2); (1/2, 0, 1/2); (1/2, 1/2, 0)
	Pb	(1/2, 1/2, 1/2)
	Ce	(1/2, 0, 0); (0, 1/2, 0); (0, 0, 1/2)

Tableau IV.1: Positions atomiques pour les alliages ternaires $Pb_{1-x}Ce_xY$ ($Y = S, Se, Te$).

IV.3 Propriétés structurales

Pour étudier les propriétés structurales des alliages ternaires $Pb_{1-x}Ce_xS$, $Pb_{1-x}Ce_xSe$ et $Pb_{1-x}Ce_xTe$, un calcul auto-cohérent (self-consistent) de l'énergie totale a été effectué pour différents volumes autour de l'équilibre à des concentrations x allant de 0 à 1. Nous avons tracé la variation de paramètre de maille en fonction de l'énergie des alliages à différentes concentrations ; comme les allures des courbes se ressemblent, nous avons seulement présenté les courbes $E - a$ de l'alliage $Pb_{1-x}Ce_xSe$ comme prototype sur la figure (IV.1). Les valeurs obtenues pour le paramètre du réseau à l'équilibre a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et la première dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression (B') sont

illustrées dans le tableau IV.2, nos résultats restent prédictifs vu l'absence de travaux expérimentaux et théoriques sur ces alliages.

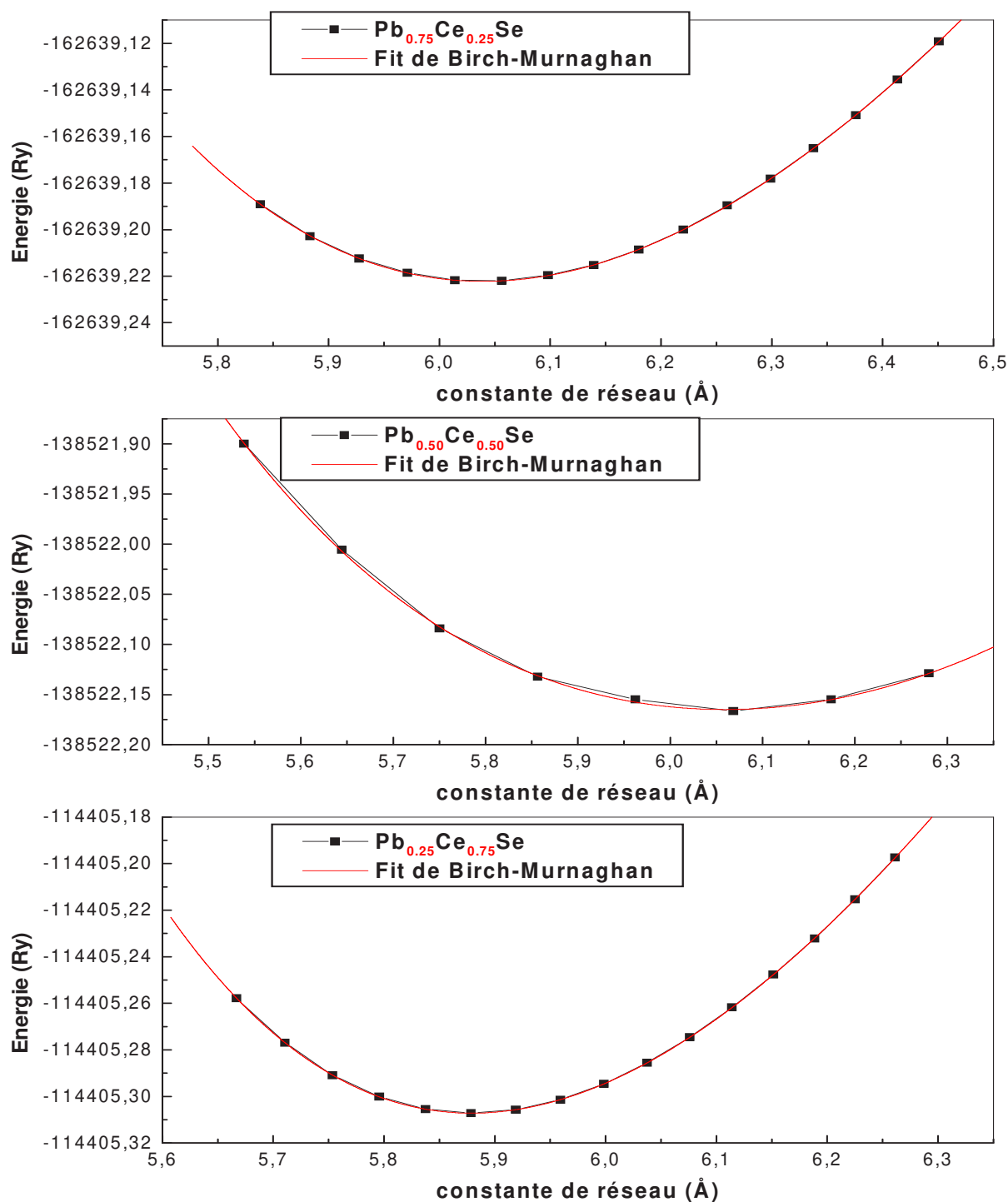


Figure IV.1 : Variation du paramètre de maille en fonction de l'énergie de l'alliage ternaire $Pb_{1-x}Ce_xSe$ pour $x = 0.25, 0.50$ et 0.75 dans la phase NaCl.

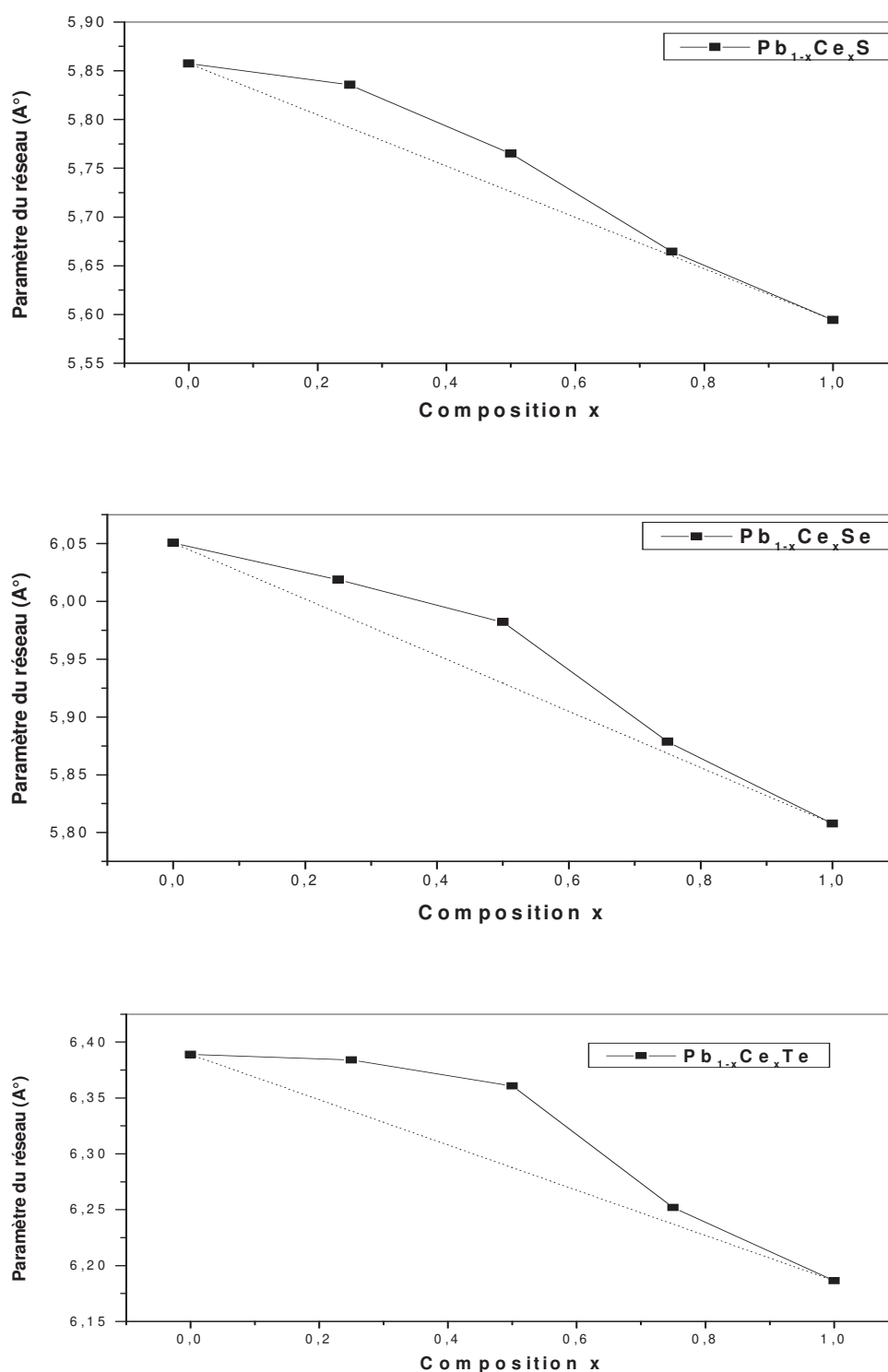


Figure IV.2 : Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration pour $Pb_{1-x}Ce_xS$, $Pb_{1-x}Ce_xSe$ et $Pb_{1-x}Ce_xTe$ (ligne continue), comparée avec celle obtenue par la loi de Végard (ligne pointillée).

	x	Paramètre du réseau a (Å)	Module de compressibilité B (GPa)	B'
		Nos Calculs	Nos Calculs	Nos Calculs
$Pb_{0.75}Ce_{0.25}S$	0.25	5.8356	66.3915	4.0948
$Pb_{0.50}Ce_{0.50}S$	0.50	5.7651	81.6961	4.0511
$Pb_{0.25}Ce_{0.75}S$	0.75	5.6645	91.3218	4.6984
$Pb_{0.75}Ce_{0.25}Se$	0.25	6.0387	59.5731	4.2194
$Pb_{0.50}Ce_{0.50}Se$	0.50	6.0421	62.1603	3.6377
$Pb_{0.25}Ce_{0.75}Se$	0.75	5.8786	78.2954	5.0118
$Pb_{0.75}Ce_{0.25}Te$	0.25	6.3839	48.7395	4.3919
$Pb_{0.50}Ce_{0.50}Te$	0.50	6.3607	55.0561	4.5003
$Pb_{0.25}Ce_{0.75}Te$	0.75	6.2519	61.5631	4.5255

Tableau IV.2

Présentation du paramètre de réseau à l'équilibre (a_0), le module de compressibilité (B) et sa première dérivée par rapport à la pression (B') des alliages $Pb_{1-x}Ce_xS$, $Pb_{1-x}Ce_xSe$ et $Pb_{1-x}Ce_xTe$.

