

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليدي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
قسم علوم المادة
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Physique

Option : Physique des matériaux

Par: BEN MESSAOUD Cheikh Lakhdar

THEME

**Investigation Théorique D'un Oxyde Chromate
Pour L'optique Non Linéaire.**

Devant le jury :

Mr. KHENCHOUL Saleh

M.C.A

Président

Mr. SOULAH Kouider

M.A.A

Examineur

Mr. LAGOUN Brahim

M.C.A

Rapporteur

Mlle. AMEUR Anfel

/

Co-Rapporteur

Année Universitaire 2019/2020

DEDICACE

En cette circonstance, je dédie ce modeste travail à :

*MA MÈRE qui m'a donné la vie, le symbole de
tendresse, Qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite.*

*MON PÈRE a toujours été un soutien, et protecteur à travers
ses multiples appels, et conseils,*

*MES FRÈRES ET SŒURS : Aïcha, Fatima, Ammar, Souria,
Hayat, Khadra, Mourad, Abdenour et Aymen pour leur
encouragement et leur soutien,*

*A toute la famille et surtout mon cousin Elhorma
Que ALLAH ait son âme.*

A TOUS MES PROFESSEURS et TOUS MES AMIS

*A tous ceux qui ont sacrifié leur temps pour la science. Et à tous
ceux qui ont utilisé la science pour le bien. Et la prospérité de
l'humanité.*

B.M.Cheikh

REMERCIEMENTS

Je remercie ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de terminer ce travail.

*J'aimerais tout d'abord exprimer mes remerciements les plus vifs à mon encadreur de mémoire Monsieur **LAGOUN Brahim**, Maître de Conférences-A à l'université Ammar Thelidji de Laghouat. Je lui exprime particulièrement toute ma reconnaissance pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, de ses qualités humaines et de sa constante disponibilité.*

*Je tiens à remercier mon co-encadreur M^{lle} **AMEUR Anfel** doctorante à l'université Ammar Thelidji de Laghouat pour son aide précieuse dès mes débuts dans ce domaine de recherche.*

*J'exprime mes sincères remerciements à monsieur **KHENCHOU L Saleh**, Maître de Conférences-A à l'université Ammar Thelidji de Laghouat, d'avoir accepté de présider le jury de cette mémoire.*

*Mes vifs remerciements vont également aux Mr. **SOULAH Kouider**, Maître – Assistant-A à l'université Ammar Thelidji de Laghouat pour l'intérêt qui 'il est porté à mon initiation à la recherche en acceptant d'examiner ce travail et de l'enrichir par leurs propositions.*

J'adresse mes vives reconnaissances à tous les membres du laboratoire de Physique des matériaux de l'université de Laghouat, où ce travail a été réalisé.

J'exprime ma gratitude à toute personne qui m'a enseigné ou m'a appris Enfin, ,je tiens à remercier tous les personnes qui ont participé de près ou de loin, dans la réalisation de ce travail.

A tous un grand merci.

B.M. CheikH

LISTE DES FIGURES

CHAP	N°	Titre	Page
I.G	1	La génération de second harmonique.	2
CHAPITRE I	1	Expérience de Franken sur un cristal de quartz.	5
	2	Diagramme d'énergie (a) et Géométrie (b) de la GSH.	7
	3	La somme (a) et la déférence (b) de fréquence, amplification paramétrique (c).	8
	4	Accord de phase par biréfringence.	11
	5	Environnement tétraédrique d'un ligand chromate.	14
CHAPITRE II	1	Diagramme de résolution des équations de Kohn Sham.	23
	2	Variation de la fonction d'onde et de potentiel dans les deux régions atomiques.	27
	3	Les deux parties de l'espace atomique, (I) les sphères MT, (II) la région interstitielle.	28
	4	L'échantillonnage de la première zone de Brillouin.	30
CHAPITRE III	1	Projection selon la direction [001] du cristal RbLiCrO ₄ .	47
	2	Structure cristalline de RbLiCrO ₄	48
	3	Structure cristalline de AgBi(CrO ₄) ₂	48
	4	Structure de bande du AgBi (CrO ₄) ₂ par GGA-PBE.	52
	5	Structure de bande du AgBi (CrO ₄) ₂ par TB-mBJ.	52
	6	Structure de bande du RbLiCrO ₄ par GGA-PBE.	53
	7	Structure de bande du RbLiCrO ₄ par TB-mBJ.	53
	8	Densité électronique du AgBi(CrO ₄) ₂ .	54
	9	Densité d'état électronique totale et partielle du AgBi(CrO ₄) ₂ .	55
	10	Densité de charge électronique du RbLiCrO ₄ .	56
	11	Densité d'état électronique totale et partielle du RbLiCrO ₄ .	56
	12	La fonction diélectrique de AgBi(CrO ₄) ₂ selon l'axe x et z.	57
	13	La fonction diélectrique de RbLiCrO ₄ selon l'axe x et z.	57
	14	La réflectivité R(ω), la perte d'énergie L(ω), l'indice de réfraction n(ω) l'absorption I(ω) et de AgBi(CrO ₄) ₂ .	59
	15	La réflectivité R(ω), la perte d'énergie L(ω), l'indice de réfraction n(ω) l'absorption I(ω) et de RbLiCrO ₄ .	59
	16	La Birefringence du AgBi(CrO ₄) ₂ « A » et RbLiCrO ₄ « B ».	60
	17	Le Module de Young en 3D du AgBi(CrO ₄) ₂ « A » et RbLiCrO ₄ « B ».	64
	18	Le Module de Young en 2D du AgBi(CrO ₄) ₂ « A » et RbLiCrO ₄ « B ».	64
	19	Le Module de compressibilité en 2D du AgBi(CrO ₄) ₂ « A » et RbLiCrO ₄	64
	20	Le Module de compressibilité en 3D du AgBi(CrO ₄) ₂ « A » et RbLiCrO ₄	65

LISTE DES TABLEAUX

CHAP	N°	Titre	Page
CH. II	1	Unité atomiques utilisée en DFT et leurs équivalent dans le système international (SI).	18
CHAPITRE III	1	Paramètres de maille de $RbLiCrO_4$.	49
	2	Paramètres de maille de $AgBi(CrO_4)_2$.	49
	3	Positions atomiques de $RbLiCrO_4$.	50
	4	Positions atomiques de $AgBi(CrO_4)_2$.	50
	5	Les pic majeures et les transition optiques $AgBi(CrO_4)_2$.	58
	6	Les pic majeures et les transition optiques $RbLiCrO_4$.	58
	7	Les constants élastiques calculés C_{ij} (en GPa) de $AgBi(CrO_4)_2$.	61
	8	Les constants élastiques calculés C_{ij} (en GPa) de $RbLiCrO_4$.	61
	9	Module de compressibilité (B), module de cisaillement (G), Module de Young (E) et coefficient de poisson (ν).	62
	10	Les indices d'anisotropie calculés .	64
	11	Calcul longitudinal (v_l en m / s), transversal (v_t en m / s), vitesse moyenne du son (v_m en m / s) et température Debye (Θ_D en K) .	66
	12	les coefficients piézoélectriques d_{ij} (pC/N) de $AgBi(CrO_4)_2$.	66
	13	les coefficients piézoélectriques d_{ij} (pC/N) de $LiRbCrO_4$.	66
	14	les coefficients optiques non linéaires d_{ij} (Pm / V) de $AgBi(CrO_4)_2$.	67
	15	Coefficients électro-optiques (pm/V) de $AgBi(CrO_4)_2$.	67
	16	les coefficients optiques non linéaires d_{ij} (Pm/V) de $LiRbCrO_4$.	67
	17	coefficients électro-optiques (pm/V) de $LiRbCrO_4$..	68

SOMMAIRE

TABLE DES MATIERES

DEDICACE.....	II
REMERCIEMENTS.....	III
TABLE DE MATIERE.....	IV
LISTE DES FIGURES.....	VII
LISTE DES TABLEAUX.....	VIII
Introduction générale :	1
Références bibliographiques	4
<u>CHAPITRE I : Matériaux Oxydes Pour L'optique Non Linéaire</u>	
I.1. Introduction.....	5
I.2. L'Optique non linéaire.....	5
I.2.1. Interaction matière-rayonnement.....	5
I.2.2. L'Optique non linéaire quadratique :	7
I.2.3. Les principaux phénomènes ONL quadratiques :	7
● a- La génération du second harmonique GSH.....	7
● b- Le redressement optique :	7
● c- La somme et la différence de fréquences :	8
● d- L'effet électro-optique linéaire ou effet Pokel.....	8
● e- L'amplification paramétrique :	8
I.3. Susceptibilité non linéaire	8
I.4. Les conditions nécessaires pour l'activité optique quadratique.....	10
➤ I.4.1. L'absence de centre de symétrie :	10
➤ I.4.2. Fenêtre de transparence :	10
➤ I.4.3. Seuil de dommage élevé :	10
➤ I.4.4. L'anisotropie optique :	11
➤ I.4.5. La Stabilité chimique et thermique :	11
➤ I.4.6. Le bon comportement mécanique :	12
I.5. Des matériaux pour L'ONL quadratiques	12
I.5.1. Des matériaux oxydes :	12
● Les borates :	12
● Les phosphates :	13
● Les iodates métalliques:	13

SOMMAIRE

● Les niobates (MNbxOy) :	13
I.5.2. Les Chromates Métalliques :	14
I.6. Références bibliographiques.....	15
<u>CHAPITRE II : Aperçu Sur Le Cadre Théorique</u>	
II.1. Introduction.....	17
II.2. L'équation de Schrödinger.....	17
II.3. Résolution de l'équation de Schrödinger	19
II.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer :	19
II.3.2. Les approximations Hartree et Hartree-Fock :	19
II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	20
II.4.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :	21
II.4.2. Les équations de Kohn et Sham :	21
II.4.3 Résolution des équations de Kohn-Sham :	23
II.5. Fonctionnelle d'échange et de corrélation	24
II.5.1. L'Approximation de la densité locale (LDA) :	24
II.5.2. L'Approximation du gradient généralisé (GGA) :	24
II.5.3. Les fonctionnelles hybrides :	25
II.5.4. Potentiel de Becke et Johnson modifié Mbj :	25
II.6. Méthodes de calcul des structures électroniques des solides.....	26
II.6.1. Méthode des pseudopotentiels (P.P) :	26
II.6.2. Méthode tout électrons (FP-LAPW) :	27
II.7. Paramètre de calcul.....	29
II.7.1. Théorème de Bloch.....	29
II.7.2. Échantillonnage de la zone de Brillouin et l'énergie de coupure :	30
II.7.2.A – Échantillonnage de la zone de Brillouin :	30
II.7.2.B. L'énergie cinétique de coupure :	31
II.8. La théorie de la fonctionnelle de la densité perturbée	31
II.8.1. Introduction :	31
II.8.2. Principe :	32
II.9. La théorie moderne de la polarisation.....	33
II.10. Les propriétés optiques.....	35
II.10.1. Les propriétés optiques linéaire :	35
II.10.2. Les propriétés optiques non linéaire :	37
II.11. Les propriétés élastiques et piézoélectriques	37

SOMMAIRE

II.11.1. Les propriétés élastiques :	37
II.11.2. Les coefficients piézoélectriques :	40
II.12. Conclusion.....	42
II.13. Références bibliographiques	43

CHAPITRE III : Résultats Et Discussion

III.1. Introduction	46
III.2. Procédures du calcul par la DFT	46
III.3. Les structures de nos matériaux.....	47
III.3.1. La structure de “ RbLiCrO4 ” :	47
III.3.2. La structure de “ AgBi(CrO4)2 ” :	48
III.4. Propriétés structurales :.....	49
III.5. Propriétés électroniques :	51
III.5.1. Structure de bande électronique :	51
III.5.2. Densité d'état électronique (DOS) :	53
III.6. Propriétés optiques.....	55
III.6.1. L'absorption $I(\omega)$:	59
III.6.2. Indices de réfraction $n(\omega)$:	59
III.6.3. La perte d'énergie $L(\omega)$:	59
III.7. Propriétés élastiques :	60
III.7.1. Les constantes et les modules élastiques :	60
III.7.2. Anisotropie du comportement élastique :	61
III.7.3. Température de Debye :	64
III.8. Les coefficients piézoélectriques.....	65
III.9. Les coefficients NLO et électro-optique EO.....	66
III.10. Références bibliographiques	68
Conclusion générale :.....	70
RESUME.....	



Introduction Générale

Introduction Générale

La possibilité de non-linéarités dans l'interaction entre le champ électromagnétique et la matière atomique, a été envisagée théoriquement dès la fin des années 1920 Par Paul Dirac et Maria Goeppert-Mayer [1]. Si des effets non linéaires ont été observés dans le domaine des ondes centimétriques dans les années 1950 [1], de tels effets apparaissant dans l'interaction lumière-matière n'ont formé un domaine d'étude nouveau qu'à partir de l'invention du LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation)¹ en 1961 [2] par le physicien américain Théodore Maiman. À partir de 1962, le corpus théorique de cette discipline est mis en place². Ensuite, en une vingtaine d'années tout au plus, l'essentiel des manipulations non linéaires de la lumière ont été réalisées de manière contrôlée. Depuis lors, outre des expériences très spécifiques de laboratoire, l'Optique Non Linéaire est utilisée de façon usuelle dans les manipulations instrumentales des faisceaux laser, pour créer des sommes ou des différences de fréquences optiques par exemple.

Les sources lumineuses ordinaires, comme le soleil ou les ampoules à incandescence émettent une lumière qui se propage dans toutes les directions de l'espace. La lumière observée est en réalité une superposition en un arc en ciel qui révèle de multiples ondes lumineuses, qui n'ayant pas été émises en même temps, oscillent de manières indépendantes les unes des autres. Au contraire, le laser permet de générer une lumière cohérente, monochromatique de forte intensité par émission stimulée [3]. Plusieurs de ces propriétés sont utilisées dans les domaines des télécommunications, de la médecine, de l'usinage, du stockage optique de l'information, de la télémétrie ou de la détection des polluants... [2-4]. Les sources laser les plus couramment utilisées sont les diodes laser avec un rendement énergétique élevé et une fabrication peu coûteuse. Cependant une diode laser a une couleur définie et invariable. Ces contraintes constituent un fort handicap lorsque les applications mettent en jeu l'utilisation de gammes spectrales étendues. Des centaines de diodes peuvent être alors nécessaires. Une solution pour diversifier les longueurs d'onde disponibles à partir des lasers actuels est en fait apparue très peu de temps après la démonstration de l'effet laser.

En 1961, Franken met en évidence le premier effet d'optique non linéaire. A l'aide d'un monocristal de quartz, il réussit à produire le second harmonique (doublement de fréquence) (**Fig- .1**) de l'émission laser du rubis [5]. Ainsi un rayonnement laser de longueur d'onde 0.694 μm est envoyé sur le cristal qui réémet une nouvelle longueur d'onde 0.347 μm . Un cristal non

¹ : La configuration d'un laser a été inventée par Gordon Gould (1920-2005) en 1957. Le premier laser, un laser à rubis (émettant à 694 nm), a été l'œuvre de Theodore Maiman (né en 1927) en 1960 [1].

² : En large partie grâce aux travaux de Nicolaas Bloembergen.

Introduction Générale

linéaire soumis à l'action de deux longueurs d'onde aura la possibilité de réaliser la somme ou la différence de fréquences [6].

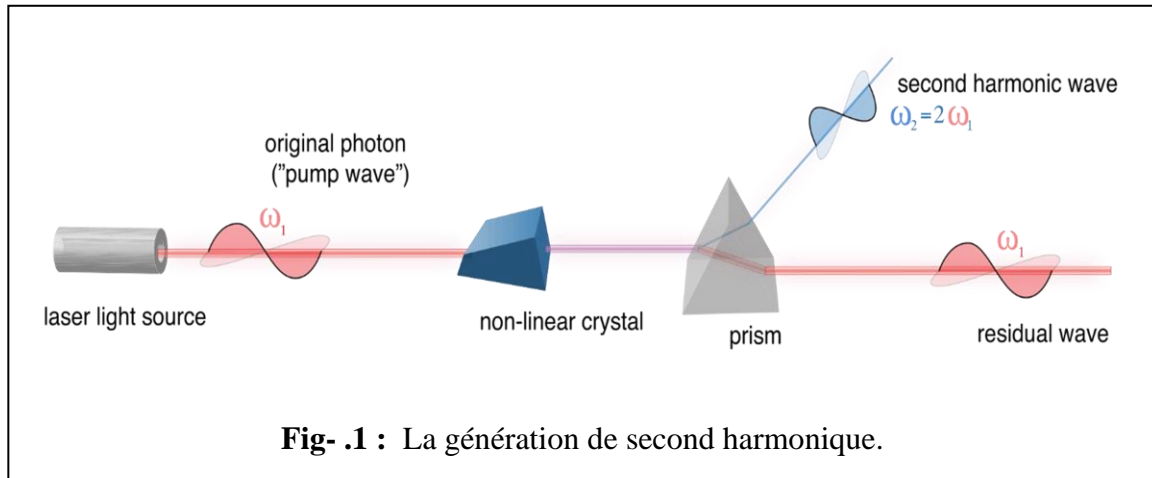


Fig- .1 : La génération de second harmonique.

La condition *sine qua non* pour qu'un matériau soit non linéaire, est que sa structure soit non centrosymétrique. A partir d'un seul laser, on peut obtenir la génération de second harmonique sur toute une plage continue de longueurs d'onde en utilisant le phénomène d'oscillation paramétrique optique (OPO). Il est ainsi possible de moduler les fréquences émises et d'explorer des zones du spectre électromagnétique inaccessible auparavant avec des lasers habituels.

La plupart des matériaux ONL actuellement utilisés ont des applications qui vont du proche UV, en passant par le domaine du visible au proche infrarouge autour de la première fenêtre de transparence de l'atmosphère utilisée par les télécommunications (1.33-1.5 μm) : projection couleur, stockage optique haute densité, communications sous-marines, etc... Il existe deux autres fenêtres de transparence de l'atmosphère dans le moyen IR, les fenêtres II (3-5 μm) et III (8-12 μm) qui peuvent présenter de nouvelles applications en particulier dans le domaine de l'armement avec le développement de dispositifs anti-vision infrarouges (lampes de forte intensité et lasers divers) [7] ou encore pour améliorer les systèmes anti-missiles équipant les avions militaires et de ligne [6]. L'une des applications les plus intéressantes des matériaux ONL se situe dans le domaine de l'environnement. Ces matériaux peuvent être utilisés dans des systèmes comme le LIDAR (Light Detection And Ranging) ou DIAL (Differential Absorption LIDAR) pour la détection, à distance et in situ, d'aérosols ou d'agents chimiques dans l'atmosphère. Plusieurs gaz toxiques et/ou à effet de serre absorbent dans la gamme de longueur d'onde 3-5 μm [8] offrant ainsi des « signatures » uniques de leur présence. Les sources laser utilisées doivent donc être capables d'émettre à ces longueurs d'onde [9].

Introduction Générale

Dans les années 70's les recherches ont prouvé que pour augmenter la probabilité d'avoir des matériaux avec une structure acentriques il faut prendre une des voies suivantes [10] :

- L'utilisation de polyèdre de type MO_n comme unité efficace contenant des cations qui possèdent l'effet Jahn-Teller du second ordre, comme les métaux de transitions avec la configuration électronique d_{10} (Ti_{+4} , Nb_{+5} , Ta_{+5} , Mo_{+6} , W_{+6} , ...)
- Prendre des groupes ioniques avec un doublet électronique libre (*lone paire*) stéréochimiquement actif comme unité efficace d'élaboration (IO_{3-1} , TeO_{x-n} , ...).
- L'emploi des groupements contenant des orbitales π , qui sont non centrosymétrique (BO_{3-3} , B_3O_{6-3} , ...)
- L'utilisation de cations métalliques porteurs d'un *lone paire* avec la configuration d_0 (Tl_{+1} , Pb_{+2} , Sn_{+2} , Sb_{+3} , Bi_{+3} , Se_{+4} , Te_{+4}).

On s'est fixé comme un objectif principal dans ce travail de réexaminées les propriétés structurales, électroniques, élastiques, piézoélectriques, et optiques linéaire et non linéaire pour deux matériaux de la famille chromate par les deux méthodes.

Ce manuscrit est constitué de trois chapitres qui sont brièvement résumés ici :

- Le chapitre I introduit les principales notions de l'optique non linéaire et les exigences requises pour les matériaux ONL, une mise au point sur les matériaux oxides pour l'ONL.

- Le chapitre II présente les fondements théoriques de l'outil de la simulation utilisé, à savoir la DFT et principalement sur la théorie moderne de la polarisation et la théorie de la fonctionnelle de la densité perturbée DFPT, développés récemment.

- le chapitre III, est consacré aux résultats obtenus pour les matériaux étudiés : $RbLiCrO_4$ et $AgBiCr_2O_8$, par les deux méthodes utilisées FP-LAPW et la méthode des pseudo potentiels PW-PP. Pour chaque matériau, nous présentons les propriétés structurales, électroniques, élastiques, piézoélectriques, optique et les propriétés non linéaires : ONL.

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

Références bibliographiques

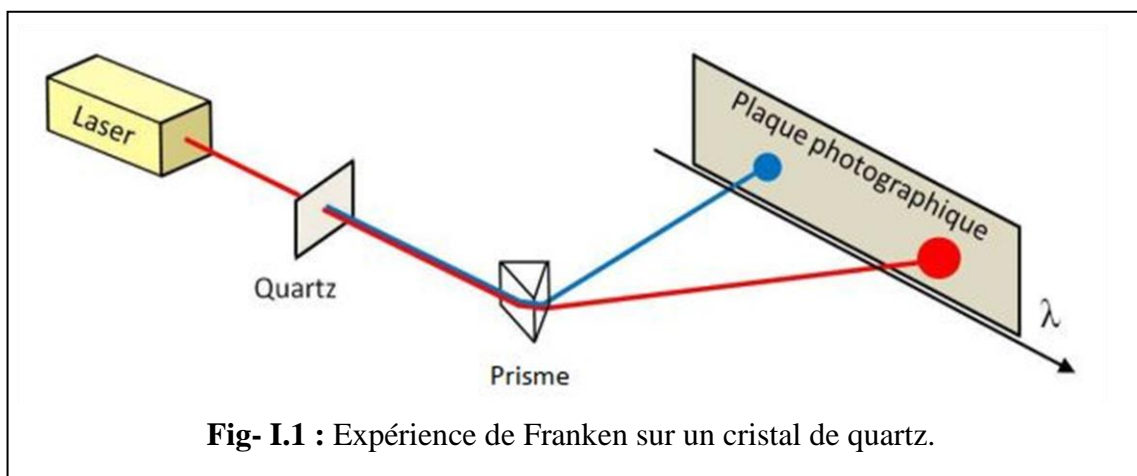
- [1] : Bernardot, Frédéric. "Introduction à l'Optique Non Linéaire." (2004).
- [2] : S. G. Anderson. *Laser Focus World*. (2001).
- [3] : La lumière quantique. Les dossiers de La Recherche 38 (2010) Février 2010.
- [4] : J. W. Scott; Vertical cavity lasers facilitate gigabit communications; *Laser Focus World*;75-78; (1998).
- [5] : [5] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich; *Phys. Rev. Let.*; 7; 118-119 (1961).
- [6] : Suffren, Yan. Synthèses et études structurales de complexes à oxo-anion de l'iode (V): vers de nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire quadratique. Diss. 2010.
- [7] : Fernelius, O. N. C.; Hopkins, F. K.; Ohmer, M. C.: SPIE conference on Operational Characteristics and Crystal Growth of Nonlinear Optical Materials. 3793 (1999).
- [8] : W. Chen, G. Mouret, D. Boucher, F. K. Tittel; *Appl. Phys.*; B72; 873-876; (2001).
- [9] : Taouti, M. B. Synthèses et caractérisations structurales d'iodates métalliques, matériaux lasers convertisseurs de fréquences. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier-Grenoble et Batna-Algérie (2008).
- [10] : LAGOUN, Brahim. Calcul ab-initio des propriétés physiques de quelques nouveaux matériaux potentiels pour l'optique non linéaire quadratique 2016.

Chapitre I

**Matériaux Oxydes Pour
L'optique Non Linéaire**

I.1. Introduction

Avant la découverte du premier laser par Maimann et son équipe en 1960 (laser à rubis : $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$) [1], on ne pouvait pas imaginer l'interaction de la lumière avec la matière. La modification de longueur d'onde ne pouvait se faire que par des phénomènes d'absorption et d'émission. Ce n'est qu'après l'invention du laser en 1961 que Franken [2] et ses collaborateurs ont mis en évidence le premier phénomène d'optique non linéaire. C'était la génération du second harmonique de l'émission laser du rubis par un cristal de quartz (**Fig- I.1**). En effet seule la forte intensité lumineuse produite lors de l'émission stimulée peut permettre l'observation de ces effets non linéaires.



I.2. L'Optique non linéaire

L'ensemble des phénomènes résultant d'une interaction rayonnement – matière ayant une réponse diélectrique non linéaire en fonction de l'excitation est regroupé sous l'appellation : Optique Non Linéaire.

I.2.1. Interaction matière-rayonnement :

Un matériau peut être essentiellement considéré comme un ensemble de particules chargées (noyaux et électrons, ions éventuellement). Soumises à un champ électrique, les charges tendent à se déplacer : les charges positives dans le sens du champ électrique, les charges négatives dans le sens opposé [4].

Chapitre I : Matériaux Oxydes Pour L'optique Non Linéaire

Lorsqu'une onde lumineuse peu intense se propage dans un matériau, elle excite les électrons du milieu qui vibrent à la même fréquence que l'excitation, et qui réémettent ensuite une onde de même fréquence optique, la polarisation P reste proportionnelle au champ E . C'est le domaine de « l'optique linéaire ». Dans ce cas, la polarisation macroscopique induite par l'onde optique s'exprime de façon linéaire en fonction du champ électrique sous la forme :

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \epsilon_0 \cdot \chi^{(1)} \vec{E} \quad \text{Eq I.1}$$

Tell que :

- \vec{P}_0 : est la polarisation spontanée du matériau,
- ϵ_0 : la permittivité diélectrique du vide,
- $\chi^{(1)}$: la susceptibilité électrique linéaire du milieu (tenseur de rang 2),
- \vec{E} : le champ électrique de l'onde incidente.

Les fortes intensités lumineuses émises par les lasers produisent des champs électriques dont les ordres de grandeur s'approchent de ceux mis en jeu dans les liaisons covalentes. Elles provoquent une anharmonicité du mouvement de vibration des électrons autour de leur position d'équilibre. L'électron réémet donc des fréquences optiques différentes de celles de son excitation. La polarisation dévie alors du régime linéaire, La réponse est dite « non linéaire ». La polarisation P doit alors être développée en fonction des puissances croissantes du champ électrique [5-6] :

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \epsilon_0 \cdot (\chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \chi^{(2)} \cdot \vec{E} \wedge \vec{E} + \chi^{(3)} \cdot \vec{E} \wedge \vec{E} \wedge \vec{E} \dots \quad \text{Eq I.2}$$

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} \dots = \vec{P}_0 + \vec{P}^{(L)} + \vec{P}^{(NL)} \quad \text{Eq I.3}$$

Avec :

- $\chi^{(n)}$: Est la susceptibilité macroscopique d'ordre n (un tenseur de rang $n+1$),
- $\vec{P}^{(L)}$: Est la polarisation linéaire,
- $\vec{P}^{(NL)}$: La polarisation non linéaire,
- « \wedge » : indique un produit tensoriel et « \cdot » : un produit contracté,
- Le terme $\epsilon_0 \cdot \chi^{(2)} \cdot \vec{E} \wedge \vec{E}$ est appelé polarisation quadratique,
- Le terme $\chi^{(3)} \cdot \vec{E} \wedge \vec{E} \wedge \vec{E} \dots$ est appelé polarisation d'ordre 3...etc.

I.2.2. L'Optique non linéaire quadratique :

La polarisation de deuxième ordre (**Eq I.4**) permet de mettre en évidence l'ensemble des phénomènes d'optique non linéaire quadratique. Dans le cas d'un matériau possédant un centre de symétrie (structure centrosymétrique), ces phénomènes ne sont pas observables. Par contre, dans le cas d'un matériau non centrosymétrique les ondes cohérentes excitées dans le milieu auront des fréquences produites par un mélange de fréquences [7].

La polarisation quadratique s'écrit :

$$\vec{P}(\omega_3) = \varepsilon_0 \cdot \chi^{(2)} \cdot \vec{E}(\omega_1) \wedge \vec{E}(\omega_2) \quad \text{Eq I.4}$$

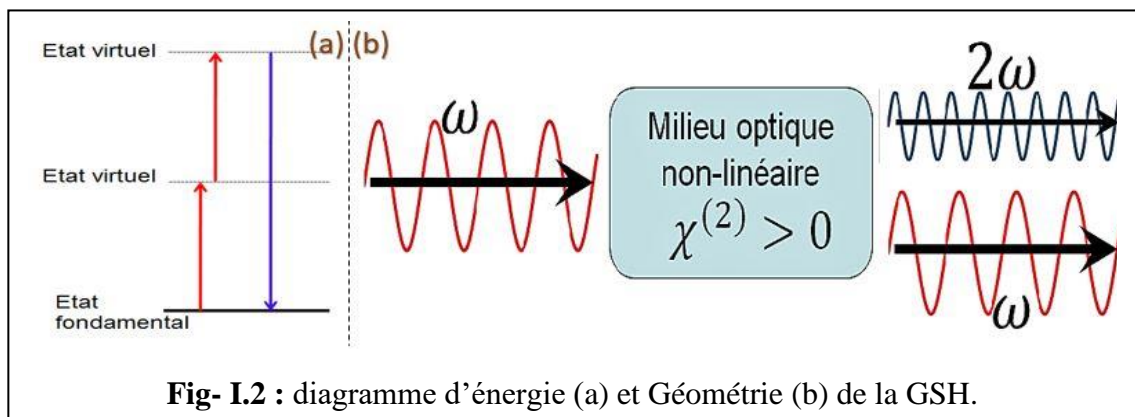
Où : $\omega_3 = \omega_1 \pm \omega_2$ ce qui est à l'origine des phénomènes d'optique non linéaire quadratique.

I.2.3. Les principaux phénomènes ONL quadratiques :

Le mélange de fréquences donne naissance à plusieurs phénomènes :

✚ a- La génération du second harmonique GSH : $\omega \pm \omega \Rightarrow 2\omega$

La découverte de la GSH a permis de développer de nouvelles sources lumineuses dans des domaines du spectre électromagnétique qui n'étaient pas accessibles avec des sources laser classiques. On peut expliquer le phénomène de GSH énergétiquement par l'absorption de deux photons ω puis l'émission d'un seul photon 2ω (**Fig- I.2**). L'absorption du second photon est possible sous la condition que le premier niveau énergétique soit peuplé, d'où la nécessité d'un signal intense [8].



✚ b- Le redressement optique : $\omega - \omega \Rightarrow 0$

Une polarisation induite constante dans le temps, formée par deux ondes de fréquence non nulle et créant un champ électrique continu dans le matériau ($\omega_3 = 0$) [9].

Chapitre I : Matériaux Oxydes Pour L'optique Non Linéaire

✚ c- La somme et la différence de fréquences : $\omega_1 \pm \omega_2 \Rightarrow \omega_3$

Quand deux ondes incidentes de fréquence ω_1 et ω_2 arrivent sur le cristal, elles donnent naissance à des polarisations d'ordre 2 de fréquence $\omega_1 + \omega_2$ (processus d'addition de fréquences) ou $\omega_1 - \omega_2$ (processus de différence de fréquences). La génération de deuxième harmonique est un cas particulier (dégénéré) de somme de fréquences (**Fig- I.3**).

✚ d- L'effet électro-optique linéaire ou effet Pockel : $0 + \omega \Rightarrow \omega$

Dans le cas particulier où l'un des deux champs électriques est statique ($\omega = 0$), on peut observer l'effet électro-optique linéaire ou effet Pockels (1893) qui correspond à la modification de l'indice de réfraction du matériau, ceci étant lié à l'apparition d'une biréfringence artificielle dans le milieu créé par le champ électrique statique.

✚ e- L'amplification paramétrique : $-\omega_1 + \omega_2 \Rightarrow \omega_3$

Un faible signal optique (ω_1) se couple avec un faisceau pompe intense (ω_2) et produit une onde appelée l'idler (ω_3). Cet idler va à son tour se combiner avec la pompe pour amplifier le signal ($\omega_2 - \omega_3 = \omega_1$) (**Fig- I.3**).

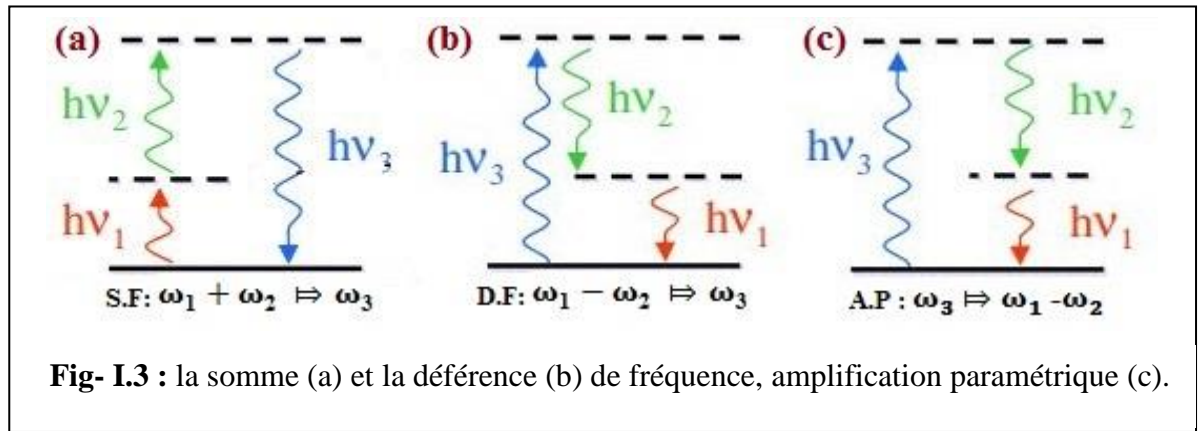


Fig- I.3 : la somme (a) et la différence (b) de fréquence, amplification paramétrique (c).