La figure (IV.2) montre la variation des paramètres cristallins à l'équilibre des trois alliages $Pb_{1-x}Ce_xS$, $Pb_{1-x}Ce_xSe$ et $Pb_{1-x}Ce_xTe$ en fonction de la concentration x en allant de PbS , $PbSe$, $PbTe$ ($x=0$) vers CeS , $CeSe$, $CeTe$ ($x=1$). Ces courbes sont comparées avec celles obtenues par la loi de Végard [3] qui stipule une variation linéaire des paramètres du réseau avec la concentration x pour un alliage $AB_{1-x}C_x$, cette loi n'est qu'une loi approchée et l'on peut en observer soit des déviations positives soit des déviations négatives par rapport à la linéarité. Ces déviations par rapport à la linéarité sont attribuées aux différences entre les paramètres cristallins des composés binaires constituant ces alliages. Nous constatons une déviation par rapport à la loi de Végard avec des paramètres de "bowing" (écart à la linéarité) égales à -0.14457, -0.1656 et -0.23589 Å pour les alliages ternaires $Pb_{1-x}Ce_xS$, $Pb_{1-x}Ce_xSe$ et $Pb_{1-x}Ce_xTe$ respectivement. Ces paramètres ont été déterminés par un ajustement des valeurs calculées avec une fonction polynomial du deuxième degré. Plus la différence est grande, plus la déviation est importante.

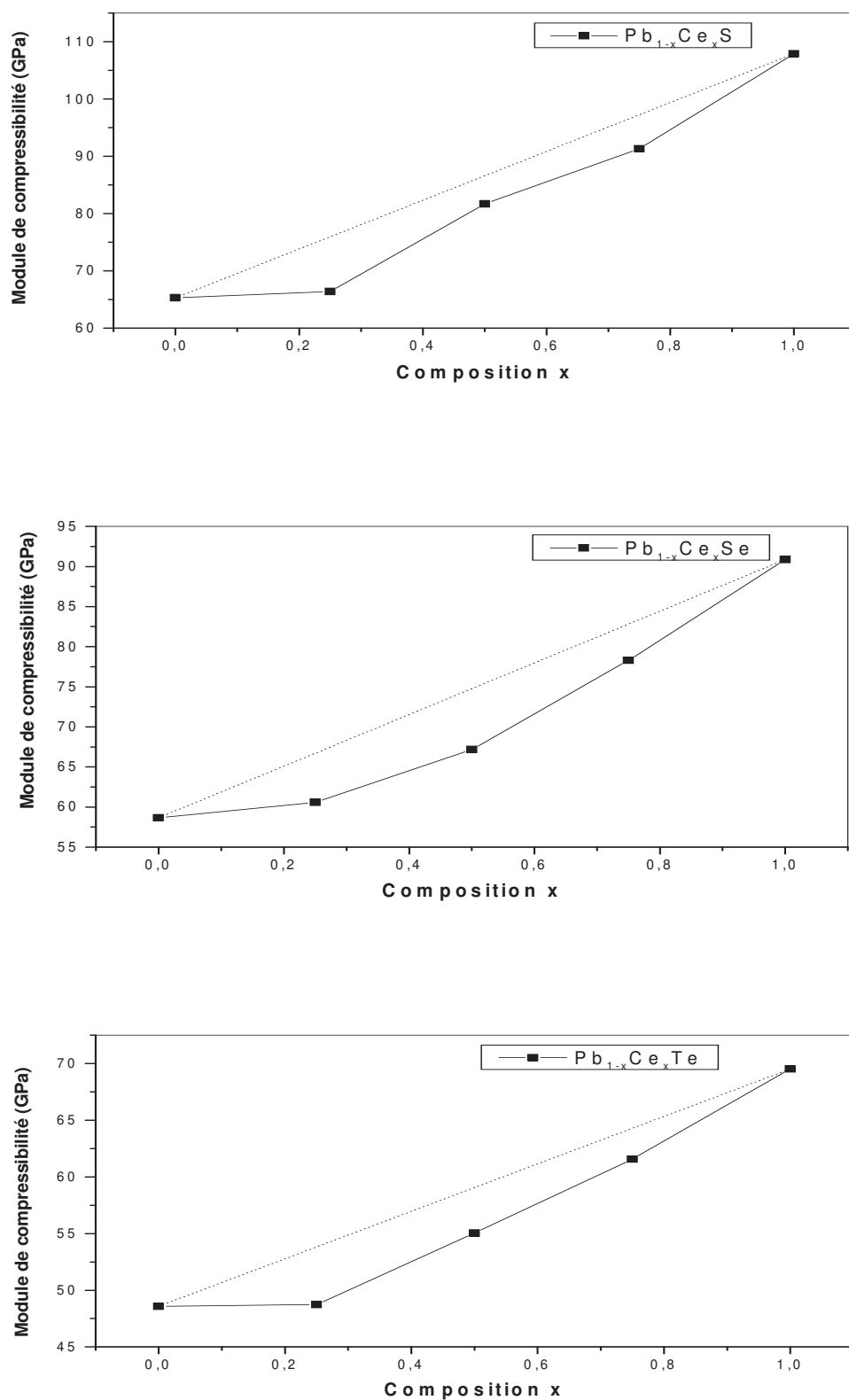


Figure IV.3 : Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration pour $Pb_{1-x}Ce_xS$, $Pb_{1-x}Ce_xSe$ et $Pb_{1-x}Ce_xTe$ (ligne continue), comparée avec celle obtenue par la loi de la dépendance linéaire de la concentration (ligne pointillée).

La figure (IV.3) montre la variation du module de compressibilité en fonction de la composition x . Cette variation est comparée à celle obtenue en utilisant la loi de dépendance linéaire de la concentration LCD (Linear Concentration Dependence).

Un grand écart a été observé entre ces deux courbes pour nos alliages $Pb_{1-x}Ce_xS$, $Pb_{1-x}Ce_xSe$ et $Pb_{1-x}Ce_xTe$ avec une valeur du paramètre de désordre égale à 28.913, 29.553 et 18.061 GPa respectivement. L'origine physique de l'écart est due à la grande différence entre les valeurs du module de compressibilité des composés binaires PbS (65.29GPa), PbSe (58.65GPa), PbTe (48.58GPa), CeS(107.90GPa), CeSe (90.87GPa) et CeTe (69.51GPa).

IV.3 Propriétés électroniques

IV.3.1 structure de bande et densité d'état totale :

Nous avons calculé la structure de bandes des composés $Pb_{1-x}Ce_xS$, $Pb_{1-x}Ce_xSe$ et $Pb_{1-x}Ce_xTe$ pour les concentrations $x=0.25$, $x=0.5$ et $x=0.75$ le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin à l'aide de l'approximation PBE-GGA. Les figures (IV.4), (IV.5) et (IV.6), présentent les structures de bandes des trois types d'alliages étudiés. Via ces figures, nous remarquons clairement l'absence de la bande interdite autour du niveau de Fermi qui est due au chevauchement entre les bandes d'énergie où tous les composés étudiés montrent le caractère métallique, et ceci est une nouvelle connaissance sur les alliages des composés PbY et CeY ($Y = S, Se, \text{ et } Te$). L'indisponibilité de tout travail expérimental ou théorique sur ces alliages ternaires est un handicap qui suspend la comparaison de nos calculs avec d'autres travaux similaires.

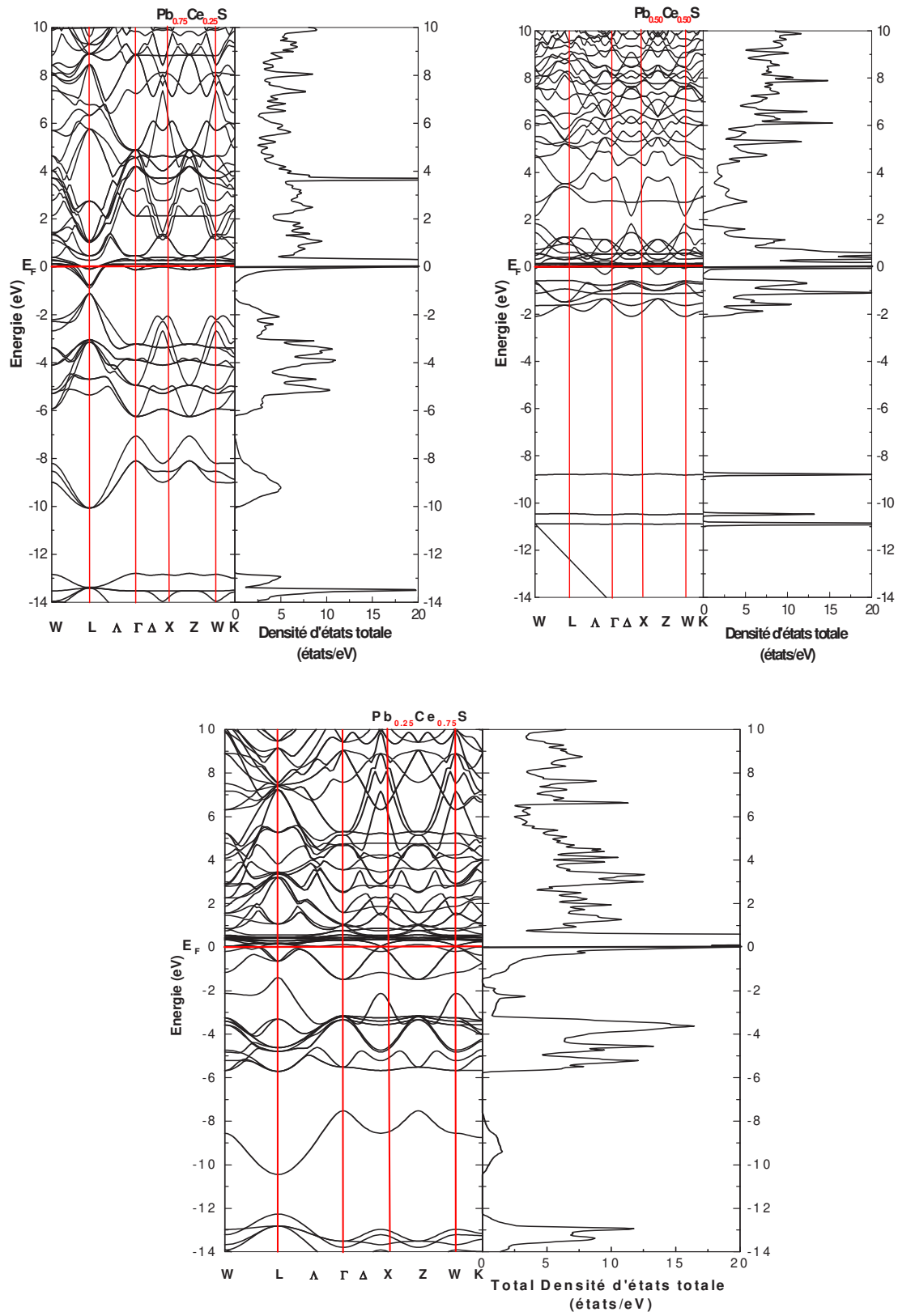


Figure IV.4 : Structures de bandes et densité d'états des alliages $Pb_{0.75}Ce_{0.25}S$, $Pb_{0.50}Ce_{0.50}S$, et $Pb_{0.25}Ce_{0.75}S$ en utilisant l'approximation PBE-GGA.