I.3. Susceptibilité non linéaire

L'équation (**Eq I.4**) peut être mise sous la forme tensorielle suivante :

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \frac{\epsilon_0}{2} \begin{pmatrix} \chi_{xxx} & \chi_{xyy} & \chi_{xzz} & \chi_{xyz} & \chi_{xxz} & \chi_{xxy} \\ \chi_{yxx} & \chi_{yyy} & \chi_{yzz} & \chi_{yyz} & \chi_{yxz} & \chi_{yxy} \\ \chi_{zxx} & \chi_{zyy} & \chi_{zzz} & \chi_{zyz} & \chi_{zxx} & \chi_{zxy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_x E_y \\ 2E_x E_z \end{pmatrix} \quad \text{Eq I.5}$$

Chapitre I : Matériaux Oxydes Pour L'optique Non Linéaire

La susceptibilité $\chi_{ijk}^{(2)}$ du second ordre conditionne les effets quadratiques d'optique non linéaire elle est représentée par un tenseur d'ordre 3, avec en principe 27 éléments, mais puisque L'équation (Eq I.4) est insensible à la permutation du champ électrique le nombre d'éléments est réduit à 18 [5-10]. En général, le terme $\chi_{ijk}^{(2)}$ est substitué par le terme d_{ijk} . La relation entre les deux termes est la suivante : $d_{ijk} = \frac{1}{2}\chi_{ijk}^{(2)}$

La notation contractée suivante est utilisée pour le tenseur $d_{ijk} = d_{il}$:

jk	11	22	33	23, 32	31, 13	12, 21
1	1	2	3	4	5	6

Le tenseur de rang 3 de susceptibilité non linéaire est alors représenté par la matrice 3 x 6

$$\text{suyvante : } d_{il} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \quad \text{Eq I.6}$$

Maintenant, la matrice ne comporte plus que 18 éléments. Dans le cas des cristaux centrosymétriques, tous ces éléments sont égaux à 0. Pour les 21 classes cristallines non centrosymétriques, le nombre des éléments indépendants de la matrice d_{il} est réduit jusqu'à 10 en considérant les conditions de symétrie de Kleinman qui supposent que la susceptibilité non linéaire est essentiellement indépendante des fréquences optiques utilisées [11]. Finalement, les conditions de symétrie de Kleinman conduisent à la matrice (Eq I.7) de par les relations suivantes :

$$d_{21} = d_{16} ; d_{24} = d_{32} ; d_{31} = d_{15} ; d_{13} = d_{35} ; d_{12} = d_{26} ; d_{34} = d_{23} ; d_{14} = d_{36} = d_{25}$$

$$d_{il} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{16} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{14} & d_{12} \\ d_{15} & d_{24} & d_{33} & d_{23} & d_{13} & d_{14} \end{pmatrix} \quad \text{Eq I.7}$$

On donne ici les tenseurs pour des structures cristallines qui nous intéressent dans ce travail. La classe 6 (hexagonal) pour le **RbLiCrO₄**, et $\bar{4}$ (tétragonale) pour le **AgBi(CrO₄)₂** :

$$\text{Hexagonal } 6 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{Eq I.8}$$

$$\text{Tétragonale } \bar{4} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \bar{d}_{15} & d_{14} & 0 \\ d_{15} & \bar{d}_{15} & 0 & 0 & 0 & d_{14} \end{pmatrix} \quad \text{Eq I.9}$$

I.4. Les conditions nécessaires pour l'activité optique quadratique

Les résultats encourageants d'utilisation de cristaux à propriétés non linéaires ont déclenché le développement de nombreux cristaux. Les cristaux candidats à ce type d'applications doivent avoir les propriétés suivantes :

➤ I.4.1. L'absence de centre de symétrie :

Pour un système matériel Centrosymétrique (c'est-à-dire ayant un centre d'inversion), la susceptibilité non linéaire $\chi^{(2)}$ doit disparaître de manière identique. Nous supposons que la polarisation non linéaire est donnée par :

$$\vec{P}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \cdot \vec{E}^2 \quad \text{Eq I.10}$$

Si nous changeons maintenant le signe du champ électrique appliqué $E(t)$, le signe de la polarisation induite $P(t)$ doit également changer, car nous avons supposé que le milieu possède une symétrie d'inversion et la polarisation et le champ électrique sont des vecteurs polaires (ils changent de signe sous l'effet d'inversion de l'espace).

Par conséquent, la relation (**Eq I.9**) doit être remplacée par :

$$-\vec{P}(t) = \varepsilon_0 \cdot \chi^{(2)} [-\vec{E}^2] \quad \text{Eq I.11}$$

Ce qui montre que

$$-\vec{P}(t) = \varepsilon_0 \cdot \chi^{(2)} \vec{E}^2 \quad \text{Eq I.12}$$

En comparant ce résultat avec l'équation (**Eq I.9**), on constate que $\vec{P}(t)$ doit être égal à $-\vec{P}(t)$, ce qui ne peut se produire que si $P(t)$ disparaît de manière identique. Ce résultat montre que

$$\chi^{(2)} = 0. \quad \text{Eq I.13}$$

On conclut que les phénomènes d'ONL quadratique ne peuvent pas être observés dans les milieux centrosymétriques.

➤ I.4.2. Fenêtre de transparence :

Le matériau doit présenter un large domaine spectral de transparence. La transmission doit également être la plus élevée possible. En effet, le matériau doit être transparent aux longueurs d'onde incidentes, mais aussi à celles générées par les phénomènes non linéaires. Les flux utilisés en ONL provoquent des absorptions non négligeables dans le matériau, pouvant conduire à des phénomènes thermiques importants [9].

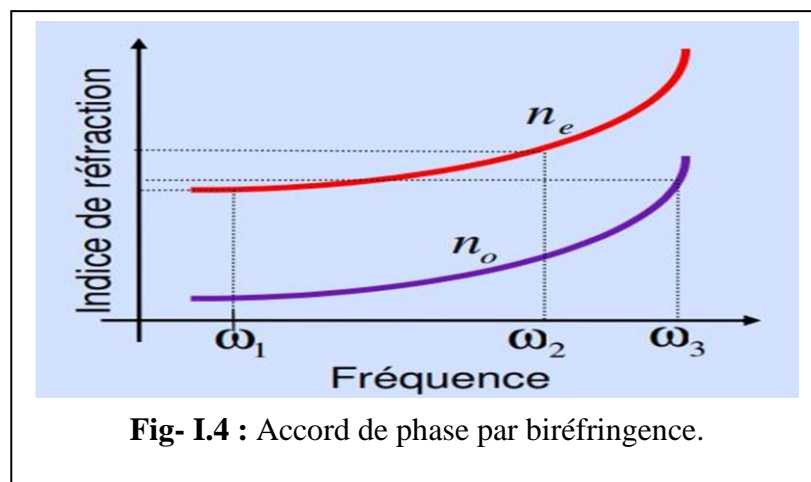
➤ I.4.3. Seuil de dommage élevé :

Un seuil de dommage optique le plus élevé possible, c'est-à-dire la capacité de recevoir un flux de radiation laser en continu qui puisse être rapidement évacué, sans

endommagement. Ce paramètre est important car les phénomènes non linéaires impliquent l'utilisation de flux lumineux intenses [5-6].

➤ I.4.4. L'anisotropie optique :

Si un faisceau laser de fréquences ω (fondamental) incident sur un milieu non linéaire, la polarisation induite du second ordre génère une onde de fréquence 2ω (le second harmonique). À cause de la dispersion chromatique du milieu, les deux ondes le traversent avec deux vitesses différentes $V_1 = \frac{c}{n(\omega)}$ et $V_2 = \frac{c}{n(2\omega)}$. Si le milieu est isotrope, le fondamental et le second harmonique ne seront pas en accord de phase, ce qui rend le processus de doublage de fréquences inefficace. Pour parvenir à réaliser l'accord de phase, soit $V_1 = V_2$ ou bien $n(\omega) = n(2\omega)$, il est nécessaire d'utiliser un matériau anisotrope. Généralement on utilise l'anisotropie du matériau pour trouver l'angle θ idéal pour réaliser l'accord de phase (Fig- I.4) [5].



➤ I.4.5. La Stabilité chimique et thermique :

Le matériau doit être stable chimiquement et thermiquement, c'est à dire qu'il doit résister à l'atmosphère ambiante et aux hautes températures. Si ce n'est pas le cas, la décomposition nécessitera de le remplacer fréquemment ce qui est peu compatible avec une utilisation pratique. Un critère important est l'hygroscopie. Un matériau sensible à l'humidité ambiante nécessitera des traitements de surface afin de le protéger ce qui augmente le coût et, souvent, limite le flux laser incident sur le cristal afin de ne pas endommager le traitement de surface [3].

➤ I.4.6. Le bon comportement mécanique :

Cette condition et la condition de stabilité thermique et chimique sont deux conditions préoccupantes dans les expériences et les applications réelles, et non dans la simulation.

Le bon comportement mécanique du cristal permet d'obtenir la taille et le polissage dans la forme souhaitée sans créer de défauts. Un matériau de dureté trop faible aura une faible résistance mécanique, l'idéal étant d'avoir une dureté intermédiaire afin de pouvoir l'usiner facilement.

I.5. Des matériaux pour L'ONL quadratiques

Depuis l'invention du laser en 1960 et les premières expériences de doublement de fréquence qui ont suivi, de nombreux matériaux inorganiques, organiques ou hybrides pour l'ONL quadratiques ont été étudiés. Actuellement, au niveau du développement industriel, les matériaux pour ONL quadratique sont principalement des oxydes.

I.5.1. Des matériaux oxydes :

Une grande partie des matériaux inorganiques est constituée d'oxydes, ils représentent les matériaux ONL les plus utilisés, ils sont constitués principalement de : niobates, phosphates, borates, les iodates ou encore les chromates qui font l'objet de ce travail de recherche. De façon générale, leur grande stabilité thermique, chimique et mécanique, leur fenêtre de transparence étendue ainsi que leur cristallogénèse bien maîtrisée conduisent à des échantillons de très bonne qualité optique. Et on peut remarquer que les oxydes ont des coefficients d_{ij} du tenseur de susceptibilité quadratique faibles, ceci pouvant s'expliquer par le fait que les électrons de valence intervenant dans les mécanismes ONL et dans les liaisons iono-covalentes sont très peu polarisables [3-5].

On va présenter les principales familles des matériaux oxydes pour l'ONL déjà étudiés ou utilisés.

Les borates :

De nombreux cristaux de cette famille ont été connus par leurs propriétés optiques non linéaires. Ils présentent un domaine de transparence qui s'étend de $3,5\mu\text{m}$ dans l'IR jusqu'à $0,17\mu\text{m}$ dans l'UV. Ils sont caractérisés par des coefficients non linéaires modérés de $0,8\text{pm/V}$ pour LiB_3O_5 [12] et 2pm/V pour $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ [13]. De plus ils offrent un excellent seuil d'endommagement optique ($>10\text{GW/cm}^2$ pour des impulsions de 10ns) associé à un bon accord de phase dans l'UV. L'un des principaux inconvénients, est la complexité de leur croissance

Chapitre I : Matériaux Oxydes Pour L'optique Non Linéaire

crystalline qui se fait en bain fondu à haute température. Enfin, certains d'eux comme les borates de calcium-lanthane sont hygroscopiques [14].

+ Les phosphates :

Il y a deux matériaux couramment utilisés en ONL, le KH_2PO_4 (KDP) et le KTiOPO_4 (KTP).

1/- Le dihydrogénophosphate de potassium (KDP) possède des coefficients de susceptibilité non linéaire peu élevés (0.435 pm. V⁻¹), cependant ce matériau très stable thermiquement a un seuil de dommage optique très important pouvant atteindre 100 GW.cm⁻². Ce composé est le plus ancien des matériaux utilisés en ONL, sa cristallogénèse en solution aqueuse à basse température, totalement maîtrisée, permet d'obtenir des cristaux massifs d'excellente qualité optique [5].

2/- Le titanyl phosphate de potassium (KTP) synthétisé et caractérisé pour la première fois au laboratoire de cristallographie par Tordjman et ses collaborateurs, fait partie des matériaux les plus utilisés en ONL. Le KTP est un matériau dont les propriétés physicochimiques remarquables sont associées à des termes de susceptibilité non linéaire élevés. La structure du KTP est constituée de chaînes hélicoïdales polymères $(\text{TiO}_6)_n$ reliées entre elles par des tétraèdres PO_4 . Le KTP est stable du point de vue chimique, thermique et mécanique, il possède une fenêtre de transparence intéressante (0,35-4,5 μm), sa croissance cristalline est bien maîtrisée, comme le KDP [5].

+ Les iodates métalliques :

Cette famille de matériaux possède des propriétés très importantes : les iodates métalliques présentent une bonne stabilité thermique dépassant dans le cas général les 400 °C, un très large domaine de transparence, qui débute de 0.3 μm dans UV jusqu'au début de l'IR lointain, les tests SHG sur poudre ont montré qu'ils ont des bons coefficients d'optique non linéaire et un seuil élevé d'endommagement optique [15]. Le handicap majeur pour ces matériaux c'est la maîtrise de leur croissance cristalline [5].

+ Les niobates (MNbxOy) :

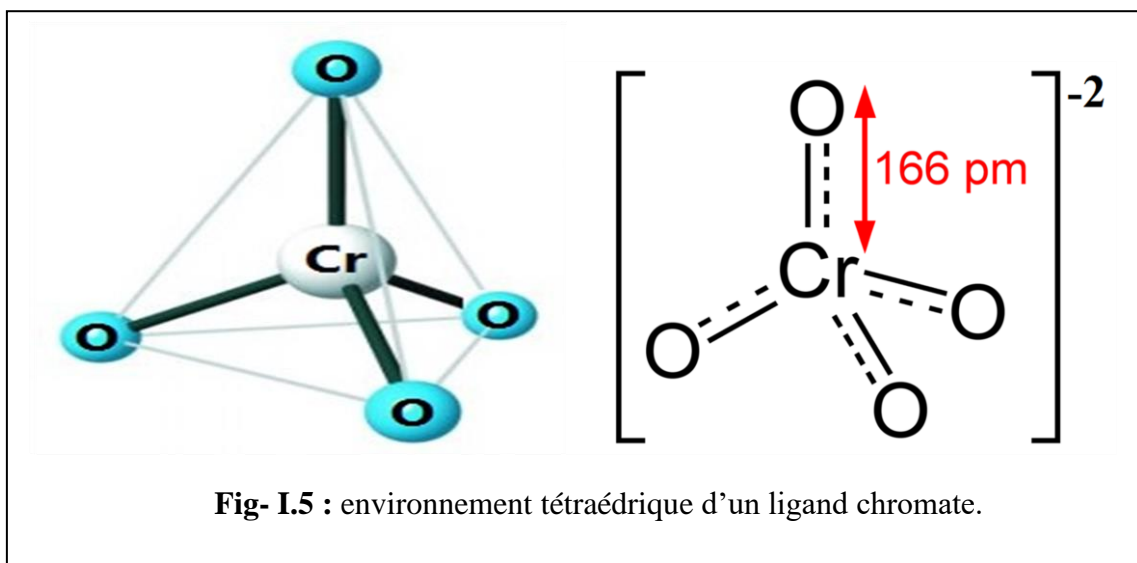
Dans cette famille, on retrouve LiNbO_3 , KNbO_3 , $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN) [5], et $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) [16], quartes matériaux non Centrosymétrique qui sont utilisés pour leurs propriétés non linéaires avec un domaine de transparence qui s'étend de 0.33 μm dans l'UV à 5.5 μm dans l'IR pour le meilleur d'entre eux. Cependant, bien qu'ils aient des coefficients non

linéaires dij assez élevés, ils souffrent de deux problèmes majeurs, un seuil d'endommagement optique handicapant et une mauvaise homogénéité des paramètres optiques [5].

I.5.2. Les Chromates Métalliques :

L'un des principaux problèmes dans la recherche des matériaux pour l'ONL quadratique est de prévoir quel composé aura une structure acentrique sachant que la probabilité d'acentricité dans les matériaux inorganiques n'est que de l'ordre de 20% [17]. Dans les années récentes, les chercheurs ont développé une approche d'ingénierie basée sur l'utilisation de ligands dissymétriques comme $[\text{SCN}]^-$, $[\text{OCN}]^-$, l'iodate $[\text{IO}_3]^-$ ou le chromate $[\text{CrO}_4]^-$ possédant un doublet non liant sur l'atome central permettent d'augmenter les chances d'obtenir une structure acentrique. La connexion entre le métal et le ligand chromate est assurée par des liaisons iono-covalentes qui renforcent la stabilité thermique du composé.

Dans cette perspective, et dans le couisis d'améliorer les propriétés optiques des matériaux oxides, les chromates métalliques représentent des candidats potentiels à cause de leur configuration électronique $3d^n$ le chrome Cr^{2+} ($3d^4$), Cr^{3+} ($3d^3$) ou Cr^{4+} ($3d^2$) qui émettent une émission rouge et dans le proche IR [9], et l'asymétrie prononcée des ligands $(\text{CrO}_4)^{-2}$ « où le doublet électronique est généralement actif (*lone paire*) » ce qui augmente la probabilité d'obtenir de nouveaux matériaux non-centrosymétriques. L'anion de chrome $[\text{CrO}_4]^{2-}$ qui prend une structure tétraédrique, il est formé par quatre atomes d'oxygène et un atome de chrome central (**Fig- I.5**). Le caractère σ des liaisons Cr-O favorise l'augmentation de la polarisation et les effets non linéaires.



Références bibliographiques

- [1] : T. H. Maiman, « Stimulated Optical Radiation In Ruby ». Nature. 187. 493-494. (1960).
- [2] : P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters. « Generation Of Optical Harmonics ». Phys Rev. Lett.7.118. (1961).
- [3] : M.B. TAOUTI, « Synthèses Et Caractérisations Structurales D'iodates Métalliques, Matériaux Lasers Convertisseurs De Fréquences », 2008.
- [4] : H. El OUAZZANI, « Propriétés Optiques Non Linéaires Du Deuxième Et Troisième Ordre De Nouveaux Systèmes Organiques Conjugués De Type Push-Pull » ,2012
- [5] : LAGOUN, Brahim. Calcul ab-initio des propriétés physiques de quelques nouveaux matériaux potentiels pour l'optique non linéaire quadratique 2016.
- [6] : P. Delphine, « Ingénierie Cristalline Pour L'optique Non Linéaire Quadratique : Iodates Métalliques », 2006
- [7] : M. G. Papadopoulos, A. J. Sadlej. J. Leszczynski. "Non Linear Optical Properties Of Matter From Molecules To Condensed Phases". Vol 1 Springer Verlag (2006).
- [8] : R. W. Boyd. "Nonlinear Optics". Third Edition. ACADEMIC PRESS (2008).
- [9] : Y. Suffren, Synthèses Et Etudes Structurales De Complexes A Oxo-Anion De L'iode (V): Vers De Nouveaux Matériaux Pour L'optique Non Linéaire Quadratique. 2010.
- [10] : P. N. Butcher. "Nonlinear Optical Phenomena". Columbus: Ohio State University (1965).
- [11] : S. ILAS. Elaboration Et Caractérisation De Matériaux Non Linéaires Pour La Conception De Dispositifs Laser Emettant Dans L'ultraviolet 2014.
- [12] : C. Chen, Y. Wu, A. Jing, S. Lin ; J. Opt. Soc. Am. ; B6 ; 616 ; (1989).
- [13] : C. Chen, Y. Wu, A. Jing, G. You ; Sci. Sinica (China) ; B28 ; 235 ; (1985).
- [14] : X. W. Xu, T. C. Chong, C. C. Phuna ; J. Crystal Growth ; 649 ; 237-239 ; (2002)
- [15] : B Bentría, D Benbental, M.B Beucher, A Mosset, J. Zaccaro, Solid State Sci. 5, (2003).

Chapitre I : Matériaux Oxydes Pour L'optique Non Linéaire

[16] : A. Gacemi ; Ingénierie De Nouveaux Matériaux Pour L'optique Non Linéaire Quadratique. Les Halogénothiocyanates. 2006

[17] : Bergman, J. G.; Boyd, G. D.; Ashkin, A.; Kurtz, S. K.: New Nonlinear Optical Materials: Metal Oxides With Nonbonded Electrons. J. Appl. Phys. 40(7) (1969).

Chapitre II

**Aperçu sur le cadre
théorique**

II.1. Introduction

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les noyaux et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules qui est à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique a montré qu'elle est insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique qui se base sur la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique indépendante du temps.

II.2. L'équation de Schrödinger

Pour un corps solide constitué de N noyaux et N électrons. L'équation qui décrit ce système quantique complexe dans son état fondamental est l'équation de Schrödinger [1-2] indépendante du temps ¹ :

$$H \psi = E \psi \quad \text{Eq II.1}$$

Où E est la valeur propre de l'hamiltonien, et qui représente l'énergie totale du système.

H est l'hamiltonien du système donné par la relation suivante :

$$H = T_N + T_e + U_{ee} + U_{Ne} + U_{NN} \quad \text{Eq II.2}$$

Tel que :

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

$$T_N = \frac{-\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$U_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq 1} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq 1} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{L'énergie potentielle d'interaction électron-électron.}$$

$$U_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} : \text{L'énergie potentielle d'interaction noyau- noyau.}$$

$$U_{Ne} = \sum_{i,k} u_{ik} = - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} : \text{L'énergie potentielle de l'attraction coulombienne entre électrons et noyaux.}$$

¹ Pour simplifier on n'introduit pas le spin et les effets relativistes

Chapitre II : Aperçu sur le cadre théorique

Et :

- ✓ e : la charge de l'électron.
- ✓ M : Masse du noyau.
- ✓ m : Masse de l'électron.
- ✓ r_i, r_j : définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.
- ✓ R_k, R_l : définissent les positions des noyaux (k) et (l), respectivement.
- ✓ Z_k, Z_l : sont les nombres atomiques des noyaux (k) et (l), respectivement .
- ✓ Δ_i Est Lapalucien de $i^{\text{ème}}$ particule (électron ou noyau), définit de la manière suivante :

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad \text{Eq II.3}$$

Dans ce qui suit, on utilisera les unités atomiques qui sont résumées dans le **Tableau (I.1)**.

Tableau (II.1) : Unité atomiques utilisée en DFT et leurs équivalant dans le système international (SI).

Quantité	Symbol	Unite (SI)	Unité atomique(u. a)
Masse	m_e	$9.1096 \times 10^{-31} \text{kg}$	1u.a
Charge	E	-1.6022×10^{-19}	1u. a
Longueur	a_0 (Le rayon de Bohr)	$0.52918 \times 10^{-31} \text{m}$	1u. a=1(Bohr)
Energie	E (Hartree)	$4.359743 \times 10^{-18} \text{J}$	1u. a=1(Hartree)
Action	$\hbar = h/2\pi$	$1.0646 \times 10^{-34} \text{J.s}$	1u.a

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

$$H\psi = \left[\frac{-\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k + \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \right] \psi \quad \text{Eq II.4}$$

La résolution de l'équation de Schrödinger **Eq II.4** est impossible car cette équation contient $3N$ variables. Puisqu'un cm^3 d'un solide cristallin contient 10^{22} atomes, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée. [3]

II.3. Résolution de l'équation de Schrödinger

II.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation proposée par Born et Oppenheimer [4], vise à simplifier l'équation de Schrödinger. Cette approximation est basée sur la très grande différence en masse des noyaux et des électrons. De ce fait, une première bonne approximation consiste à considérer que les électrons dans une molécule se déplacent dans le champ de noyaux fixes. De ce fait, l'énergie cinétique des noyaux devient nulle $T_N = 0$ et celle de l'interaction entre les noyaux devient constante $U_{NN} = \text{constante}$. L'Hamiltonien H du système s'écrit alors :

$$H_{tot} = H_e + U_{NN} \quad \text{Eq II.5}$$

Tel que :

$$H_e = T_e + U_{ee} + U_{Ne} \quad \text{Eq II.6}$$

L'équation de Schrödinger est donc réécrite de la façon suivante :

$$H_e \psi = E_e \psi \quad \text{Eq II.7}$$

Les fonctions propres ainsi obtenues conduisent directement à celles du système

$$\psi_{sys}(\vec{r}, \vec{R}) = \chi(R)\Phi(\vec{r}, \vec{R}) \quad \text{Eq II.8}$$

Où $\chi(R)$ est la fonction d'onde nucléaire, et $\Phi(r, R)$ la fonction d'onde électronique. Avec les noyaux fixes dans la position R . La position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixes des noyaux.

L'énergie du système sera :

$$E_{sys} = E_{el} + V_{NN} \quad \text{Eq II.9}$$

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction d'onde. En outre, tous les termes de l'Hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron.

II.3.2. Les approximations Hartree et Hartree-Fock :

L'une des premières tentatives de résoudre l'équation de Schrödinger est proposée par Hartree [5] Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

Chapitre II : Aperçu sur le cadre théorique

$$\psi = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\psi_3(\vec{r}_3)\dots\psi_N(\vec{r}_N) \quad \text{Eq II.10}$$

L'approximation de Hartree est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a trois conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.
- On ne tient pas compte des effets d'échange et corrélation.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première. Pour corriger ce défaut, Hartree et Fock [6] ont proposé le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin-orbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde

$$\psi^{HF}(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_1(x_2) & \dots & \dots & \varphi_1(x_N) \\ \varphi_2(x_1) & \varphi_2(x_2) & \dots & \dots & \varphi_2(x_N) \\ \varphi_3(x_1) & \varphi_3(x_2) & \dots & \dots & \varphi_3(x_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_N(x_1) & \varphi_N(x_2) & \dots & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad \text{Eq II.11}$$

Où chaque fonction d'onde ψ_i est dite *spin orbital*, car elle est composée de deux parties : une fonction d'orbitale spatial et l'autre est une fonction de spin (*up* ou *down*) et $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

Cette manœuvre respecte la nature des électrons (fermions), alors le principe de Pauli est respecté. Le déterminant de Slater est déterminé en utilisant le principe variationnel.

Les conséquences de l'approche de Hartree-Fock peuvent être résumé aux points suivants :

- elle obéit au principe de Pauli,
- il n'y a pas de self interaction,
- elle introduit l'effet d'échange,
- elle ne prend pas en considération l'effet de corrélation.

II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

En 1965, Walter Kohn et Pierre Hohenberg [7] ont proposé une nouvelle idée qui consiste à remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique, fonction plus simple et plus maniable.

Le concept de cette idée nommée DFT (Density functional theory) est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de la densité de probabilité électronique

Chapitre II : Aperçu sur le cadre théorique

qui minimise l'énergie du système. C'est en fait une idée ancienne datant principalement aux travaux de Thomas [8] et de Fermi [9] exprimant toutes les contributions d'énergie totale en termes de la densité électronique.

II.4.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

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

Théorème 1 :

L'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$:

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad \text{Eq II.12}$$

Théorème 2 :

La valeur minimale de ce fonctionnel est l'énergie exacte de l'état fondamental et la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Un résultat important de ce théorème est que les autres propriétés de l'état fondamental d'un tel système, sont fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad \text{Eq II.13}$$

ρ_0 la densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(\vec{r})] = \int V_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\vec{r})] \quad \text{Eq II.14}$$

Où V_{ext} représente le potentiel externe agissant sur les particules.

La fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons puisqu'elle ne dépend que de la densité des électrons.

Si la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho(\vec{r})]$ ce qui rend impossible, la résolution du problème.

II.4.2. L'approche de Kohn et Sham :

L'état fondamental du système d'interaction est uniquement défini par la densité de l'état fondamental ρ , Kohn et Sham [10] introduisent la notion d'un système auxiliaire fictif de N électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif, V_{eff} au lieu d'un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur, V_{ext} , c'est ce qui nous rend à écrire le

Chapitre II : Aperçu sur le cadre théorique

problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn- Sham :

- La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel immergent les électrons :

$$V_{eff}(\rho) = V_H(\rho) + V_{XC}(\rho) + V_{ext}(\rho) \quad \text{Eq II.15}$$

Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état d'énergie $E_{V_{ext}}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}(\rho) = T_0(\rho) + V_{eff}(\rho) \quad \text{Eq II.16}$$

Tel que :

T_0 : est l'énergie cinétique du système sans interaction.

V_H : désigne le terme Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons).

V_{XC} : le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation.

- La seconde utilise le potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les fonctions d'onde à une seule particule (φ_i) :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad \text{Eq II.17}$$

Avec ϵ_i et φ_i sont, respectivement, l'énergie d'une orbitale Kohn- Sham et la fonction d'onde propre à une particule.

On peut définir aussi Le potentiel d'échange et corrélation par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad \text{Eq II.18}$$

- La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions mono-électroniques (φ_i) :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{occup} |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad \text{Eq II.19}$$

L'équation (**Eq II.17**) peut être vu comme une équation de Schrödinger à une particule ou le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif bien défini dans l'équation (**Eq II.15**) et $\varphi_i(r)$ peuvent être utilisés pour déterminer la densité d'électrons. Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique de l'énergie d'échange et corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

II.4.3 Résolution des équations de Kohn-Sham :

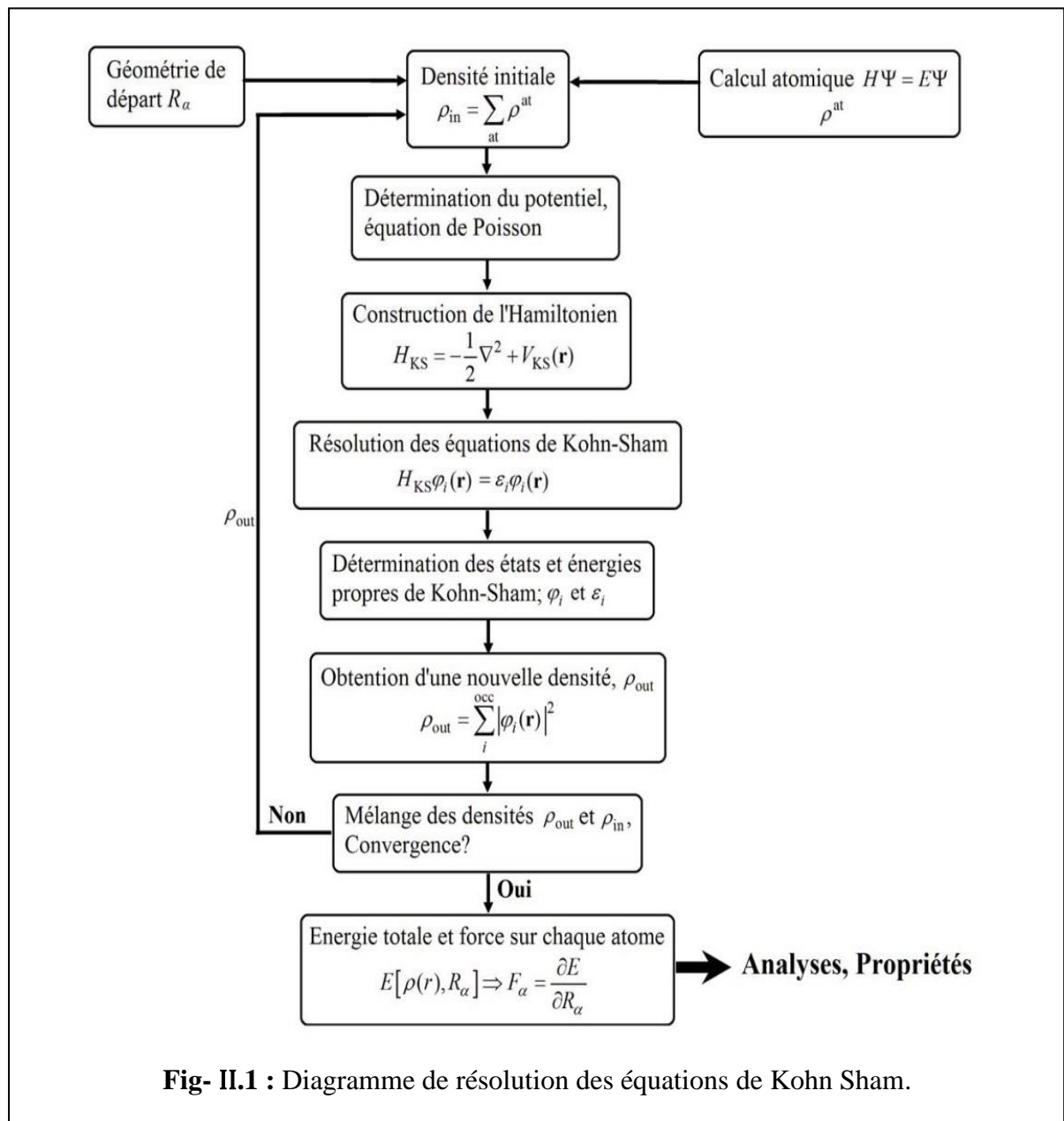


Fig- II.1 : Diagramme de résolution des équations de Kohn Sham.

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre les équations de Kohn Sham, de manière auto-cohérente « ou Self-Consistent Field SCF », l'ensemble de ces équations aux valeurs propres. Où on injecte une densité de départ dans le cycle auto-cohérent pour calculer les fonctionnelles de la densité initiale, on calcule $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ avec l'équation (EqII.15) comme deuxième étape, cette dernière nous permet de résoudre l'équation différentielle (Eq II.17) pour φ_i , dans la dernière procédure, les solutions sont réinjectées dans l'équation (Eq II.18) pour calculer une nouvelle densité qui nous permet de calculer un nouveau potentiel $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$...et ainsi de suite [33]. La procédure itérative continuée jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Les procédures sont regroupées dans le diagramme ci-dessus.

II.5. Fonctionnelle d'échange et de corrélation

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas son expression en fonction de la densité ou des orbitales. La recherche d'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les fonctionnels standards, qui ont déjà été largement utilisées [11].

II.5.1. L'Approximation de la densité locale (LDA) :

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc}[\rho(r)]$. Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [12] ; qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] dr^3 \quad \text{Eq II.20}$$

Ou $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité ρ que l'on connaît sa forme.