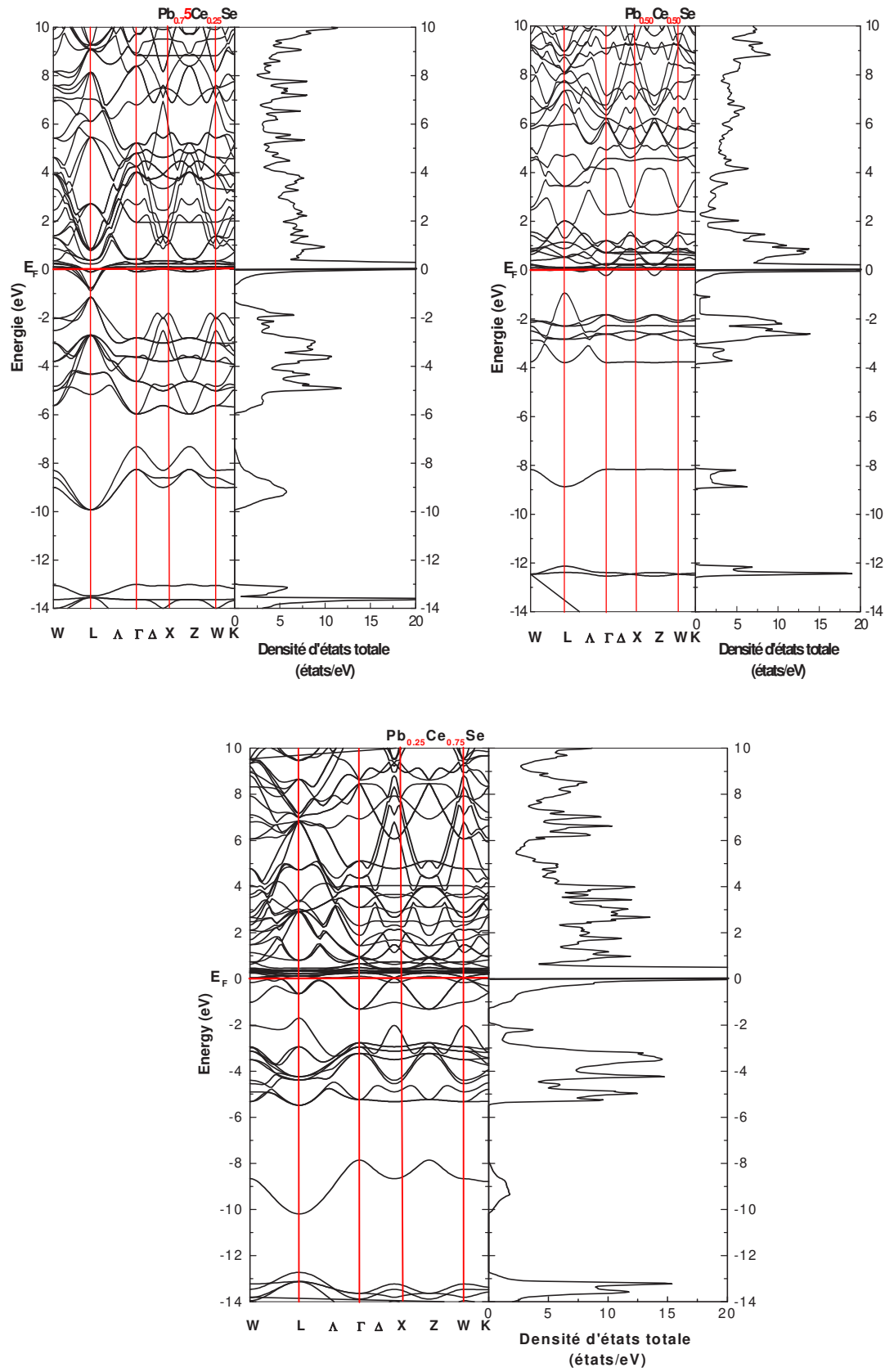


Figure IV.5 : Structures de bandes et densité d'états des alliages $Pb_{0.75}Ce_{0.25}Se$, $Pb_{0.50}Ce_{0.50}Se$ et $Pb_{0.25}Ce_{0.75}Se$ en utilisant l'approximation PBE-GGA.

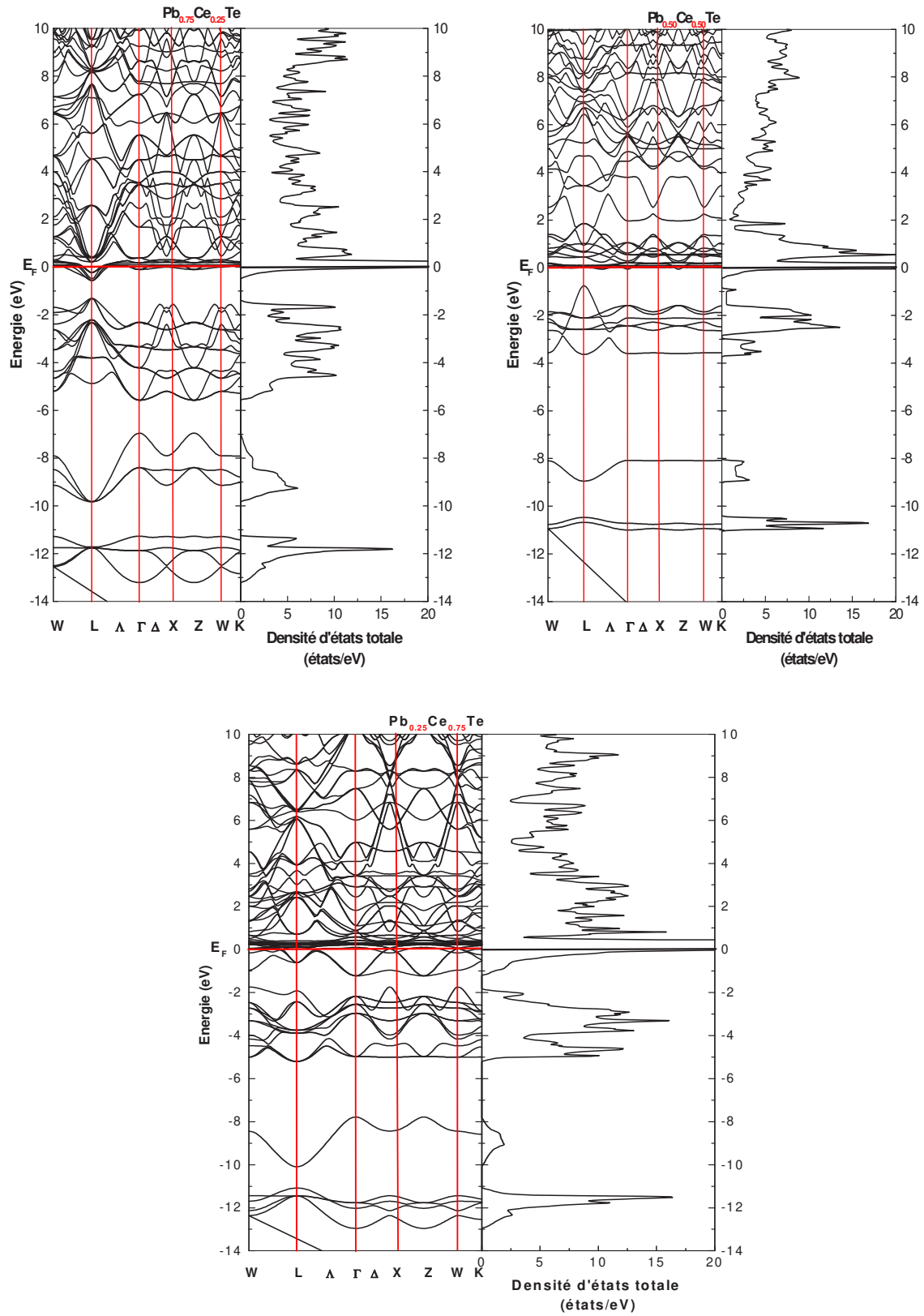


Figure IV.6 : Structures de bandes et densité d'états des alliages $Pb_{0.75}Ce_{0.25}Te$, $Pb_{0.50}Ce_{0.50}Te$ et $Pb_{0.25}Ce_{0.75}Te$ en utilisant l'approximation PBE-GGA.

IV.3.2 densité d'état partielle :

La densité d'état partielle est importante pour une description plus détaillée de la structure électronique des matériaux. Les courbes obtenues de PDOS sont seulement illustrées pour $Pb_{1-x}Ce_xTe$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75), car les comportements électroniques de tous les composés $Pb_{1-x}Ce_xY$ ($Y = S, Se \text{ et } Te$) sont rigoureusement semblables. Les densités d'états partielles (PDOS) projetées entre -20 et 17 eV pour $Pb_{0.75}Ce_{0.25}Te$, $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Te$ et $Pb_{0.25}Ce_{0.75}Te$ sont illustrées dans les figures (IV.7), (IV.8) et (IV.9), respectivement.

A travers ces figures, nous remarquons que la bande de valence contient trois parties majeures de bande ; la première partie de la bande d'énergie inférieure est formée par les bandes situées entre -13 eV à -11 eV qui sont dominés par les états $5s$ -Te avec une faible contribution des états $6s$ -Pb et une participation négligeable des états $6p$ -Pb ; la seconde partie de la bande d'énergie entre -10 eV et -7 eV est principalement apportée par les états $6s$ -Pb avec une petite contribution des états $5s$ et $5p$ -Te ; la troisième partie de la bande de valence qui est fermée dans l'énergie entre -6 eV à -1 eV est constituée essentiellement par les états $5p$ -Te, tandis que les faibles contributions sont observées seulement pour les cas des états $6s$ - et $6p$ -Pb, et les états $5d$ - et $6s$ -Ce.

Dans la région de la bande de conduction, nous distinguons deux parties principales : une partie au voisinage du niveau de Fermi qui contient des contributions majeures des états $5d$ - et $4f$ -Ce, alors que les contributions mineurs proviennent des états $5p$ -Te et $6p$ -Pb.

Désormais, les états $5d$ -Ce, $5p$ -Te, et $6p$ -Pb dominent la deuxième partie de la bande de conduction entre 4 eV et 10 eV. Ainsi, les états $5d$ -Ce et $6p$ -Pb sont fortement hybridés au spectre d'énergie le plus élevé de E_F à 3 eV, alors qu'une faible hybridation est obtenue entre les états $6s$ -Pb et $5p$ -Te dans l'intervalle d'énergie entre -6 eV à -1 eV