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad \text{Eq II.21}$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de spin Locale (LSDA : local spin Density Approximation) ou l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] dr^3 \quad \text{Eq II.22}$$

II.5.2. L'Approximation du gradient généralisé (GGA) :

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA et la LSDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique lorsqu'on n'est pas devant une densité lentement variable. Cette inhomogénéité est prise en compte en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité. Cette méthode est connue sous le nom de la GGA (generalized gradient approximation). Elle permet d'introduire une combinaison entre la densité locale et des termes dépendant de son gradient. Dans ce cadre le potentiel d'échange et de corrélation prend la forme [13] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] + \Delta \varepsilon_{xc}[\rho(r); \nabla \rho(r)] \quad \text{Eq II.23}$$

Chapitre II : Aperçu sur le cadre théorique

La GGA donne de bons résultats et permet d'améliorer notamment les énergies de cohésion et les paramètres de maille des cristaux. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA sur corrige parfois la LDA [14, 15].

II.5.3. Les fonctionnelles hybrides :

La troisième génération de fonctionnelles est celle des fonctionnelles hybrides. Malgré que les GGA les plus courantes semblent donner des résultats satisfaisants pour tous types de liaisons chimiques (covalentes, ioniques, métalliques), la LDA et la GGA ne tiennent compte que des effets de corrélations à courte portée. Pour remédier à ce problème, il faut reformuler la séparation échange-corrélation en incluant les effets de corrélation à longue portée. Actuellement, les fonctionnelles hybrides les plus courantes sont PBE0, HSE03, HSE06 et B3LYP [10, 12].

II.5.4. Potentiel de Becke et Johnson modifié Mbj :

Le potentiel de Becke et Johnson modifié TB-mBJ, est une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson en 2006 [16], et a été publiée en 2009, par Tran et Blaha [17], et l'ont nommé mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » et est appelé aussi le potentiel «TB: Tran-Blaha», qui a été implémenté dans le codeWien2k.

Tran et Blaha ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte, c.-à-d. le potentiel effectif optimisé (PEO) « *the optimized effective potentiel* (OEP) » [18]. Ils ont observé que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Pour améliorer ces résultats, Tran et Blaha ont introduit une simple modification du potentiel d'échange de Becke Roussel « BJ », $V_{x,\sigma}^{BR}$ (qui est créé par trou d'échange) [19], dans cette modification le seul terme sélectionné exacte est le potentiel d'échange (v_x). D'après les résultats obtenus par Tran et Blaha le potentiel mbj est un bon accord avec d'autres approches, mais le calcul est plus coûteux (à cause de leur grande auto-cohérence) cela dit il est efficace dans les calculs de la bande interdite [34].

Le potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ) proposé par Tran et Blaha prend la forme suivante:

$$V_{x,\sigma}^{BJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad \text{Eq II.24}$$

Sachant $V_{x,\sigma}^{BR}$ est le potentiel de Becke-Roussel (BR) qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange. il est donné par :

Chapitre II : Aperçu sur le cadre théorique

$$V_{x,\sigma}^{BR}(r) = \frac{1}{b_\sigma(r)} \left(1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right) \quad \text{Eq II.25}$$

Où σ l'indice est la notation de spin.

Et b_σ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_\sigma(r) = \left[\frac{x_\sigma^3(r) e^{-x_\sigma(r)}}{8\pi \rho_\sigma(r)} \right]^{1/3} \quad \text{Eq II.26}$$

Tell que : la densité des électrons est donnée par :

$$\rho_\sigma(r) = \sum_{\text{occup}} |\varphi_{i,\sigma}(r)|^2 \quad \text{Eq II.27}$$

La densité de l'énergie cinétique est donnée par :

$$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla \varphi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \varphi_{i,\sigma}(r) \quad \text{Eq II.28}$$

L'équation (**Eq II.24**) s'écrit de telle sorte que, pour toutes les valeurs de c , le potentiel d'échange soit obtenu pour une densité électronique constante.

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{1/2} \quad \text{Eq II.29}$$

Où V_{cell} est le volume cellulaire unitaire, α et β sont deux paramètres libres dont les valeurs sont $\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023 \text{Bohr}^{1/2}$.

Et σ , x a été calculé à partir de $\rho_\sigma(r)$, $\nabla \rho_\sigma(r)$, $\nabla^2 \rho_\sigma(r)$.

II.6. Méthodes de calcul des structures électroniques des solides

La résolution des équations Kohn et Sham se fait par plusieurs méthodes numériques. Parmi ces méthodes la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) et la méthode des pseudo potentiels (PP), qui seront présentées dans le paragraphe suivant.

II.6.1. Méthode des pseudopotentiels (P.P) :

Les électrons de valence déterminent presque toutes les propriétés physiques des matériaux en formant des liaisons chimiques et en se délocalisant dans le solide. L'interaction des électrons de valence avec les noyaux et électrons de cœur peut être remplacée par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau. Ce potentiel effectif est appelé un pseudopotentiel (**Fig- II.2**).

Le pseudopotentiel permet donc de réduire le nombre d'électrons à prendre en compte dans le calcul et aussi de réduire le nombre d'ondes planes nécessaire à la description des fonctions d'ondes du solide. Ceci conduit à réduire le volume de calcul et d'abrégier le temps d'exécution.

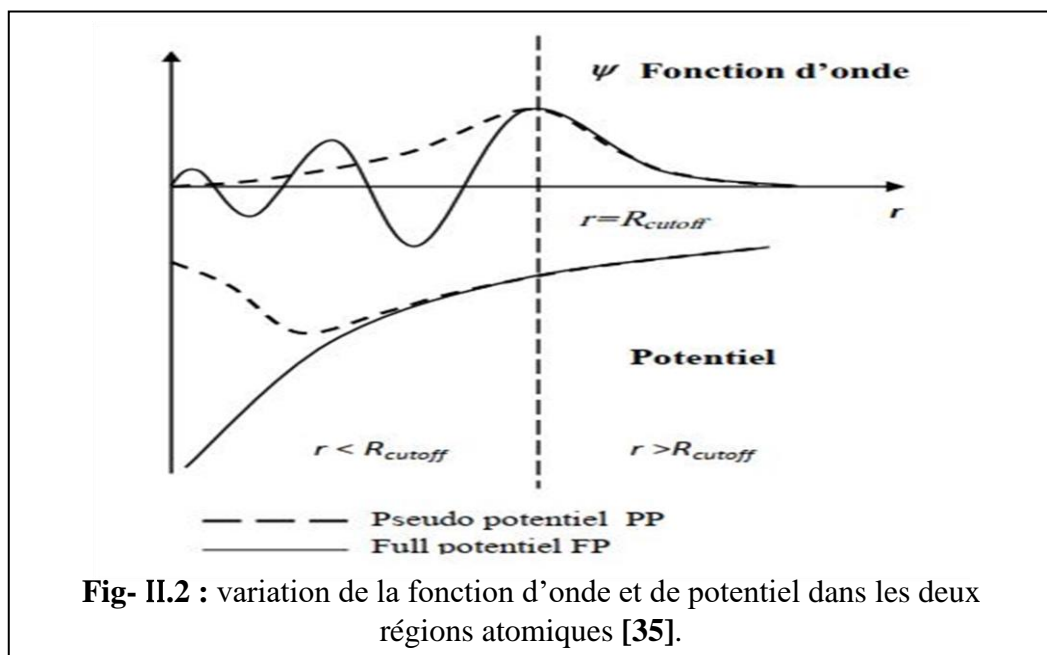
Chapitre II : Aperçu sur le cadre théorique

La figure (Fig- II.2) montre les variations de la fonction d'onde et de potentiel dans les deux régions atomiques en fonction de (r) distance du noyau, et la corrélation qui existe entre les deux méthodes (FP et PP) à partir d'une certaine distance du cœur, cette distance est connue sous le nom rayon de coupure (R_{cutoff}). On va utiliser le pseudopotentiel de Troullier-Martins [21], généré sous les deux approximations LDA et GGA, et disponible pour la plupart des éléments du tableau périodique. Puisque les électrons de valence se comportent pratiquement comme des électrons libres, dans les métaux, et qu'un solide est modélisé par un arrangement périodique d'atomes, la base naturelle pour faire les calculs numériques est donc la base d'ondes planes [20-35].

De nombreuses méthodes ont été proposées pour générer des pseudopotentiels, parmi ces méthodes on cite la méthode de Troullier et Martins [21]. Le pseudopotentiel doit satisfaire les critères suivants :

- 1. Il doit tenir en compte de l'interaction avec le noyau écrantée, la répulsion électronique (Hartree), la répulsion due au principe de Pauli et l'interaction échange corrélation.
- 2. L'effet relativiste des électrons de cœur pour les atomes lourds.
- 3. Il doit assurer la continuité de la fonction d'onde.

Il y a des pseudopotentiels pour la plupart des éléments du tableau périodique qui ont été calculés par plusieurs groupes de recherches, comme il y a des codes de calcul spécial pour générer ces pseudopotentiels [www.abinit.org].



Chapitre II : Aperçu sur le cadre théorique

II.6.2. Méthode tout électrons (FP-LAPW) :

FP-LAPW : « Full Potential Linearized Augmented Plane Wave », cette méthode est basée sur les ondes planes augmentées et linéarisées [22]. Dans cette méthode l'espace atomique est divisé en deux régions, la première représente les sphères (α) centrées aux noyaux des atomes, appelées sphères Muffin tin, voir **Fig- II.3**.

Les fonctions de base dans cette région, sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$, quant à leur tour, ces fonctions radiales sont développées en série de Taylor, autour de la valeur E_0 de l'énergie totale à état fondamental, pour chaque sphère (α) selon l'expression suivante [22,21].

$$U(r, E) = U(r, E_0) + (E - E_0) \dot{U}(r, E_0) + (E - E_0)^2 \cdot \ddot{U} + \dots \quad \text{Eq II.30}$$

En se limitant aux deux premiers termes, les fonctions de base, seront donc des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U(r, E_0)$, et leurs dérivées $\dot{U}(r, E_0)$ multipliées par les harmoniques $y_{l,m}(r)$. La deuxième région c'est ce qui reste de l'espace atomique, nommée région interstitielle ou les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans une base d'onde plane.

$$\psi(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G (C_G \exp i(k + G) \cdot r) & r \in II (r > R_\alpha) \\ \sum_{l,m} (A_{l,m} U_l(r, E_0) + B_{l,m} \dot{U}_l(r, E_0)) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi) & r \in I (r < R_\alpha) \end{cases} \quad \text{Eq II. 31}$$

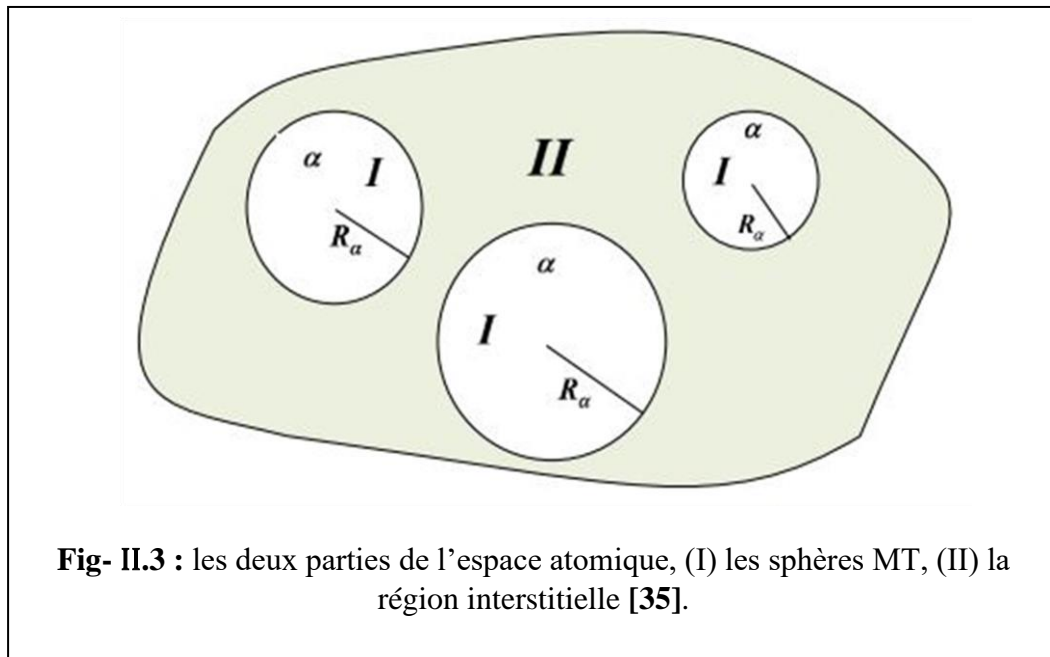


Fig- II.3 : les deux parties de l'espace atomique, (I) les sphères MT, (II) la région interstitielle [35].

Chapitre II : Aperçu sur le cadre théorique

Lors du calcul des fonctions propres ψ_K^n dans la région (I), on doit poser un critère sur la valeur de l , pour limiter le nombre des fonctions de base.

On peut résumer les avantages de cette méthode comme suivant :

- ✓ Ondes planes linéairement augmentées dans la région des sphères Muffin tin.
- ✓ Ondes planes dans la région interstitielle.
- ✓ L'énergie des bandes aux points K, est obtenue par simple diagonalisation.
- ✓ Le problème de discontinuité est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie, qui garantit le non décuplement des ondes planes avec les fonctions d'ondes.
- ✓ La base est plus flexible, car il y a plus de liberté variationnel.

II.7. Techniques de calcul

II.7.1. Théorème de Bloch

Pour un solide cristallin infini sur lequel on impose des conditions aux limites périodiques de Born-Vonkarmen [20], la résolution des équations Kohn-Sham revient à trouver les fonctions propres qui sont soumis à un potentiel extérieur V_{ext} qui a la périodicité du cristal, tel que :

$$V_{ext}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r} + \vec{a}) = V_{ext}(\vec{r} + s\vec{a}) \quad \text{Eq II. 32}$$

Avec : \mathbf{a} le paramètre de la maille et s un entier.

Bloch a démontré [23] que les fonctions propres d'un Hamiltonien qui contient un tel potentiel extérieur ont la forme :

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{L\Omega}} u_n(\vec{k}, \vec{r}) \cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad \text{Eq II. 33}$$

Avec : $u_n(\vec{k}, \vec{r})$ une fonction qui a la périodicité du cristal où on a :

$$u_n(\vec{k}, \vec{r}) = u_n(\vec{k}, \vec{r} + \vec{a}) = u_n(\vec{k}, \vec{r} + S\vec{a}) \quad \text{Eq II. 34}$$

L : Nombre de maille dans le cristal.

Ω : Le volume de la maille.

n : le nombre quantique principal d'une bande d'énergie.

\vec{k} : Un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (ZB).

Chapitre II : Aperçu sur le cadre théorique

On décompose la fonction d'onde (**Eq II. 33**) en une série de Fourier :

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{L\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) \cdot e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad \text{Eq II. 35}$$

Avec : \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque.

On injecte la fonction (**Eq II. 35**) dans l'équation de Kohn et Sham on obtient :

$$[T_0(\vec{k} + \vec{G}) + V_{ee}(\vec{G}) + E_{xc}(\vec{G}) + V_{ext}(\vec{G}) - \varepsilon_n(\vec{K})] \cdot C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) = 0 \quad \text{Eq II. 36}$$

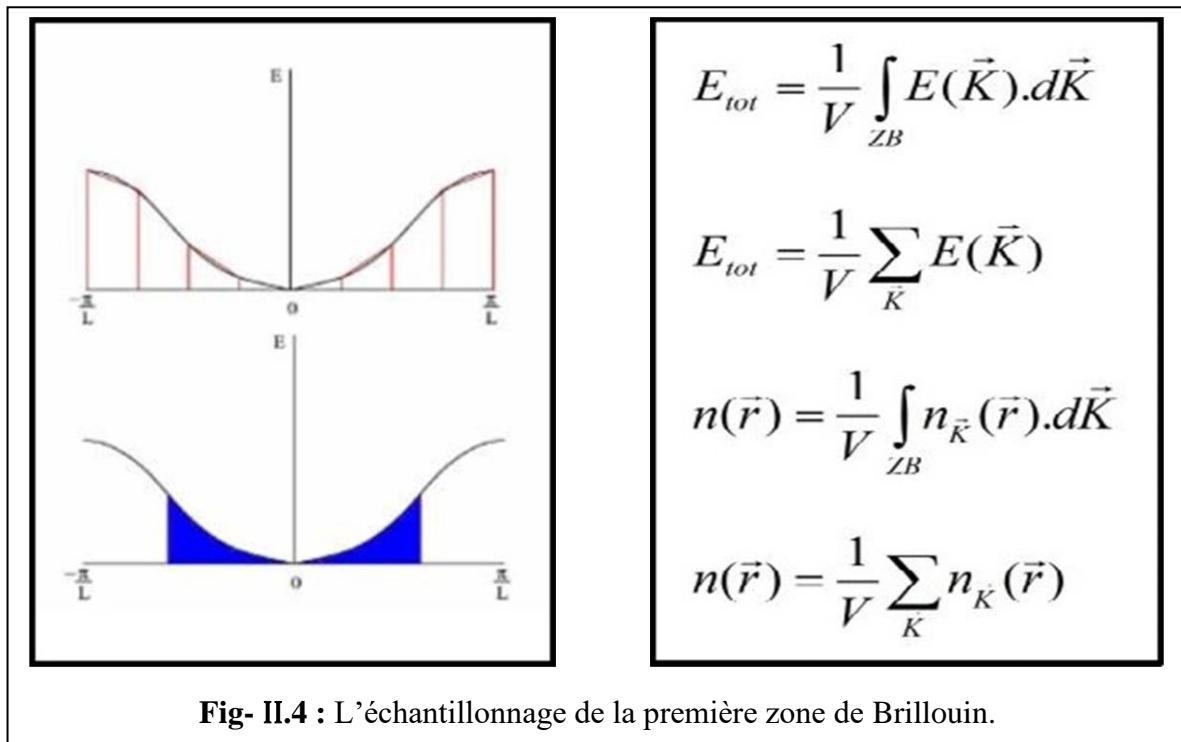
Où : $V_{ee}(\vec{G})$, $E_{xc}(\vec{G})$ et $V_{ext}(\vec{G})$ sont les transformés de Fourier des opérateurs des potentiels de Hartree, d'échange de corrélation, et du potentiel externe.

On peut obtenir les solutions de l'équation (**Eq II. 36**) par diagonalisation numérique ou bien on peut utiliser le principe variationnel pour ajuster les coefficients $C_{n,\vec{k}}(\vec{G})$ pour minimiser l'énergie totale.

II.7.2. Échantillonnage de la zone de Brillouin et l'énergie de coupure :

II.7.2.A – Échantillonnage de la zone de Brillouin :

Pour résoudre l'équation (**Eq II. 36**), les fonctions de Bloch doivent être déterminées en tous points K de la zone de Brillouin. La propriété des fonctions de Bloch est de varier très lentement dans le voisinage d'un point de la ZB qui permet un échantillonnage facile.



Chapitre II : Aperçu sur le cadre théorique

Un tel échantillonnage est souvent dit choix des K-points. L'intégral sur tout l'espace de ZB revient donc à la sommation sur ces K-points choisis (**Fig- II.4** ci-dessus.).

En principe on doit utiliser un nombre infini de K-points pour le calcul exact de l'énergie totale mais en pratique ce nombre est fini et introduit conséquemment des erreurs systématiques de calcul. On est ici devant deux voies opposées, à savoir : réduire le volume et temps de calcul où améliorer la précision. Dès lors un arrangement technique s'impose qui consiste à prendre un nombre fini de points dans chaque direction du réseau réciproque, que l'on augmente chaque fois pour obtenir une bonne convergence du paramètre physique en question.

II.7.2.B. L'énergie cinétique de coupure :

En principe on devrait utiliser un nombre infini d'ondes planes pour représenter les ondes de Bloch de l'équation (**Eq II. 35**), mais en pratique, on est obligé de tronquer le développement en série. On se restreint alors à des ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une énergie de coupure E_{cut} .

$$\frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 \leq E_{cut} \quad \text{Eq II. 37}$$

Dans la pratique, il faut toujours tester la convergence des résultats par rapport à l'énergie de coupure et par rapport à la grille des K-points. On commence le calcul en choisissant une certaine valeur de E_{cut} puis on augmente E_{cut} et on recommence le même calcul jusqu'à ce que la grandeur que l'on veut déterminer ne varie plus [**24**].

II.8. La théorie de la fonctionnelle de la densité perturbée

II.8.1. Introduction :

La DFT est devenue la plus méthodologie couramment utilisée pour calculer les propriétés physiques d'une vaste gamme de matériaux. La DFPT étend le champ d'application du DFT Hamiltonien pour permettre le calcul ab initio de la dynamique du réseau et la réponse à l'électromagnétisme externe des champs. Le DFPT de premier ordre donne la réponse linéaire des Orbites de Kohn-Sham par rapport à la perturbation externe et la réponse de second ordre de l'énergie en vertu du théorème dit "2n+1" [**36-37**].

De nombreuses quantités déterminées expérimentalement sont parfois les réponses de second ordre de l'énergie totale du système en ce qui concerne certaines perturbations. Par exemple, les produits dérivés d'énergie par rapport à la position atomique donnent des

Chapitre II : Aperçu sur le cadre théorique

fréquences, les dérivés par rapport au champ électrique appliqué donner la polarisation moléculaire ou les permittivités diélectriques, et les champs magnétiques conduisent à la résonance magnétique nucléaire chimique les décalages et les susceptibilités magnétiques.

II.8.2. Principe :

La méthode analytique pour déterminer les dérivées de l'énergie que nous allons utiliser est la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) dans sa formulation proposée par Gonze [25].

L'objectif est d'obtenir la réponse du système à une petite perturbation λ . Prenons, par exemple, la perturbation due à une légère modification du potentiel externe $V_{ext}(\lambda)$. La perturbation étant petite, le potentiel se développe en série de Taylor :

$$v_{ext}(\lambda) = v_{ext}^{(0)} + \lambda v_{ext}^{(1)} + \lambda^2 v_{ext}^{(2)} + \dots \quad \text{Eq II. 38}$$

Plus généralement, il est possible d'appliquer cette perturbation sur une quantité $X(\lambda)$ et d'obtenir ainsi son développement :

$$X[\lambda] = X_{ext}^{(0)} + \lambda X^{(1)} + \lambda^2 X^{(2)} + \dots \quad \text{Eq II. 39}$$

Avec X pouvant être l'énergie, la densité, la fonction d'onde, un potentiel, etc. Nous introduisons ici la notation $X^{(n)}$ qui est reliée aux dérivées de la quantité X par rapport à la perturbation λ :

$$X^{(n)} = \frac{1}{n!} \left. \frac{d^n X}{d\lambda^n} \right|_{\lambda=0} \quad \text{Eq II. 40}$$

Pour caractériser au mieux notre système, nous pouvons considérer plusieurs types de perturbations qui vont permettre de calculer différentes fonctions de réponse. Parmi elles, les perturbations utilisées dans le cadre de cette thèse :

- Réponse au déplacement τ d'un atome a dans la direction i : $\lambda = \tau_{ai}$
- Réponse à une déformation ε dans les directions α et β : $\lambda = \varepsilon_{\alpha\beta}$
- Réponse à une perturbation du champ électrique \mathcal{E} dans la direction j : $\lambda = \mathcal{E}_j$

* Ces différentes perturbations peuvent être associées et appliquées simultanément.

L'énergie $E(\tau, \varepsilon, \mathcal{E})$ se développe de la manière suivante :

Chapitre II : Aperçu sur le cadre théorique

$$\begin{aligned}
 E(\tau, \varepsilon, \mathcal{E}) = E^{(0)}(\tau, \varepsilon, \mathcal{E}) &+ \tau \underbrace{\frac{\partial E}{\partial \tau}}_{\text{Forces}} + \varepsilon \underbrace{\frac{\partial E}{\partial \varepsilon}}_{\text{Contraintes}} + \varepsilon \underbrace{\frac{\partial E}{\partial \mathcal{E}}}_{\text{polarisation}} + \frac{1}{2} \tau^2 \underbrace{\frac{\partial^2 E}{\partial \tau^2}}_{\text{Const de force interatomique}} \\
 &+ \frac{1}{2} \varepsilon^2 \underbrace{\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon^2}}_{\text{Constantes élastiques}} + \frac{1}{2} \varepsilon^2 \underbrace{\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon \tau^2}}_{\text{Tenseur diélectrique}} + \tau \varepsilon \underbrace{\frac{\partial^2 E}{\partial \tau \partial \varepsilon}}_{\text{Coeff de couplage force-déformation}} \\
 &+ \varepsilon \varepsilon \underbrace{\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon \partial \mathcal{E}}}_{\text{Tenseur piézoélectrique}} + \varepsilon \tau \underbrace{\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon \partial \tau}}_{\text{Charges effectives}} + 0(\lambda^3) \quad \text{Eq II. 41}
 \end{aligned}$$

Dans l'expression, plusieurs dérivées de l'énergie apparaissent ; elles sont toutes reliées à une fonction de réponse. Les dérivées premières par rapport à un déplacement atomique vont permettre de calculer les forces inter-atomiques F_α [38] : $F_{ai} = \frac{-\partial E}{\partial \tau_{ai}}$ Eq II. 42

Les dérivées par rapport à une déformation définissent les contraintes $\sigma_{\alpha\beta}$ subies par le système (ce qui permet, par exemple, de déterminer la pression externe) :

$$\sigma_{ai} = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \quad \text{Eq II. 43}$$

Où Ω est le volume de la cellule unité.

La réponse à une perturbation du champ électrique définit la polarisation P :

$$P_j = -\frac{1}{\Omega} \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_j} \quad \text{Eq II. 44}$$

En dérivant l'énergie à l'ordre deux, il sera également possible de calculer la matrice dynamique du système (donnant accès aux modes de vibration) en utilisant la dérivée par rapport à deux déplacements atomiques, le tenseur élastique en calculant la dérivée seconde par rapport à deux déformations ainsi que le tenseur diélectrique qui est la réponse au second ordre au champ électrique. Il est possible de mélanger deux perturbations pour obtenir les coefficients de couplage force-déformation, les charges effectives de Born et le tenseur piézoélectrique. Toutes ces dérivées devront être utilisées pour reconstruire le tenseur élastique complet [38].

II.9. La théorie moderne de la polarisation

La polarisation est considérée dans les ouvrages classiques de la physique du solide (Kittel, Ashcroft) par des modèles approximatifs sauf celui de Clausius-Mossotti, où le solide est représenté comme un assemblage d'unités polarisables. Or la densité électronique

Chapitre II : Aperçu sur le cadre théorique

est une fonction continue dans l'espace et il n'y a pas une façon unique de déterminer la polarisation comme étant la somme des moments dipolaires induits. La nouvelle théorie de la polarisation formulée à l'aide de la mécanique quantique a été développée récemment (début des années 90) avec une élégante formule en termes de phase de Berry en utilisant les fonctions de Wanniers [26].

Dans les corps solides, on ne peut pas définir la polarisation en terme absolu, mais on peut obtenir sa différence entre deux états, qui représente une observable. La différence de la polarisation est décomposée en une contribution nucléaire qui est facile à calculer, car elle est due à des charges ponctuelles fixes, et une contribution électronique qui est la partie la plus difficile à trouver. On peut écrire alors :

$$\Delta \vec{P} = \Delta \vec{P}_{nuc} + \Delta \vec{P}_{el} \quad \text{Eq II. 45}$$

La contribution nucléaire qui est donnée par :
$$\Delta \vec{P}_{nuc} = -\frac{e}{\Omega} \sum_{i=1}^N Z_i \vec{R}_i \quad \text{Eq II. 46}$$

Les deux états initial et final sont paramétrés par une variable λ qui prend la valeur 0 pour l'état initial, et 1 pour l'état final. La contribution électronique à la différence de la polarisation est donnée par la relation suivante :

$$\Delta \vec{P}_{el} = \frac{1}{V} \int_V \vec{r} \cdot \rho(\vec{r}) \cdot d\vec{r} = \int_0^1 \frac{d\vec{P}_{el}}{d\lambda} d\lambda \quad \text{Eq II. 47}$$

Pour une valeur donnée du paramètre λ , avec la substitution de l'expression de la densité électronique, La dérivée de la polarisation par rapport à λ devient : (plus de détails dans [26])

$$\frac{d\vec{P}_{el}}{d\lambda} = -\frac{2e}{(2\pi)^3} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1, j \neq i}^{\infty} \int_{ZB} d\vec{k} \left[\langle U_i^{(\lambda)}(\vec{k}, \vec{r}) | \vec{r} | U_j^{(\lambda)}(\vec{k}, \vec{r}) \rangle \cdot \left\langle U_j^{(\lambda)}(\vec{k}, \vec{r}) \left| \frac{dU_i^{(\lambda)}(\vec{k}, \vec{r})}{d\lambda} \right\rangle + c.c \right] \quad \text{Eq II. 48}$$

Où c.c est le complexe conjugué du premier terme.

On peut déduire une forme simplifiée de la polarisation, dite formule de King Smith et Vanderbilt [24], (il y a des étapes entre **Eq II. 48** et **Eq II. 49** qui ont plus détaillée [26-39]) :

$$P(\lambda) = -\frac{2ie}{(2\pi)^3} \sum_{i=1}^M \int_{ZB} \left\langle U_i^{(\lambda)}(k, r) \left| \nabla_k U_i^{(\lambda)}(k, r) \right\rangle dk \quad \text{Eq II. 49}$$

Chapitre II : Aperçu sur le cadre théorique

On utilise la formule de Marzari et Vanderbilt ; alors Polarisation de King Smith et Vanderbilt devient :

$$\vec{P}(\lambda) = \frac{2e}{N_K \Omega_0} \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{b}} \omega_{\vec{b}} \vec{b} \text{Im} \cdot \{ \ln \det [s(\vec{k}, \vec{k} + \vec{b})] \} \quad \text{Eq II. 50}$$

Où :

\vec{b} : Est le vecteur qui connecte un K-point à ces proches voisins.

$\omega_{\vec{b}}$: un facteur de poids (weight factor).

Le facteur '2' : prend en compte l'état du spin.

S : est la matrice de recouvrement entre les fonctions de Bloch à \vec{k} et $\vec{k} + \vec{b}$.

II.10. Les propriétés optiques

L'optique est le domaine de la physique qui décrit les phénomènes lumineux. Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide. L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux.

II.10.1. Les propriétés optiques linéaire :

- La fonction diélectrique :

La fonction diélectrique d'un matériau décrit sa réponse optique lorsqu'il est soumis au champ électrique oscillant d'une onde électromagnétique. Cette grandeur physique dépend sensiblement de la structure des bandes d'énergie du matériau considéré et elle est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de valence et les bandes de conduction. Elle est constituée d'une partie réelle et d'une autre imaginaire, et elle est donnée par [27] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad \text{Eq II. 51}$$

En réalité, les deux parties réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique ne sont pas indépendantes l'une de l'autre. En effet, chacune peut être déduite connaissant l'autre en utilisant la relation de Kramers-Kronig [40].

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega' \\ \varepsilon_2(\omega) = \frac{-2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega' \end{array} \right. \quad \text{Eq II.52}$$

Chapitre II : Aperçu sur le cadre théorique

Où ω est la fréquence et P la partie principale de l'intégrale de Cauchy.

- L'indice de réfraction

L'indice de réfraction $n(\omega)$ d'un matériau est défini par le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide c à la vitesse de la lumière dans le matériau v selon :

$$n = \frac{c}{v} \quad \text{Eq II.53}$$

La réfraction d'un milieu peut être décrite par une seule quantité appelée l'indice de réfraction complexe. Il est généralement présenté par le symbole N défini par l'équation :

$$N = n + ik \quad \text{EqII.54}$$

La partie réelle de N , à savoir n , est la même que l'indice de réfraction en incidence normal. La partie imaginaire de n , à savoir k , est appelé le coefficient d'extinction. Les deux grandeurs sont liées à la fonction diélectrique par les deux relations suivantes [30] :

$$\begin{aligned} n(\omega) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_{12}(\omega) + \varepsilon_{22}(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \\ K(\omega) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_{12}(\omega) + \varepsilon_{22}(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad \text{Eq II.55}$$

- Le coefficient d'absorption :

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ indique la fraction de l'énergie perdue par l'onde quand elle traverse le matériau. Il peut être défini en fonction du coefficient d'extinction $k(\omega)$ par la relation suivante [28] :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad \text{Eq II. 56}$$

Où λ représente la longueur d'onde de la lumière dans le vide.

- La réflectivité :

La réflexion d'un rayonnement sur une surface est décrite par le coefficient de réflexion ou de la réflectivité. Ceci est habituellement désigner par le symbole $R(\omega)$ et est définie comme le rapport de l'intensité réfléchié à l'intensité incidente sur la surface [29], cette propriété définit les couleurs des métaux. La réflectivité est calculée à partir de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction par la relation suivante [30] :

$$R(\omega) = \frac{n+ik-1}{n+ik+1} \quad \text{Eq II. 57}$$

Chapitre II : Aperçu sur le cadre théorique

- La fonction de perte d'énergie :

La fonction de perte d'énergie des électrons $L(\omega)$ est un facteur important qui décrit la perte de l'énergie d'un électron traversant dans un matériau. Elle est donnée par [27,31] :

$$L(\omega) = -Im\left(\frac{1}{\varepsilon}\right) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad \text{Eq II. 58}$$

- La susceptibilité électrique linéaire :

Est la seconde dérivée de l'énergie du système perturbé, donc de l'énergie de polarisation, par rapport à deux champs électriques, ce qui représente la première dérivée de la polarisation par rapport à un champ électrique [26].

$$\chi_{\alpha\beta} = \frac{\partial P_\alpha}{\partial \varepsilon_\beta} = \frac{\partial^2 E_{pol}}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta} \Big|_{\mu,\eta} \quad \text{Eq II. 59}$$

La susceptibilité électrique est liée à la permittivité relative ε_r et à l'indice de réfraction par la relation tensorielle suivante :

$$n_{\alpha\beta} = \sqrt{\varepsilon_{r\alpha\beta}} = \sqrt{1 + \chi_{\alpha\beta}} \quad \text{Eq II. 60}$$

II.10.2. Les propriétés optiques non linéaire :

L'optique non linéaire concerne les phénomènes liés à la modification des propriétés optiques d'un matériau soumis à un rayonnement de forte intensité. En effet, sous l'effet d'un champ électromagnétique de forte intensité, la distribution des charges à l'équilibre dans un milieu est modifiée. Dans ce travail nous avons plus particulièrement été intéressés à la susceptibilité électrique du second ordre. Elle représente la troisième dérivée de l'énergie du système perturbé par rapport à des perturbations [26,32], elle est donnée par :

$$\chi_{ijl}^{(2)} = -\frac{3}{\Omega_0} \frac{\partial^3 E_{pol}}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j \partial \varepsilon_l} = -\frac{3}{\Omega_0} E^{\varepsilon_i \varepsilon_j \varepsilon_l} \quad \text{Eq II. 61}$$

II.11. Les propriétés élastiques et piézoélectriques

En appliquant la DFPT implémentée dans le code ABINIT, on a pu calculer les constantes élastiques et les coefficients piézoélectriques. Nous savons très bien que cette étape vient après une très bonne optimisation de la structure et relaxation des atomes pour annuler les forces d'Hellmann-Feynman « les forces qui sont exercés sur les atomes ».