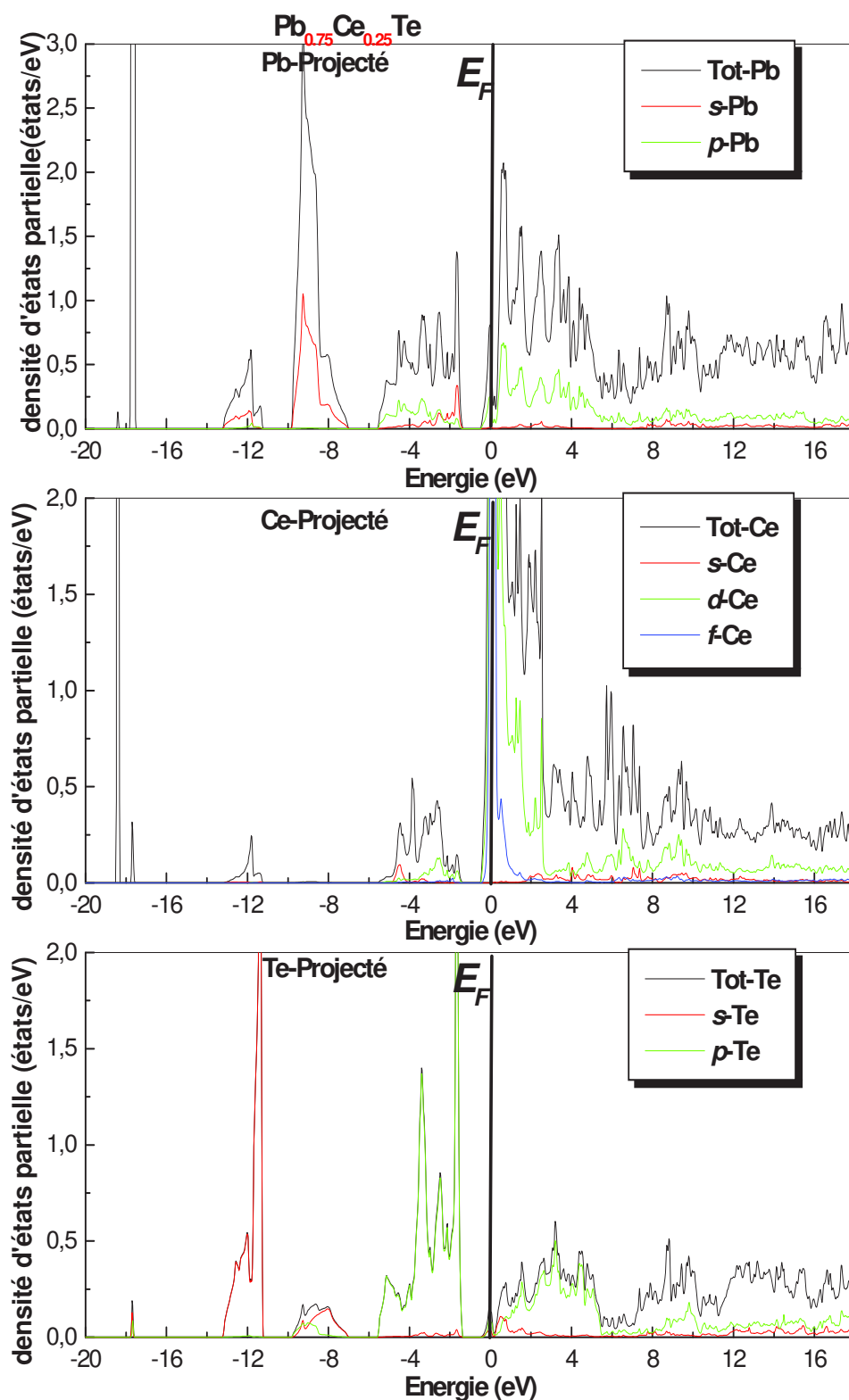


Figure IV.7 : Densité d'état partielle (PDOS) des composés projeté Pb, Ce et Te de l'alliage $Pb_{0.75}Ce_{0.25}Te$, en utilisant l'approximation PBE-GGA.

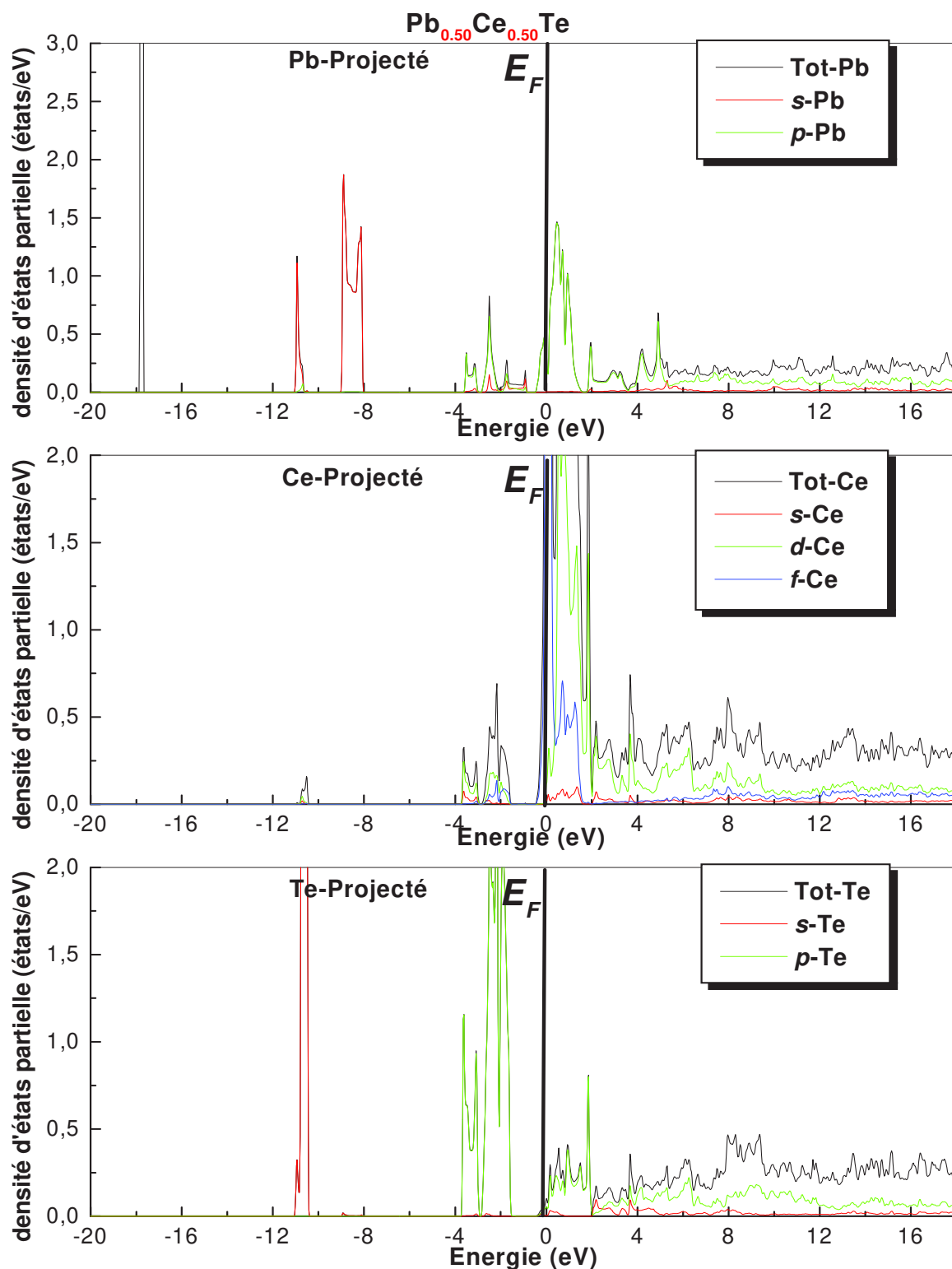


Figure IV.8 : Densité d'état partielle (PDOS) des composés projeté Pb, Ce et Te de l'alliage $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Te$, en utilisant l'approximation PBE-GGA.

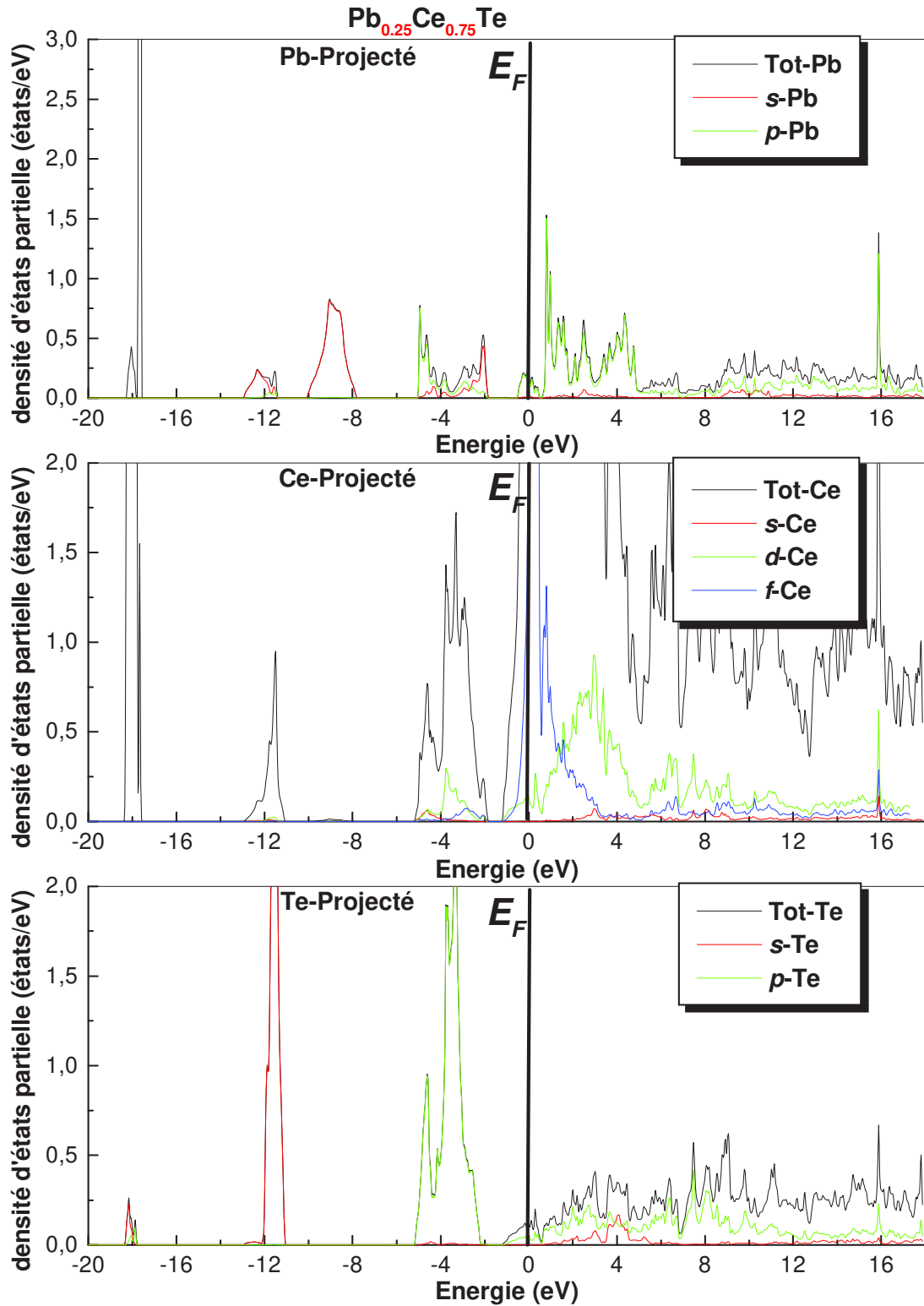


Figure IV.9: Densité d'état partielle (PDOS) des composés projeté Pb, Ce et Te de l'alliage $Pb_{0.25}Ce_{0.75}Te$, en utilisant l'approximation PBE-GGA.

IV.4 Propriétés élastiques

Un milieu est dit élastique s'il ne subit que des déformations réversibles, et qu'en supprimant les forces responsables de ces déformations, il retrouve sa forme initiale. L'élasticité des solides est une propriété importante qui complète la stabilité mécanique du système.

Les constantes élastiques (C_{ij}) dévoilent des informations importantes sur la stabilité mécanique, la rigidité et le caractère d'attraction atomique du solide. Le tenseur élastique constant (C_{ij}) relie la contrainte (σ) et la déformation (ϵ) sous la loi de Hook.

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \vdots \\ \sigma_{61} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & \cdots & C_{16} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{61} & \cdots & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{11} \\ \vdots \\ \epsilon_{61} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.4})$$

Les matériaux à structure cristalline cubique possèdent trois constants élastiques indépendants: C_{11} , C_{12} et C_{44} . Pour déterminer ces constantes, il est nécessaire d'utiliser trois équations indépendantes.

La première équation implique le calcul du module de compressibilité B , qui est relié aux constantes élastiques par la formule suivante [4]:

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (\text{IV.5})$$

La seconde implique l'application d'un tenseur de contraintes tétraogonales à volume conservé pour calculer C_{11} - C_{12} données par l'expression suivante :

$$\begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1+\delta)^2} - 1 \end{pmatrix} \quad (\text{IV.6})$$

Où δ est la contrainte appliquée.

L'application de cette contrainte a un effet sur l'énergie totale à partir de sa valeur sans contrainte comme suit :

$$E(\delta) = E(0) + 3(C_{11} - C_{12})V_0\delta^2 + O(\delta^3) \quad (IV.7)$$

Avec $E(0)$ l'énergie du cristal sans contrainte et V_0 le volume de la maille élémentaire non déformée.

Le troisième est produit on utilisant un tenseur de contraintes rhomboédriques à volume conservé pour calculer C_{44} donné par l'expression suivante :

$$\frac{\delta}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (IV.8)$$

Ceci change l'énergie totale à :

$$E(\delta) = E(0) + \frac{1}{6}(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})V_0\delta^2 + O(\delta^3) \quad (IV.9)$$

IV.4.1 Les constantes et les modules élastiques

Les constantes élastiques sont réalisées à partir de l'énergie totale selon la méthode développée par Thomas CHARPIN [5] et implémentée dans le code WIEN2k [6]. Les constantes élastiques exigent la connaissance de la courbe de l'énergie en fonction de la déformation de la maille élémentaire.

Les résultats obtenus des constantes élastiques C_{ij} des alliages $Pb_{1-x}Ce_xY$ ($Y = S, Se \text{ et } Te$) en utilisant la LSDA ainsi que d'autres valeurs théoriques disponibles dans la littérature sont illustrés dans le tableau **IV.3** ; nos calculs du C_{ij} correspondant aux composés parents montrent un accord raisonnable avec les théorèmes disponibles; à l'exclusion du cas de C_{44} qui présente un écart important. La grande divergence est observée pour le C_{11} du composé PbS d'environ 38,11%. Toutes les données sont destinées à servir la comparaison de constante élastique des alliages ternaires $Pb_{1-x}Ce_xY$, impliquant que ce travail présente une bonne référence pour fournir d'autres travaux.

Il est obligatoire de connaître la stabilité mécanique du système cubique en satisfaisant les critères de stabilité de Born suivants [7, 8].

$$C_{11} - |C_{12}| > 0 \quad (IV.10.a)$$

$$C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (IV.10.b)$$

Composés	C_{11}			C_{12}			C_{44}			
	x	Nos Calculs	autre Cal.	Exp.	Nos Calculs	autre Cal.	Exp.	Nos Calculs	autre Cal.	Exp.
PbS	0	171.256	172.0 ^a	124.0 ^b	12.005	11.1 ^a	33.0 ^b	21,043	20.1 ^a	23.0 ^b
Pb _{0.75} Ce _{0.25} S	0.25	186.523	--	--	12.251	--	--	25,703	--	--
Pb _{0.50} Ce _{0.50} S	0.50	201.492	--	--	12.378	--	--	30,307	--	--
Pb _{0.25} Ce _{0.75} S	0.75	216.718	--	--	12.595	--	--	34,969	--	--
CeS	1	231.872	234.97 ^c	--	12.792	13.02 ^c	--	39,612	111.05 ^c	--
			156.28 ^d			40.0 ^d			40.14 ^d	
PbSe	0	160.09	159.5 ^a	123.7 ^b	8.412	7.8 ^a	19.3 ^b	19,132		15.9 ^b
Pb _{0.75} Ce _{0.25} Se	0.25	169.154	--	--	9.306	--	--	22,117	18.0 ^a	--
Pb _{0.50} Ce _{0.50} Se	0.50	178.434	--	--	10.152	--	--	25,031	--	--
Pb _{0.25} Ce _{0.75} Se	0.75	187.631	--	--	11.057	--	--	28,047	--	--
CeSe	1	196.962	198.93 ^c	--	11.914	10.22 ^c	--	30,993	--	--
			154.48 ^d			31.97 ^d			93.40 ^c	
									32.01 ^d	
PbTe	0	143.212	144.2 ^a	105.3 ^b	2.541	1.5 ^a	7.0 ^b	16,632		13.2 ^b
Pb _{0.75} Ce _{0.25} Te	0.25	147.864	--	--	3.751	--	--	18,214	15.7 ^a	--
Pb _{0.50} Ce _{0.50} Te	0.50	152.535	--	--	5.016	--	--	19,866	--	--
Pb _{0.25} Ce _{0.75} Te	0.75	157.247	--	--	6.226	--	--	21,510	--	--
CeTe	1	161.899	163.31 ^c	--	7.481	6.08 ^c	--	23,041	--	--
			137.98 ^d			22.31 ^d			79.57 ^c	
									22.28 ^d	

^a Ref. [11], ^b Ref. [10], ^c Ref. [9], et ^d Ref. [12]

Tableau IV.3 : Valeurs calculées des constantes élastiques (C_{ij} en GPa) des alliages $Pb_{1-x}Ce_xY$ ($Y = S, Se$ et Te) aux concentration $x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1 , obtenue en utilisant la paramétrisation LSDA.

$$C_{44} > 0 \quad (IV.10.c)$$

Grâce à ces conditions de Born, la stabilité mécanique est vérifiée pour tous les composés Rock-Salt.

Les dérivés de modules élastiques pour le cristal cubique tels que; Le paramètre de Kleinman (ζ) et le facteur d'anisotropie de Zener (A) sont déduits des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} obtenues.

Le paramètre de Kleinman (ζ) [13] est une contrainte interne qui est utilisée pour donner des informations sur les positions relatives du conservateur de volume dues aux déformations de distorsion. Ce paramètre est utilisé dans le cas de positions qui ne sont pas positionnées symétriquement; il est donné par la formule suivante [14]:

$$\zeta = \frac{C_{11} + 8C_{12}}{7C_{11} + 2C_{12}} \quad (IV.11)$$

Le facteur d'anisotropie de Zener (A) est un paramètre décrivant l'anisotropie élastique pour le système cubique, il est évalué pour le $Pb_{1-x}Ce_xY$ ($Y = S, Se \text{ et } Te$) à $x = 0, 0,25, 0,50$, et 1 , selon l'expression suivante [15]:

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

Les matériaux isotropes élastiques apparaissent dans le cas d'un facteur A exactement égal à l'unité ($A = 1$), alors que lorsque A s'écarte de l'unité, le matériau devient élastiquement anisotrope.

Les paramètres ζ et A calculés sont présentés dans le tableau IV.4. Les valeurs obtenues de A confirment la propriété d'anisotropie élastique de ces alliages; tandis que les paramètres ζ indiquent que l'anion et le cation sont relativement situés dans des positions, qui ne sont pas fixées par symétrie.

Pour connaître la stabilité mécanique des matériaux, nous devons évaluer les dérivés des modules d'élasticité importantes tels que; le module de cisaillement (G), le module de compressibilité (B_0), le module de Young (E) et le coefficient de Poisson (ν).

Le module isotrope de cisaillement (G) est défini comme la résistance à la déformation plastique [16], il est évalué par la moyenne du module de cisaillement (G_V) de Voigt [17] correspondant à la limite supérieure des valeurs G et du module de cisaillement de Reuss [18] correspondant à la borne inférieure de G , elle est donnée par l'approche de Hill [19] sous la relation:

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (IV.13)$$

Composés	$B_0 = (C_{11} + 2C_{12})/3$	ζ	$A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$
PbS	65,0887	0,2186	0,2643
Pb _{0,75} Ce _{0,25} S	70,3417	0,2139	0,2950
Pb _{0,50} Ce _{0,50} S	75,4161	0,2094	0,3205
Pb _{0,25} Ce _{0,75} S	80,6362	0,2058	0,3426
CeS	85,8187	0,2027	0,3616
PbSe	58,9713	0,1999	0,2523
Pb _{0,75} Ce _{0,25} Se	62,589	0,2025	0,2767
Pb _{0,50} Ce _{0,50} Se	66,246	0,2045	0,2975
Pb _{0,25} Ce _{0,75} Se	69,915	0,2067	0,3178
CeSe	73,5967	0,2084	0,3350
PbTe	49,4313	0,1623	0,2365
Pb _{0,75} Ce _{0,25} Te	51,7887	0,1706	0,2528
Pb _{0,50} Ce _{0,50} Te	54,1890	0,1787	0,2693
Pb _{0,25} Ce _{0,75} Te	56,5664	0,1860	0,2849
CeTe	58,9537	0,1931	0,2984

Tableau IV.4 : Valeurs calculées de module de compressibilité (B_0 en GPa), le facteur d'anisotropie (A) et le paramètre de Kleinman (ζ) des alliages $Pb_{1-x}Ce_xY$ ($Y = S, Se \text{ et } Te$) aux concentration $x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1, obtenue en utilisant la paramétrisation LSDA.

Où

$$\begin{cases} G_V = \frac{(C_{11}-C_{12}+3C_{44})}{5} \\ G_R = \frac{5C_{44}(C_{11}-C_{12})}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \end{cases} \quad (IV.14)$$

Le module de Young (E) est un autre paramètre décrivant la rigidité des solides, c'est le facteur tangent dans le domaine élastique de la courbe contrainte-déformation et il est calculé en utilisant la relation suivante [20] :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (IV.15)$$

De plus, le coefficient de Poisson (ν) donne des informations sur la force de liaison exercée dans les constituants du solide. Il est calculé pour chaque composé selon l'expression suivante [20]:

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (IV.15)$$

La valeur du coefficient de Poisson (ν) peut également être considérée comme un bon indicateur de la ductilité et de la fragilité des matériaux [18]. Pour les matériaux fragiles, le coefficient de Poisson doit être inférieur à 0.26, sinon le matériau se comporte comme ductile. Les valeurs calculées du coefficient de Poisson (ν) de tous les alliages binaires et ternaires sont inférieures à 0.26, par conséquent tous ces matériaux sont fragiles, à l'exception de la valeur du binaire PbS qui est égale à 0.2602, et qui est donc de nature ductile. Tous les paramètres calculés de G_V , G_R , G , B_0/G , E et ν sont résumés dans le tableau IV.5.

Le module de compressibilité B_0 évalue la résistance à la rupture [13], et le rapport B_0 / G est lui aussi un critère de ductilité, où la valeur critique de 1.75 discerne les matériaux ductiles et fragiles. Lorsque B_0/G est supérieur à 1.75, le matériau est considéré comme ductile alors que la propriété de fragilité apparaît lorsque B_0/G est inférieur à 1.75. Dans le tableau IV.5, nous constatons que toutes les valeurs de B_0 / G obtenues qui sont inférieures à 1.75 dans des conditions de pression standard, montrent le caractère fragile de tous les matériaux étudiés, sauf le cas du composé binaire PbS qui prouve sa nature ductile ($B_0 / G = 1.7522$).