Chapitre II : Aperçu sur le cadre théorique

II.11.1. Les propriétés élastiques :

Les constants élastiques C_{ij} déterminent la réponse d'un matériau à des forces (contraintes) externes, elles jouent un rôle très important dans la résistance mécanique du matériau. Elles nous fournissent également des informations sur le caractère de liaison entre les plans atomiques adjacents, comme elles peuvent être une source d'information sur l'anisotropie dans le matériau et la stabilité mécanique de la structure [26]. En effet, toute déformation entraîne une modification des positions relatives des atomes les uns par rapport aux autres et donc du recouvrement des orbitales atomiques. Il s'ensuit une modification du diagramme de bandes et en particulier de la largeur de la bande interdite (gap).

✚ Le RbLiCrO_4 qui se cristallise dans la classe $P31c$ possède six constantes élastiques indépendantes, le tenseur de ces constants prend la forme suivante [41-42] :

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ 0 & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad \text{Eq II. 62}$$

Où :
$$C_{66} = \frac{1}{2} \cdot (C_{11} - C_{12}) \quad \text{Eq II. 63}$$

Les conditions de stabilité mécanique (les critères de Born) sont obtenues en imposant que les valeurs propres de la matrice C soient positives [43] :

$$\triangleright C_{44} \geq 0 ; \triangleright C_{11} > |C_{12}| ; \triangleright C_{14}^2 < \frac{1}{2} C_{44} C_{66} ;$$

$$\text{Et : } \triangleright C_{13}^2 < \frac{1}{2} \cdot C_{33} \cdot (C_{11} + C_{12}) \quad \text{Eq II. 64}$$

✚ Pour un système tétragonale, il possède sept constants élastiques indépendants [48, 49] :

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & C_{16} \\ 0 & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & -C_{16} \\ 0 & 0 & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad \text{Eq II. 65}$$

Avec les conditions de stabilités suivantes [49] : $\triangleright C_{44} > 0 ; \triangleright C_{11} > C_{12} ;$

$$\triangleright 2 \cdot C_{16}^2 < C_{66} \cdot (C_{11} - C_{12}) ; \text{ Et : } \triangleright 2 \cdot C_{13}^2 < C_{33} \cdot (C_{11} + C_{12}) \quad \text{Eq II. 66}$$

Chapitre II : Aperçu sur le cadre théorique

Les autres propriétés mécaniques : le module de compression (bulk modulus) B , le module de cisaillement (shear modulus) G , le module de Young E et le coefficient de poisson σ , ont été calculés à partir des constants élastiques C_{ij} . Pour obtenir et calculer ces propriétés [dans le cas d'un système cristallin hexagonal et quadratique] on utilise trois approches définies par Voigt ² [44], Reuss ³ [45] et Hill ⁴ [46].

- Le module de compressibilité : Le module de compressibilité B nous permet de quantifier la réponse d'un solide à un changement de volume sous pression hydrostatique. Par définition le module de compressibilité s'exprime sous la forme suivante :

$$B = -V_0 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{V=V_0} \quad \text{Eq II. 67}$$

$$B_V = \frac{[2 \cdot (C_{11} + C_{12}) + 4 \cdot C_{13} + C_{33}]}{9} \quad \text{Eq II. 68}$$

$$B_R = \frac{C^2}{M} \quad \text{Eq II. 69}$$

$$B_H = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad \text{Eq II. 70}$$

- ❖ Observation : Dans ce cas, tous les modules B_V , B_R , et B_H sont égaux pour un hexagonal ou un tétragonal.

- Le module de cisaillement : Le module de cisaillement isotrope G d'un matériau polycristallin monophasé mesure la résistance au mouvement de glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans qui leur sont parallèles.

- ❖ Pour un hexagonal :
$$G_V = \frac{M+12(C_{44}+C_{66})}{30} \quad \text{Eq II. 71}$$

$$G_R = \frac{5}{2} \cdot \frac{C^2 C_{44} C_{66}}{3 \cdot B_V C_{44} C_{66} + C^2 (C_{44} + C_{66})} \quad \text{Eq II. 72}$$

$$G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad \text{Eq II. 73}$$

- ❖ Pour un tétragonal :
$$G_V = \frac{M+3C_{11}-3C_{12}+6(2C_{44}+C_{66})}{30} \quad \text{Eq II. 74}$$

$$G_R = 15 \left[\left(\frac{18 \cdot B_V}{C^2} \right) + \left(\frac{6}{C_{11}-C_{12}} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}} \right) \right]^{-1} \quad \text{Eq II. 75}$$

² : Les modules de Voigt correspondent à faire une moyenne sur la relation de Hook sur toutes les orientations possibles des grains « la déformation est uniforme dans chaque grain ».

³ : Les modules de Reuss correspondent à faire une moyenne sur la relation de Hook inverse « la contrainte est uniforme dans chaque grain ».

⁴ : Hill a montré que les modules B et G d'un solide est « la moyenne des deux Voigt et Reuss ».

Chapitre II : Aperçu sur le cadre théorique

$$\text{Tel que : } M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad \text{Et : } C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2$$

- Le coefficient de Poisson : Le coefficient de Poisson ν caractérise la traction et la compression du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.

Le coefficient de Poisson est défini comme :

$$\sigma = \frac{3.B - 2.G}{2(3.B + G)} \quad \text{Eq II. 76}$$

- Le module de Young : Le module de Young ou d'élasticité E caractérise la résistance du solide à la déformation uniaxiale. Ce module dépend de [47] :
 - L'énergie des liaisons entre atomes.
 - La nature des forces élastiques de rappel.
 - La structure du matériau (amorphe, cristallin).

Il s'exprime en fonction des modules de compressibilité B et de cisaillement G par la relation suivante :

$$E = \frac{9.B.G}{3.B + G} \quad \text{Eq II. 77}$$

II.11.2. Les coefficients piézoélectriques :

Les calculs de la polarisation et des propriétés piézoélectriques sont basés sur des fonctions de réponse linéaire, tandis que les calculs des propriétés optiques non linéaires sont basés sur des fonctions de réponse non linéaires. Les calculs de réponse linéaire et non linéaire sont effectués à l'aide de la théorie de la perturbation fonctionnelle de densité (DFPT). L'effet piézoélectrique direct est la capacité à se polariser sous l'action d'une contrainte, et l'effet inverse c'est de se déformer sous l'influence d'un champ électrique. Tous les matériaux acentriques possèdent cette propriété. Les coefficients d_{ij} qui forment un tenseur d'ordre trois représentent les secondes dérivées de l'énergie par rapport aux perturbations d'un champ électrique et d'une déformation.

$$e_{\alpha i} = \left. \frac{\partial P_{\alpha}}{\partial \eta_i} \right|_E \quad \text{Eq II. 78}$$

Où η représentent le tenseur de contrainte de second rang et i la direction des coordonnées cartésiennes. Dans le calcul proprement dit, le tenseur des contraintes piézoélectriques qui , possède quatre coefficients indépendants, qui sont donnés dans la forme suivante provient de la réponse des ions fixes et du déplacement relatif des ions:

$$e_{\alpha i} = \left. \frac{\partial P_{\alpha}}{\partial \eta_i} \right|_E + \sum_k \frac{\partial P_{\alpha}}{\partial \mu_{\alpha}(k)} \frac{\partial \mu_{\alpha}(k)}{\partial \eta_i} \quad \text{Eq II. 79}$$

Chapitre II : Aperçu sur le cadre théorique

Le tenseur piézoélectrique du groupe d'espace P31c a la forme suivante [42] :

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & -2d_{22} \\ -2d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{Eq II. 80}$$

La classe $\bar{4}$, possède quatre coefficients piézoélectriques indépendants, qui sont donnés dans la forme suivante [50] :

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \bar{d}_{15} & d_{14} & 0 \\ d_{31} & \bar{d}_{31} & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix} \quad \text{Eq II. 81}$$

Où μ représente le déplacement des ions. Pour un isolant, la relation entre la polarisation et le champ électrique macroscopique peut être décrite comme suit :

$$P_i = P_i^s + \sum_{j=1}^3 \chi_{ij}^{(1)} \epsilon_j + \sum_{j,l=1}^3 \chi_{ijl}^{(2)} \epsilon_j \epsilon_l + \dots, \quad \text{Eq II. 82}$$

Tel que P_i^s représente la polarisation spontanée dans un champ électrique nul : $\chi_{ij}^{(1)}$ sont des constantes diélectriques linéaires, et $\chi_{ijl}^{(2)}$ sont des coefficients optiques non linéaires (NLO) du second ordre. Les coefficients NLO et électro-optique (EO) peuvent être calculés à partir de dérivés d'énergie du troisième ordre dans le théorème $2n + 1$.

Lors de l'application d'un champ électrique à certains cristaux, en particulier les cristaux piézoélectriques, leur indice de réfraction change. Cette caractéristique d'un cristal peut être décrite par des ellipsoïdes d'indice de réfraction. Le phénomène est connu sous le nom d'effet électro-optique linéaire (EO) ou effet de Pockels :

$$\Delta \left[\frac{1}{n^2} \right]_i = \sum_{j=1}^3 r_{ij} \epsilon_j \quad \text{Eq II. 83}$$

Où n et r_{ij} représentent respectivement l'indice de réfraction et les coefficients linéaires EO ($i = 1 \sim 6$ et $j = 1 \sim 3$). L'effet Pockels n'existe que dans les cristaux NCS. Le tenseur électro-optique possède 4 coefficients indépendants électro-optiques r_{11} , r_{13} , r_{33} et r_{51} , (OE) résulte de la somme de trois contributions : la partie électronique, la contribution ionique et les effets piézoélectriques.

II.12. Conclusion

Dans ce chapitre, un aperçu historique de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT a été présenté. Nous avons exposé les équations K-S et les approximations qui ont été derrière le développement de la DFT, cette dernière qui a permis le progrès que l'on connaît aujourd'hui des calculs *ab-initio*.

La DFT est basée sur le théorème de Hohenberg et Kohn qui affirme que toutes les propriétés physiques de l'état fondamental d'un gaz d'électrons ne dépendent que de sa densité. Le formalisme de Kohn et Sham permet de tirer profit de ce théorème et calculer l'énergie totale d'un système d'électrons. Les deux méthodes les plus utilisées dans la construction de la fonction d'onde et donc la densité électronique sont la méthode des pseudopotentiels PP et la méthode FP-LAPW (dite tout-électrons). Dans ce chapitre nous avons exposé les deux approximations utilisées dans les calculs pratiques de l'énergie d'échange-corrélation comme, les approximations locales (LDA), généralisée (GGA) et le potentiel de TB-mBJ qui améliore la valeur d'énergie de gap.

La compréhension de cette théorie est indispensable avant d'entamer n'importe quel calcul *ab-initio*. Les deux méthodes les plus utilisées sont la méthode tout électrons, et pseudopotentiel ont été exposées. Dans ce manuscrit on utilise les deux qui ont été implémentées dans le code ABINIT et le code WIEN2K.

Dans ce chapitre, nous avons aussi fait un coup d'œil à la polarisation moderne, quelques propriétés optiques, élastiques et piézoélectriques, et la DFPT qui est très importante pour faire nos calculs nécessaires de l'optique non linéaire.

Références bibliographiques

- [1] : E. Schrodinger. (erste Mitteilung). Ann. Physik 79, (1926).
- [2] : E. Schrodinger. The Physical Review, 28, (1926).
- [3] : Kiréev, P., La physique des semiconducteurs. 2e édition, édition Mir. 1975, Moscou.
- [4] : M. Born, J. R. Oppenheimer. Ann Phys. 87, (1927).
- [5] : D. R. Hartree. Proc : Combridge Philos. Soc 24, (1928).
- [6] : V. Fock. Z. Phys. 61, (1930).
- [7] : P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev B,136, (1964).
- [8] : L. H. Thomas. Proc. Combridge Phil. Soc 23, (1927).
- [9] : E. Fermi. Rend. Accad. Naz. Lincei 6, (1927).
- [10] : W. Kohn, L. J. Sham. Phys. Rev 140, (4A) (1965).
- [11] : V.Trinite, "Thèse de Doctorat en physique," Ecole Polytechnique, france2006.
- [12] : Heyd, J., et al., Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-ScuseriaErnzerhof screened hybrid functional. The Journal of chemical physics, 2005.
- [13] : J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [14] : G. Garcia, C. Elsässer, S. Louie, and M. Cohen, Phys. Rev. B 46, 9829 (1992).
- [15] : A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, Phys. Rev. B 58, 11266 (1998).
- [16] : Becke, A. D., & Johnson, E. R. (2006). A simple effective potential for exchange.
- [17]: Tran, F., & Blaha, P. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. Physical review letters, 102(22), (2009).
- [18] : J. Sangster, A.D. Pelton, The Rb-Te (Rubidium-Tellurium) System, Journal of Phase Equilibria, 18 (1997).

Chapitre II : Aperçu sur le cadre théorique

- [19] : Y. Chen, Y. Liu, M. Chu, L. Wang, Phase diagrams and thermodynamic descriptions for Na–Te and K–Te binary systems, *Journal of Alloys and Compounds*, 588 (2014).
- [20] : N. Ashcroft and N. Mermin, *Physique des solides* (EDP Sciences, 2002).
- [21] : N. TROULLIER and J. L. MARTINS: *Solid State Commun.*74.613 (1990), *Phys.Rev. B.*43.1993 (1991).
- [22] : D. S. SHOLL, J. A. STECKEL: *Density Functional Theory, a practical introduction*, Wiley & Sons, New Jersey, ISBN: 978-0-470-37317-0 (2009)
- [23] : F. Bloch. *Z. Phys.* 52. 555 (1928).
- [24] : D.Vanderbilt ET R.D.King-Smith, *PhyS.Rev.B*48, 4442(1993).
- [25] : X. Gonze, R. Stumpf, M. Scheffler. *Phys. Rev. B* 44, (1991).
- [26] : LAGOUN, Brahim. *Calcul Ab-Initio des Propriétés Physiques De Quelques Nouveaux Matériaux Potentiels Pour L'optique Non Lineaire Quadratique* 2016
- [27] : M. Hosseini, T. Movlaroooy and A. Kompany, *Eur. Phys. J. B.* 2005.
- [28] : Fabrice GOUBIN, *Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques : application à la recherche d'absorbeurs UV inorganiques de deuxième génération*, université de Nantes, septembre 2003.
- [29] : Michel Dupeux, *aide-mémoire science des matériaux*, ISBN 2100054589, Dunod, Paris,2004
- [30] : S. Saha, T. P. Sinha and A. Mookerjee, *J. Phys. Cond. Matter.* 2000.
- [31] : M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, New York, 2001.
- [32] : A. Dal Corso, F. Mauri. *Phys. Rev. B* 50, (1994).
- [33] : *Etude ab-Initio des propriétés structurales, électroniques magnétiques et thermodynamiques des matériaux antipérovskites*. Youb, Oumelkheir.2019
- [34] : SOUADIA, Zohra. *Investigation des propriétés physiques des tellurures des métaux alcalins M₂Te [M: Li, Na, K et Rb] via des méthodes ab initio*. 2018. Thèse de doctorat.

Chapitre II : Aperçu sur le cadre théorique

- [35] : MAHAMMEDI, Ahmed Nassim. Étude Ab-Initio Des Défauts Intrinsèques Dans Les Matériaux Chalcopyrites Cu-III-S₂. Thèse de doctorat. Université de Laghouat-Amar Telidji. 2012.
- [36] : E. A. Hylleraas. Z. Phys. 65, (1930).
- [37] : E. Wigner. Math. Natur. Anz. (Budapest) 53, (1935).
- [38] : Martin, Alexandre. Calcul de la réponse à la déformation et au champ électrique dans le formalisme "Projector Augmented-Wave". Application au calcul de vitesse du son de matériaux d'intérêt géophysique. Diss. 2015.
- [39] : LAGOUNE, Brahim. Etude ab-initio des propriétés électroniques et optiques des iodates de lithium et de mercure. Diss. Université de Laghouat-Amar Telidji, 2008.
- [40] : F. Wooten, Optical properties of solids, Academic press, New York, 1972.
- [41] : S. Bhagavantam, "Crystal symmetry and physical properties" Academic Press, London, New York. (1996).
- [42] : R. F. Tinder. "Tensor Properties of Solids" synthesis lectures on engineering 4 Morgan & Claypool Publishers (2008).
- [43] : M. Born and K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices (Oxford : Clarendon, Oxford, UK,1954).
- [44] : W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik (Teubner, Leipzig, 1928).
- [45] : A. Reuss, Z. Angew. Math. Mech. 9, (1929).
- [46] : R. Hill, Proc. Phys. Soc. London A 65, (1952).
- [47] : C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide. Dunod. 1972.
- [48] : R. F. Tinder. "Tensor Properties of Solids" synthesis lectures on engineering 4 Morgan & Claypool Publishers (2008).
- [49] : F. Mouhat, F-X. Couder. Phys Rev B 90. (2014).
- [50] : S. Bhagavantam, "Crystal symmetry and physical properties" Academic Press, London, New York. (1996).