Composés	G_V	G_R	G	B_0/G	E	ν
PbS	44,4760	29,8182	37,1471	1,7522	70,9494	0,2602
Pb _{0.75} Ce _{0.25} S	50,2762	35,7985	43,0374	1,6344	80,1026	0,2459
Pb _{0.50} Ce _{0.50} S	56,0070	41,6188	48,8129	1,5450	88,8990	0,2338
Pb _{0.25} Ce _{0.75} S	61,8064	47,4453	54,6258	1,4761	97,6953	0,2237
CeS	67,5832	53,1956	60,3894	1,4211	106,3389	0,2150
PbSe	41,8148	27,2960	34,5554	1,7066	65,3646	0,2549
Pb _{0.75} Ce _{0.25} Se	45,2397	31,1204	38,1801	1,6393	71,1424	0,2465
Pb _{0.50} Ce _{0.50} Se	48,6750	34,8138	41,7444	1,5869	76,8235	0,2396
Pb _{0.25} Ce _{0.75} Se	52,1434	38,5760	45,3597	1,5413	82,5330	0,2333
CeSe	55,6054	42,2254	48,9154	1,5046	88,1548	0,2279
PbTe	38,1134	23,9452	31,0293	1,5930	57,1889	0,2404
Pb _{0.75} Ce _{0.25} Te	39,7511	25,9789	32,8650	1,5758	60,3176	0,2381
Pb _{0.50} Ce _{0.50} Te	41,4236	28,0703	34,7470	1,5595	63,5144	0,2358
Pb _{0.25} Ce _{0.75} Te	43,1107	30,1292	36,6199	1,5447	66,6876	0,2338
CeTe	44,7082	32,0294	38,3688	1,5365	69,7264	0,2326

Tableau IV.5 : Valeurs calculées des modules de cisaillement (G_V , G_R et G dans GPa), de la fraction B_0 / G , du module de Young (E dans GPa) et du coefficient de Poisson (ν) des alliages $Pb_{1-x}Ce_xY$ ($Y = S, Se \text{ et } Te$) aux concentrations $x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1 , obtenue en utilisant la paramétrisation LSDA.

IV.5 Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques des alliages $Pb_{1-x}Ce_xS$, $Pb_{1-x}Ce_xSe$ et $Pb_{1-x}Ce_xTe$ à $x = 0.25, 0.50$ et 0.75 sont étudiées à haute température tandis que leur obtention est basée sur le modèle quasi-harmonique de Debye qui est implémenté dans le code Gibbs. Comme l'étude des propriétés thermiques a montré un comportement vis à vis des grandeurs étudiées presque identique pour les trois concentrations des trois alliages, nous allons présenter dans cette partie uniquement l'étude d'une seule concentration $x=0.5$ comme prototype pour tous les autres.

Les propriétés thermiques sont déterminées dans l'intervalle de température allant de 0 à 1000 K, l'effet de pression est étudié dans l'intervalle 0-40 GPa.

IV.5.1 Le volume V de la maille élémentaire et le module de compressibilité sous l'effet de température et de pression

La variation du volume V en fonction de la température et de la pression pour $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Y$ ($Y=S, Se \text{ et } Te$) est illustrée dans la figure (IV.10). Nous remarquons le même comportement comme les composés binaires, pour les très basses températures inférieures à 100 K le volume V apparaît constant. Au delà de 200 K, le volume augmente très modérément avec la température. De l'autre côté, lorsque la pression augmente le volume décroît c.-à-d le taux d'augmentation du volume avec la température diminue avec la croissance de pression, la température peut provoquer l'expansion et la pression peut supprimer cet effet.

Le module de compressibilité est une propriété qui définit la résistance au changement de volume lorsqu'il est comprimé. L'effet de la température et de la pression sur le module de compression B est présenté sur la Figure (IV.11). Dans cette figure, nous avons tracé la variation de B en fonction de la température à $P=0$ GPa et la variation de B en fonction de la pression à $T=300$ K. Nous remarquons que le module de compressibilité diminue considérablement quand la température s'élève pour les deux alliages $Pb_{0.5}Ce_{0.5}S$ et $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Se$ plus que le taux de diminution de $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Te$. La diminution du module de compressibilité avec l'accroissement de la température s'explique par l'augmentation du volume des matériaux étudiés, résultante de l'augmentation de la température. D'autre part nous observons que le module de compressibilité augmente avec l'augmentation de la

pression, Si nous comparons les taux de variation de B en fonction de la pression et ceux en fonction de la température, nous déduisons que l'effet de la pression sur ce paramètre est plus important comparé à celui de la température. A température ambiante 300 K et 0 GPa, le module de compressibilité est égal à 148.33, 122.92 et 150.11 GPa pour $Pb_{0.5}Ce_{0.5}S$, $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Se$ et $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Te$, respectivement.

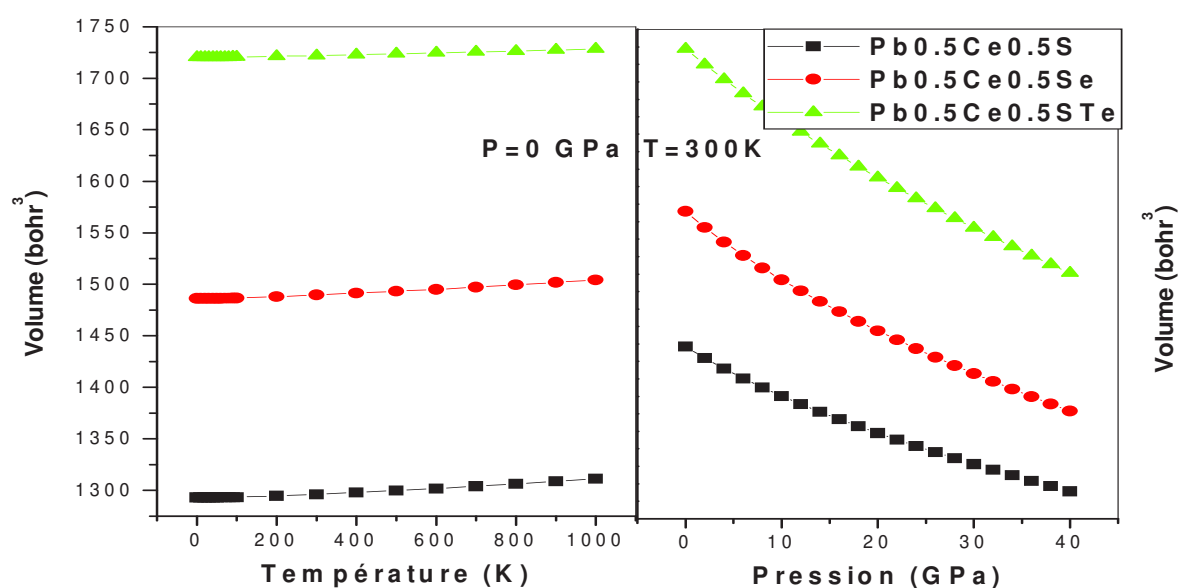


Figure IV.10: Variation du volume de la cellule élémentaire en fonction de la température à $P=0$ GPa et en fonction de la pression à $T=300$ K pour $Pb_{0.5}Ce_{0.5}S$, $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Se$ et $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Te$.

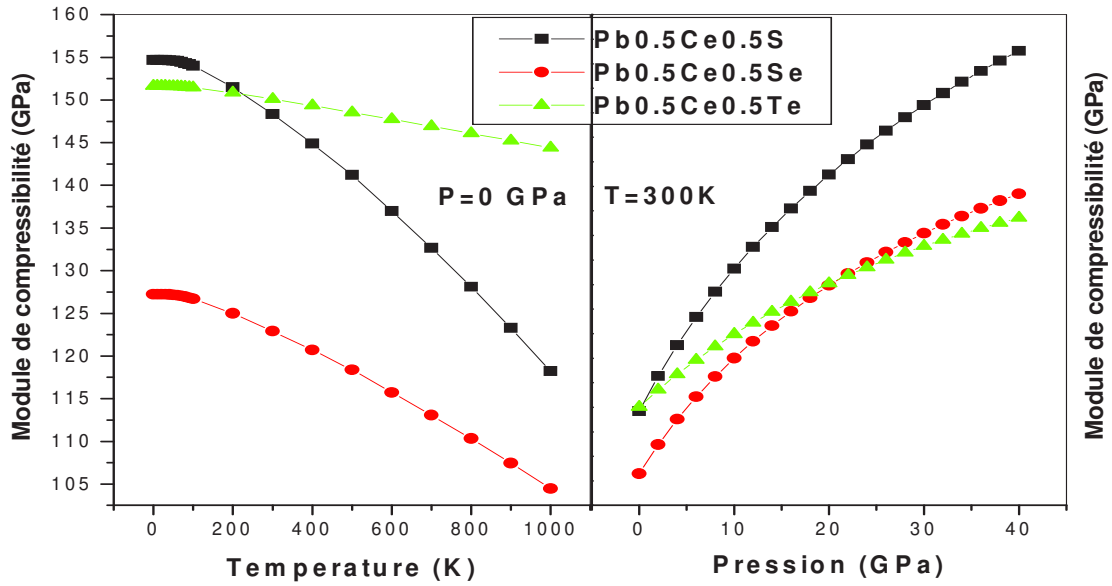


Figure IV.11: Variation du module de compressibilité en fonction de la température à $P=0$ GPa et en fonction de la pression à $T=300$ K pour $Pb_{0.5}Ce_{0.5}S$, $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Se$ et $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Te$.

IV.5.2 Capacité calorifique

La capacité calorifique à volume constant C_V en fonction de la température à $p=0$ GPa est illustrée à la figure (IV.12) pour $Pb_{0.5}Ce_{0.5}S$, $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Se$ et $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Te$. On remarque que C_V affiche le même comportement pour les trois composés ; à basse température, C_V augmente rapidement avec T et à hautes températures, elles obéissent toutes à la loi de Dulong-Petit.

Les valeurs de C_V obtenues à $T = 300$ K et $P = 0$ GPa pour $Pb_{0.5}Ce_{0.5}S$, $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Se$ et $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Te$ sont égales à 67.39994, 69.03277 et 68.34452 J/mol*K respectivement.

La variation de la capacité calorifique à pression constante C_P en fonction de la température à $p=0$ GPa est présentée à la figure (IV.13) pour $Pb_{0.5}Ce_{0.5}S$, $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Se$ et $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Te$. La variation de C_P à basse température est similaire à celle de C_V pour les basses températures. Par contre, dans la gamme des hautes températures, C_P augmente graduellement avec la température et ne tend pas vers une valeur constante. A température ambiante 300 K et

0 GPa, la capacité calorifique à pression constante C_p est égale à 68.27564, 69.69993 et 68.49881 J/mol*K pour $Pb_{0.5}Ce_{0.5}S$, $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Se$ et $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Te$, respectivement.

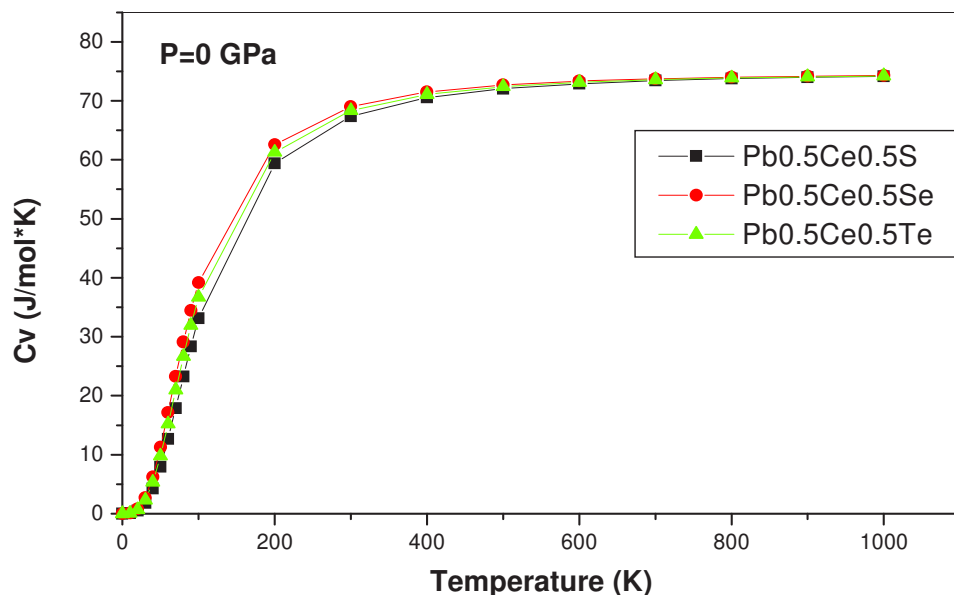


Figure IV.12: Variation de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température à $P=0$ GPa pour $Pb_{0.5}Ce_{0.5}S$, $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Se$ et $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Te$.

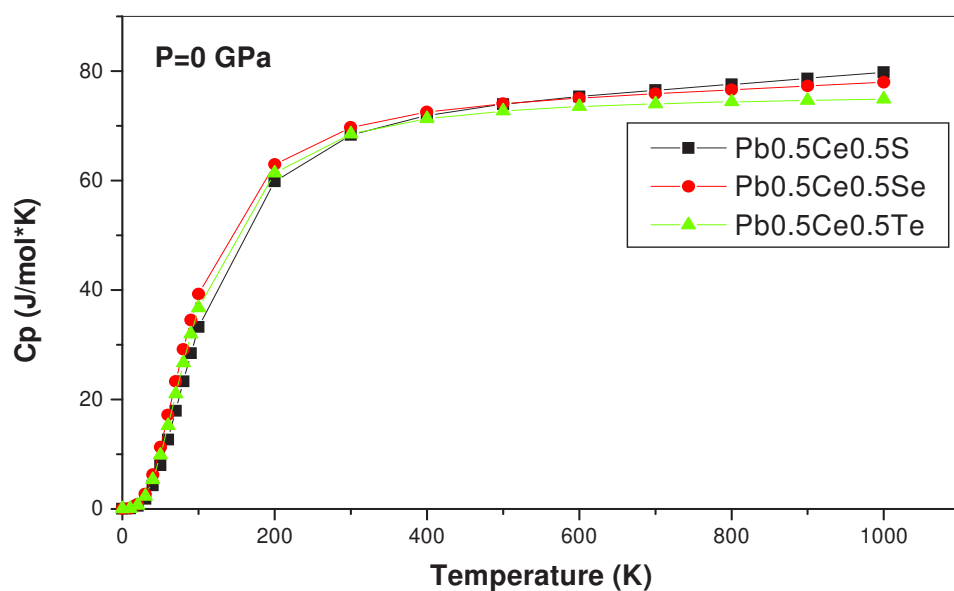


Figure IV.13: Variation de la capacité calorifique à pression constante C_p en fonction de la température à $P=0$ GPa pour $Pb_{0.5}Ce_{0.5}S$, $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Se$ et $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Te$.

IV.5.3 Coefficient de dilatation thermique α

Le coefficient d'expansion α à différentes valeurs de température est présenté dans la figure (IV.14). Ce coefficient d'expansion est très sensible à la température et augmente rapidement avec la température jusqu'à 200 K. A partir de 200 K, (α) subit une croissance légère et presque linéaire avec la température pour $Pb_{0.5}Ce_{0.5}S$, $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Se$ et elle devient constante pour le $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Te$.

À 300 K et 0 GPa, l'expansion thermique prend les valeurs 1.30435327×10^5 , 1.16662613×10^5 et 0.47218980×10^5 K⁻¹ pour $Pb_{0.5}Ce_{0.5}S$, $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Se$ et $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Te$, respectivement.

Nous pouvons déduire que le coefficient d'expansion thermique diminue dans le sens de croissance du volume des matériaux $Pb_{0.5}Ce_{0.5}S$, $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Se$ et $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Te$, objets de notre présente étude. ($V = S$ 1292.44931 Se 1491.11805 Te 1740.80792)

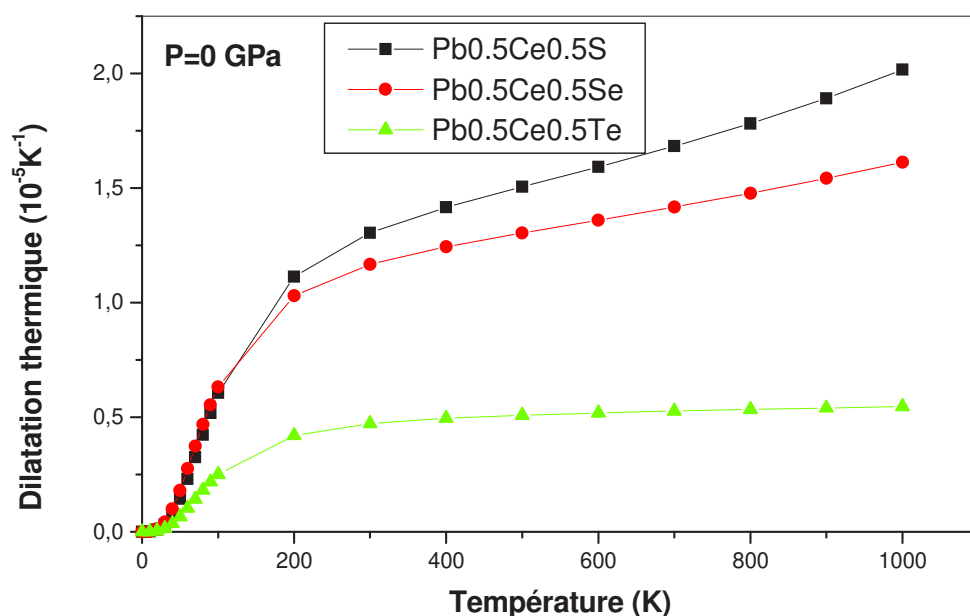


Figure IV.14: Variation du coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température à $P=0$ GPa pour $Pb_{0.5}Ce_{0.5}S$, $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Se$ et $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Te$.

IV.5.4 Température de Debye

La variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température est présentée sur la figure (IV.15). Pour $T < 100$ K la température de Debye est indépendante de la température extérieure. En augmentant la température, θ_D décroît linéairement pour $Pb_{0.5}Ce_{0.5}S$, $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Se$ et elle reste presque constante pour $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Te$.

Les valeurs calculées pour θ_D à 300 K et 0 GPa sont égales à 438.79, 384.32 et 407.94 K pour $Pb_{0.5}Ce_{0.5}S$, $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Se$ et $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Te$, respectivement. On peut remarquer que la température de Debye décroît dans le sens : $Pb_{0.5}Ce_{0.5}S \rightarrow Pb_{0.5}Ce_{0.5}Te \rightarrow Pb_{0.5}Ce_{0.5}Se$. Les valeurs trouvées sont purement prédictives puisque nous ne disposons d'aucune donnée expérimentale ou théorique.

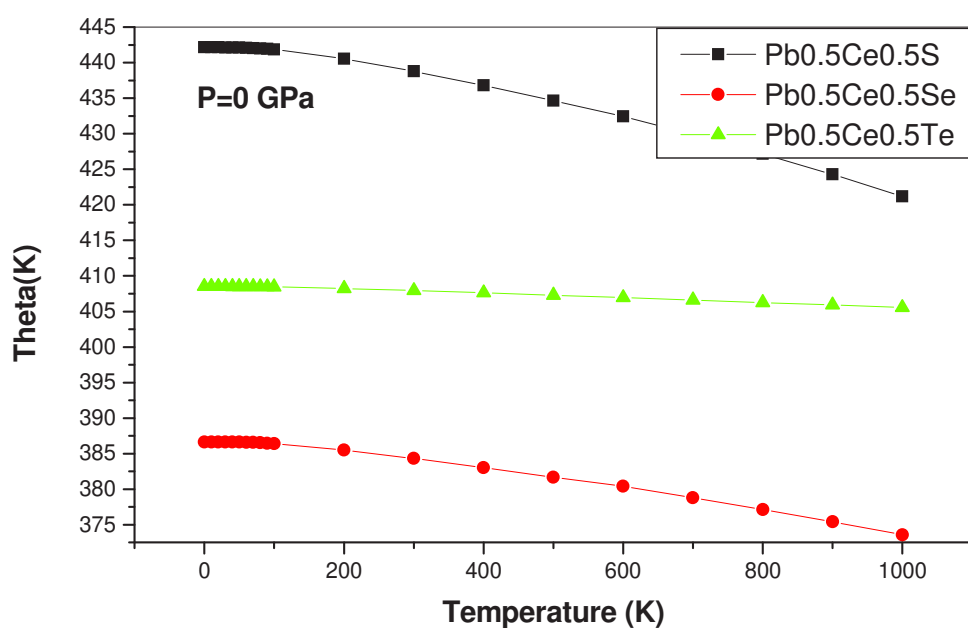


Figure IV.15: Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température à $P=0$ GPa pour $Pb_{0.5}Ce_{0.5}S$, $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Se$ et $Pb_{0.5}Ce_{0.5}Te$.

Références

- [1] J. E. Bernard and A. Zunger, Phys. Rev. B36, 3199, (1987).
- [2] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.
- [3] L. Vegard, Z. Phys. 5, 17 (1921).
- [4] E. Schreiber, O.L. Anderson and N. Soga, Elastic Constants and their Measurement, McGraw-Hill, New York, (1973).
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.K. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59 (1990) 339.
- [6] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 2001.
- [7] M. Born, K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon, Oxford, 1956.
- [8] J. Wang, S. Yip, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 4182.
- [9] A. Bouhemadou, R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Kharoubi, Physica B 363 (2005) 255.
- [10] Mohammed Lach-Hab, A. Dimitrios, Papaconstantopoulos, Michael J. Mehl, J. Phys. Chem. Solids 63 (2002) 833.
- [11] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss (Eds), Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology Landolt-Bornstei, New Series, vol. 17, Springer, Berlin.
- [12] V. Srivastava, A.K. Bandyopadhyay, P.K. Jha, S.P. Sanyal, J. Phys. Chem. Solids 64 (2003) 907.
- [13] L. Kleinman, Phys. Rev. 128 (1962) 2614.
- [14] W.A. Harrison, Electronic Structures and Properties of Solids, Dover, New York, 1989.
- [15] S. I. Ranganathan and M. Ostoja-Starzewski, Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 055504.
- [16] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, R.S. Kumar, A.L. Cornelius, M.F. Nicol, A. Svane, A. Delin, B. Johansson, Phys. Rev. B 76 (2007) 014107.
- [17] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Taubner, Leipzig, 1928.
- [18] A. Reuss, Z. Angew. Math. Mech. 9 (1929) 55.
- [19] R. Hill, Proc. Phys. Soc. Lond. 65 (1953) 909.
- [20] G. Simmon, H. Wang, Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties: A Handbook, M.IT Press, Cambridge, 1971.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans cette étude, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des composés binaires PbS, PbSe, PbTe, CeS, CeSe et CeTe et leurs alliages $\text{Pb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{S}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Se}$ et $\text{Pb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Te}$. Les calculs ont été effectués par la méthode *ab-initio* dite des ondes planes augmentées (*FP-LAPW*) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*). L'approximation LSDA a été adoptée pour traiter les propriétés mécaniques, alors que les propriétés électroniques sont obtenues grâce à l'approximation GGA-PBE.

Notre travail a été divisé en deux sections : la première concerne l'étude détaillée des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des éléments binaires PbY et CeY (Y= S, Se et Te). La seconde partie a été consacrée à l'étude des alliages ternaires $\text{Pb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Y}$ avec les concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 pour les mêmes propriétés.

Pour les propriétés structurales, les valeurs calculées des paramètres de réseau d'équilibre, des modules de compressibilité et leurs premières dérivées se sont avérées en accord avec celles obtenues par expérimentation et autres travaux théoriques.

La structure électronique est étudiée pour donner plus d'informations sur le caractère électronique de ces matériaux. Cette étude a révélé que les composés PbS et PbSe possèdent un gap nul et PbTe présente un gap d'énergie direct au point de haute symétrie L. Il est bien connu que les méthodes DFT décrivent mal les états excités, donnant ainsi des gaps très sous estimés par rapport aux résultats atteints par expérimentation. Les composés binaires CeY, pour lesquels nos résultats concordent avec d'autres travaux théoriques, sont considérés électroniquement comme des métaux. Notre étude a démontré également que les alliages ternaires de différentes concentrations ($x = 0,25, 0,50$ et $0,75$) étaient eux aussi de nature métallique, cependant il n'existe aucun travail de recherche ayant déjà eu pour objet l'étude de ces matériaux, susceptible de servir de référence de comparaison.

On se basant sur les valeurs de C_{ij} calculées, les modules mécaniques macroscopiques tels que la constante d'anisotropie, le module de cisaillement, le module de Young et le coefficient de Poisson, ont été estimés dans le but de découvrir la classe de ductilité de ces composés

étudiés, et de compléter les conditions de stabilité mécanique observées dans ces alliages. Les résultats ont montré la fragilité intrinsèque et les propriétés anisotropes dans tous les composés étudiés.

Enfin, nous avons terminé ce travail avec les propriétés thermodynamiques qui ont été étudiées sur la base du modèle quasi-harmonique de Debye, implémenté dans le programme Gibbs, où nous avons montré les effets thermiques sur certaines propriétés macroscopiques de ces composés, comme le volume de la maille élémentaire, le module de compressibilité, le coefficient de dilatation thermique α , ainsi que les capacités calorifiques C_v et C_p et la température de Debye. Des résultats importants ont été obtenus, démontrant la validité de ce modèle.

Cette étude nous a permis d'avoir une première idée sur les propriétés étudiées de ces composés. Et vu l'absence de données expérimentales et théoriques concernant les alliages ternaires $Pb_{1-x}Ce_xY$ ($Y = S, Se$ et Te), nous espérons que ce travail servirait d'approche pour d'autres travaux à venir sur ces alliages, qui auraient pour objet l'étude de nouvelles propriétés d'alliages ternaires ou celles de systèmes plus complexes tels que des quaternaires combinant par exemple les composés binaires $PbS, PbSe, PbTe, CeS, CeSe$ et $CeTe$ que nous avons étudié dans notre présente thèse.

Materials Research Express



PAPER

First-principles investigation on the mechanical and electronic properties of novel $\text{Pb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Y}$ alloys ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{and Te}$): an *ab initio* study

RECEIVED
13 July 2017

REVISED
8 September 2017

ACCEPTED FOR PUBLICATION
12 September 2017

PUBLISHED
28 September 2017

M Zenasni¹, Mohammed El Amine Monir², H Baltach², Xiao-Wei Sun³, Dinesh Varshney⁴, S Bin Omran⁵, Mohamed Sehil¹ and R Khenata^{2,6}

¹ Applied Materials Laboratory, Physics Department, University Research Center, University of Djillali LIABES, Sidi Bel-Abbès 22000, Algeria

² Laboratoire de Physique Quantique, de la Matière et de la Modélisation Mathématique (LPQ3M), Université de Mascara, Mascara 29000, Algeria

³ School of Mathematics and Physics, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, People's Republic of China

⁴ Materials Science Laboratory, School of Physics, Vigyan Bhawan, Devi Ahilya University, Khandwa Road Campus, Indore 452001, India

⁵ Department of Physics and Astronomy, College of Science, King Saud University, PO Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia

⁶ Authors to whom correspondence should be addressed.

E-mail: vdinesh33@rediffmail.com (D Varshney) and khenata_rabah@yahoo.fr (R Khenata)

Keywords: $\text{Pb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Y}$ alloy, mechanical properties, electronic properties, density functional theory

Abstract

The first-principles full-potential linearized augmented plane-waves with local orbitals approximation within the density functional theory is used to treat in detail the structural, elastic, and electronic properties of new $\text{Pb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{and Te}$) alloys at different concentrations ($x = 0.25, 0.50, \text{and } 0.75$). The generalized gradient approximation of calculations show that the ground stable state of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Y}$ alloys is in rock-salt structure, where the equilibrium structural parameters such as, lattice constant, bulk modulus, and its first pressure derivative are performed and compared to the previous theoretical and experimental data. The elastic study is considered to determine the elastic moduli C_{11} , C_{12} , and C_{44} of the cubic crystal. Through the obtained results of the elastic moduli, the derivative mechanical moduli including Young's modulus, shear modulus, Poisson's ratio, Kleinman parameter, and anisotropy factor are calculated in the fact to demonstrate the mechanical stability of these alloys. The nature of the electronic structure of these studied alloys is characterized with the help of the band structure and the density of states plots.

1. Introduction

The PbS, PbSe, and PbTe compounds of the group IV–VI lead chalcogenides are important materials, leading to both experimental as well as theoretical investigations. Their narrow band gap allows extensively applications in many infrared detectors, such as; infrared lasers in fiber optics, thermoelectric materials, in solar energy panels, and in window coatings [1, 2]. These compounds are also useful in optoelectronic equipments such as lasers and detectors [3–5], are helpful in atmospheric pollution controls and of medical diagnostics [6]. Many experimental works of these binary compounds have been recently realized on their structural properties [7, 8], electronic structure [9, 10], and optical properties [11, 12].

In the natural state, these PbS, PbSe, and PbTe compounds are formed in the cubic crystal under the NaCl-type (B1) structure, they are stigmatized by their higher carrier mobility, higher dielectric constant, and positive temperature constant [13–15]. These PbS, PbSe and PbTe lead chalcogenides have been a matter of numerous theoretical and experimental studies, because of their small energy gap. Large calculations of the band structure of this material have been studied using different methods, essentially the tight-binding method (TB) [16], augmented-plane-wave (APW) [17, 18], Green's function method [19], orthogonalized-plane-wave (OPW) [20], empirical pseudo potential methods [21, 22], full-potential linear Muffin-tin orbital (FP-LMTO) approach [23], and full-potential linearized augmented-plane-wave (FP-LAPW) approach [24–30].

Résumé :

La méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) nous permet d'étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des chalcogénures de plomb PbS, PbSe, PbTe, des chalcogénures de cérium CeS, CeSe, CeTe et leurs alliages ternaires $Pb_{1-x}Ce_xY$ ($Y = S, Se, Te$). Les propriétés structurales calculées, telles que le paramètre de maille d'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée sont en bon accord avec les données disponibles.

Les résultats obtenus pour la structure de bande et la densité d'états (DOS) montrent que les composés $Pb_{1-x}Ce_xY$ ($Y = S, Se, Te$) présentent un caractère métallique.

L'étude élastique a pour but de déterminer les modules d'élasticité C_{11} , C_{12} et C_{44} du cristal cubique.

À partir des résultats obtenus des modules d'élasticité ; les modules mécaniques dérivés incluant le module de Young, le module de cisaillement, le coefficient de Poisson, le paramètre de Kleinman et le facteur d'anisotropie, sont calculés pour démontrer la stabilité mécanique de ces alliages. Enfin, les propriétés thermiques de ces alliages sont obtenues par le modèle de Debye quasi-harmonique en utilisant un ensemble de calculs d'énergie totale en fonction du volume, obtenus avec la méthode FP-LAPW.

Mots-clés: alliage $Pb_{1-x}Ce_xY$, propriétés mécaniques, propriétés électroniques, propriétés thermodynamiques, théorie fonctionnelle de la densité

Abstract:

The full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) based on the density functional theory (DFT) is used to investigate the structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of lead chalcogenides PbS, PbSe, PbTe, cerium chalcogenides CeS, CeSe, CeTe and their ternary alloys $Pb_{1-x}Ce_xY$ ($Y=S, Se, Te$). The calculated structural properties such as the equilibrium lattice parameter, the bulk modulus and its pressure derivative are in good agreement with the available data. The obtained results for the band structure and the density of states (DOS) show that the $Pb_{1-x}Ce_xY$ ($Y=S, Se, Te$) compounds present a metallic character.

The elastic study is considered to determine the elastic moduli C_{11} , C_{12} , and C_{44} of the cubic crystal. Through the obtained results of the elastic moduli, the derivative mechanical moduli including Young's modulus, shear modulus, Poisson's ratio, Kleinman parameter, and anisotropy factor are calculated in the fact to demonstrate the mechanical stability of these alloys. Finally, the thermal properties of these alloys are obtained through the quasi-harmonic Debye model using a set of total energy versus volume calculations obtained with FP-LAPW method.

Key words: $Pb_{1-x}Ce_xY$ alloy, mechanical properties, electronic properties, thermodynamic properties, density functional theory.

ملخص:

تم استعمال طريقة الأمواج المستوية FP-LAPW في إطار النظرية الدالية للكثافة (DFT) لدراسة الخصائص البنيوية, الإلكترونية, المرنة و الترموديناميكية للمركبات الثنائية PbS, PbSe, PbTe و المركبات CeS, CeSe, CeTe ومركباتها الثلاثية $Pb_{1-x}Ce_xY$ ($Y = S, Se, Te$). الخواص البنيوية المتوفرة مثل مقادير ثابت الشبكة ومعامل الانضغاط مع مشتقه موافقة للقيم المتوفرة. النتائج المتحصل عليها للبنية الإلكترونية و كثافة الحالات (DOS) تبين أن المركبات $Pb_{1-x}Ce_xY$ ($Y = S, Se, Te$) لها صفة معدنية.

قمنا بحساب الخصائص المرنة لتعيين معاملات المرنة C_{11} , C_{12} et C_{44} . من خلال النتائج التي تم الحصول عليها من معاملات المرنة يتم حساب معامل يونغ, نسبة بواسون, وعامل التباين... لإظهار حقيقة الإستقرار الميكانيكي لهذه المركبات. و أخيرا استخدمنا نموذج ديبي الشبه توافقي لتحديد الخصائص الحرارية و ذلك باستعمال حسابات الطاقة الكلية بدلالة الحجم التي تم الحصول عليها باستخدام طريقة الأمواج المستوية FP-LAPW.

الكلمات المفتاحية: المركبات $Pb_{1-x}Ce_xY$, الخصائص الميكانيكية, الخصائص الإلكترونية, الخصائص الحرارية, النظرية الدالية للكثافة.