Chapitre III

Résultats Et Discussions

III.1. Introduction

La science des matériaux fondamentale moderne est la base principale de la recherche et de la croissance de nouveaux cristaux de perspective utilisés lors de la création de divers dispositifs diélectriques à l'état solide, en particulier pour le laser, physique, acoustoélectronique ou optique non linéaire (NLO). Les cristaux non centrosymétriques (NCS) ne peuvent être utiles que pour les derniers buts. Ces cristaux ont à la fois des propriétés NLO, piézoélectriques (PE) et électro-optiques (EO). Mais un ensemble de cristaux de dureté centrosymétriques (CS) et NCS est plus préférable pour la création de lasers à semi-conducteurs. Le nombre de cristaux NCS avec un l'ensemble des propriétés est limité car une partie des cristaux acentriques, parmi toutes les structures cristallines, représente environ 16%, mais une partie des cristaux avec des propriétés souhaitables est inférieure à 2%. L'ensemble des composés oxydés est la partie principale des minéraux naturels et ils sont souvent utiles en optoélectronique. Le nombre de cristaux d'oxyde simples et binaires étant également limité, les cristaux d'oxyde NCS ternaires et multicomposants sont désormais la principale source de recherche de nouveaux matériaux NLO prometteurs [1].

Dans ce chapitre, nous allons présenter et discuter les résultats de nos calculs sur les propriétés structurales, électroniques, optiques, élastiques, piézoélectrique, ainsi que les propriétés ONL des $[\text{RbLiCrO}_4]$ et $[\text{AgBiCr}_2\text{O}_8]$ effectués dans le cadre de la DFT (Density Functional Theory).

III.2. Procédures du calcul par la DFT

On a mené les calculs en utilisant les deux méthodes FP-LAPW (all électrons) avec le code wien2k et la méthode des pseudo-potentiels (PP-PW) avec le code ABINIT. La première méthode a été utilisée pour calculer les propriétés structurales, électroniques (densité de charge, densité d'états totale et partielle) et la dispersion des propriétés optique linéaire en fonction de l'énergie du photon incident en utilisant l'approximation WC-GGA et le potentiel TB-mBJ pour améliorer l'énergie de gap. ABINIT a été utilisée pour le calcul des propriétés structurales et en appliquant la DFPT on a calculé les propriétés linéaire et non linéaire suivantes : les constants élastiques, les coefficients piézoélectriques, les coefficients d_{ij} d'optique non linéaire et les coefficients r_{ij} optoélectrique, où la PW-LDA pour exprimer le potentiel d'échange et corrélation (U_{xc}) a été utilisé, des pseudopotentiels « *norm-conserving* » Troullier-Martin [2]. Les électrons de valence : $5s^1, 2s^1, 3d^5 4s^1, 2s^2 2p^4$ pour les atomes de Rb, Li, Cr et O; et $4d^{10} 5s^1, 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$ pour les atomes de Ag et Bi respectivement.

Chapitre III : Résultats Et Discussions

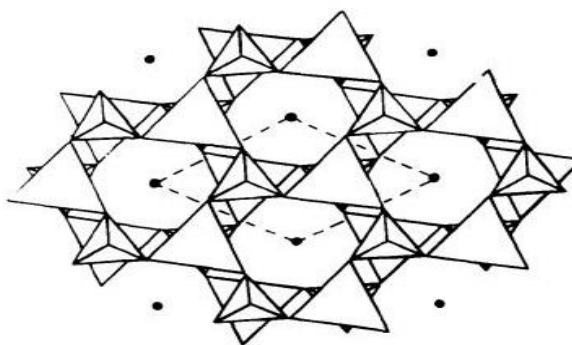
Avant de passer au calcul des différentes propriétés, il faut déterminer tout d'abord les paramètres de calcul. Dans le cas de la méthode FP-LAPW il s'agit les rayons RMT de la sphère muffin-tin ont été choisis à 2, 2, 1.5, 1.5, 1.7 et 1.5 (au) pour les atomes Rb, Ag, Bi, Li, Cr et O respectivement. Le paramètre de coupure RMT $\times K_{\max}$ égal à 7. Les intégrales sur la zone de Brillouin ont été réalisées sur un maillage dense spécial k-points jusqu'à 140 (8 8 12) pour les propriétés structurales et électroniques et 379 (12 12 24) k-points pour le calcul des propriétés optiques, dans l'irréductible Zone Brillouin (IBZ) [3]. On a mené une étude similaire dans le cas de la méthode des pseudo-potentiels (ABINIT) il choisir comme paramètres de calcul les valeurs : $E_{\text{cut}} = 30$ Ha et une grille de NKpt $6 \times 6 \times 6$.

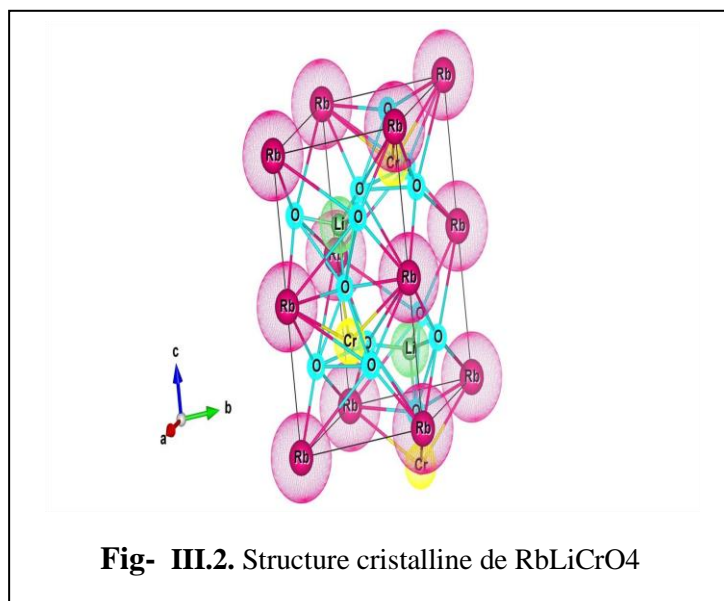
III.3. Les structures de nos matériaux

III.3.1. La structure de ' RbLiCrO₄ ' :

Le RbLiCrO₄ est l'un des matériaux chromates non centrosymétriques, cristallise dans le groupe d'espaces trigonaux P31c (N° : 159), avec des paramètres de maille hexagonaux : $a = b = 5.4021 \text{ \AA}$, $c = 9.1753 \text{ \AA}$, et des angles : $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ [4], ceci peut s'expliquer par la relation structurale entre les deux structures trigonale et hexagonale tel que le réseau trigonal est communément décrit des fois par une maille hexagonale triple, qui contient deux nœuds le long dans la grande diagonale. Ce matériau possède une multiplicité de $Z = 2$. Les cristaux de la composition RbLiCrO₄ sont liés à la famille MLiAX₄ où $M = K, Rb, Cs, NH_4$ et $AX_4 = BeF_4, SO_4, CrO_4$. La structure atomique des cristaux peut être décrits comme étant dérivés de β -tridymite. La structure cristalline de RbLiCrO₄ est représentée sur (Fig- III.2) dans cette structure il y a deux types de tétraèdres de coordination, telle que Les petits tétraèdres représentent Groupes [CrO₄], les grands tétraèdres représentent les groupes [LiO₄], pleins les cercles indiquent les atomes de Rb. La cellule unitaire est indiquée par des tirets lignes (voir Fig- III.1). Ces quatre tétraèdres (deux pour chaque types) sont entourés par des atomes de rubidium qui ont positionnés aux sommets et les demis des quatre longues cotées de la structure.

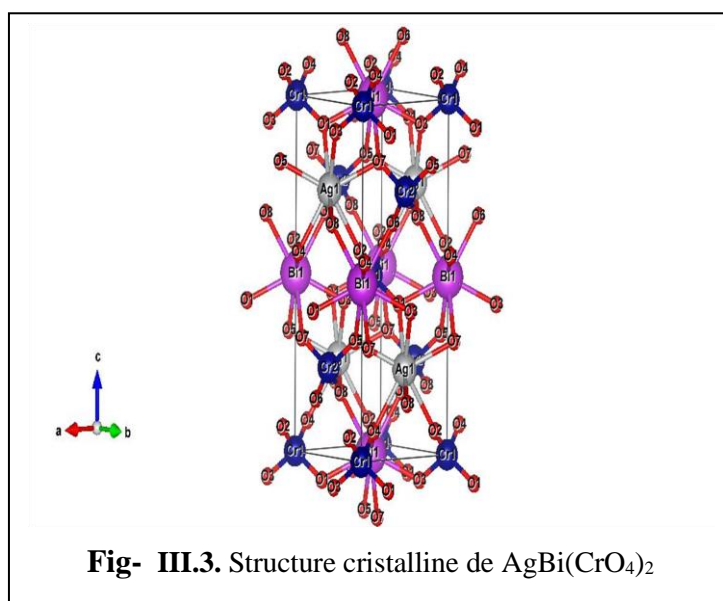
Fig- III.1. Projection selon la direction [001] du cristal RbLiCrO₄ [4]. Les petits tétraèdres représentent Groupes [CrO₄], les grands tétraèdres représentent les groupes [LiO₄], pleins les cercles indiquent les atomes de Rb.





III.3.2. La structure de ‘ AgBi(CrO4)2 ‘ :

AgBi(CrO₄)₂ cristallise dans le groupe d'espaces tétragonaux non Centrosymétriques $\bar{I}4$, (N° : 62), avec $a = b = 5.1064 \text{ \AA}$, $c = 11.9091 \text{ \AA}$ et $Z = 2$ [5]. Cette structure est très analogue à la scheelite CaWO₄. La structure cristalline de AgBi(CrO₄)₂ est représentée sur (**Fig- III.3**) dans cette structure il y deux types de polyèdres de coordination, d'une part ceux entourant les atomes d'argent et de bismuth qui dérivent de dodécaèdres [AgO₈] ou [BiO₈], d'autre part ceux correspondant au chrome qui possède sa configuration tétraédrique [CrO₄] habituelle. Dans cette structure, chaque dodécaèdre [AgO₈] partage quatre autres avec quatre dodécaèdres [BiO₈] différents et réciproquement, chacun des sommets du dodécaèdre [AgO₈] ou [BiO₈] est en commun avec un tétraèdre chromate [CrO₄]. D'autre part, chaque oxygène appartenant à un groupement chromate est également lié à un atome d'argent et un atome de bismuth. [5]



Chapitre III : Résultats Et Discussions

III.4. Propriétés structurales :

Avant de passer au calcul des différentes propriétés des deux composées $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ et RbLiCrO_4 , il faut tout d'abord optimiser et relaxer la structure, en cherchant à minimiser l'énergie et annuler les forces d'Hellmann-Feynman qui s'exercent sur les atomes. Les paramètres de maille a et c , plus les positions atomiques. On a besoin de faire plusieurs cycles d'optimisation pour arriver à la structure optimale. Les tableaux 1, 2, 3 et 4 sont rapportés les résultats obtenus par les deux méthodes.

Tableau (III.1) : Paramètres de maille de RbLiCrO_4

paramètres	Exp [4]	GGA-WC	$\Delta X / X$	LDA-PW	$\Delta X / X$
$a(\text{Å})$	5.40212	5.51240	2.4%	4,76259	11.8%
$c(\text{Å})$	9.17530	8.98810	2.04%	8,466835	7.7%
$V(\text{Å}^3)$	231.89	236.526377	2%	166.31	28.2%

Tableau (III.2) : Paramètres de maille de $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$

paramètres	Exp [5]	GGA-WC	$\Delta X / X$	LDA-PW	$\Delta X / X$
$a(\text{Å})$	5.1064	5.09787	0.16%	4.76	6.78%
$c(\text{Å})$	11.9091	11.65143	2.16%	12.56	-5.46%
$V(\text{Å}^3)$	310.54	302.80	2.4%	284.57	-9.12%

Tableau (III.3) : Positions atomiques de RbLiCrO_4

Atomes	Exp. [4]	GGA-WC	LDA-PW
Rb(1)	(0.5; 0; 0)	(0; 0; 0)	(0; 0; 0)
Rb(2)	(0 ;0 ;0.5)	(0; 0; 0.5)	(0; 0; 0.5)
Li(1)	(0.33333; 0.66667; 0.18240)	(0.33333; 0.66667; 0.18240)	(0.333; 0.6666; 0.190513)
Li(2)	(0.66667; 0.33333; 0.68240)	(0.66667; 0.33333; 0.68240)	(0.6666; 0.3333; 0.69513)
Cr(1)	(0.33333; 0.66667; 0.79510)	(0.33333; 0.66667; 0.79510)	(0.3333; 0.6666; 0.7939010)
Cr(2)	(0.66667; 0.33333; 0.29510)	(0.66667; 0.33333; 0.29510)	(0.666; 0.3333; 0.29390)

Chapitre III : Résultats Et Discussions

O(1)	(0.33333; 0.66667; 0.97310)	(0.33333; 0.66667; 0.97310)	(0.3333; 0.6666; 0.98393)
O(2)	(0.66667; 0.33333; 0.47310)	(0.66667; 0.33333; 0.47310)	(0.6666; 0.3333; 0.48393)
O(3)	(0.34900; 0.38640; 0.73870)	(0.34900; 0.38640; 0.73870)	(0.3106; 0.3420283; 0.73554)
O(4)	(0.61360; 0.96260; 0.73870)	(0.61360; 0.96260; 0.73870)	(0.342028; 0.310606909; 0.235547566)
O(5)	(0.38640; 0.34900; 0.23870)	(0.38640; 0.34900; 0.23870)	(0.6893; 0.0314214; 0.23554)
O(6)	(0.03740; 0.65100; 0.73870)	(0.03740; 0.65100; 0.73870)	(0.96857; 0.65797; 0.235547)
O(7)	(0.65100; 0.03740; 0.23870)	(0.65100; 0.03740; 0.23870)	(0.65797; 0.96857; 0.73554)
O(8)	(0.96260; 0.61360; 0.23870)	(0.96260; 0.6136; 0.23870)	(0.031421485; 0.689393; 0.73554756)

Tableau (III.4) : Positions atomiques de AgBi(CrO₄)₂.

Atomes	Exp. [5]	GGA-WC	LDA-PW
Ag	(0.5 ; 0 ; 0,25)	(0 ; 0.5 ; 0.75)	(0.25 ; 0.75 ; 0.5)
Bi	(0,5 ; 0,5 ; 0)	(0.5 ; 0.5 ; 0)	(0,5 ; 0,5 ; 0)
Cr(1)	(0; 0 ; 0)	(0; 0; 0)	(0; 0; 0)
Cr(2)	(0 ; 0,5 ; 0,25)	(0.5; 0 ; 0.75)	(0.75 ; 0.25 ; 0.5)
O(1)	(0,2495 ; 0,1261; 0,0753)	(0.86939 ; 0.24338 ; 0.92352)	(0.170992; 0.06426; 0.15704)
O(2)	(0,2329 ; 0,6194 ; 0,1692)	(0.13061 ; 0.75662 ; 0.92352)	(0.67196; 0.77868; 0.15704)
O(3)	(0.13061 ; 0.75662 ; 0.92352)	(0.13061 ; 0.75662 ; 0.92352)	(0.22131; 0.829; 0.84295)

Chapitre III : Résultats Et Discussions

O(4)	(0.75662 ; 0.86939 ; 0.07648)	(0.75662 ; 0.86939 ; 0.07648)	(0.93573;0.32803; 0.84295)
O(5)	(0.37694 ; 0.24126 ; 0.82938)	(0.37694 ; 0.24126 ; 0.82938)	(0.07925; 0.46748; 0.33235)
O(6)	(0.24126 ; 0.62306 ; 0.17062)	(0.24126 ; 0.62306 ; 0.17062)	(0.58838; 0.20015; 0.33235)
O(7)	(0.62306 ; 0.75874 ; 0.82938)	(0.62306 ; 0.75874 ; 0.82938)	(0.79984; 0.92074; 0.66764)
O(8)	(0.75874 ; 0.37694 ; 0.17062)	(0.75874 ; 0.37694 ; 0.17062)	(0.53251; 0.41161; 0.66764)

En analysant les résultats :

- ❖ **AgBi(CrO₄)₂** : on voit bien que les deux méthodes sous-estiment le volume, avec des erreurs différentes. La GGA-WC (FP-LAPW) par un erreur d'ordre 2.4 % ce qui est contraire à la tendance générale de la GGA [6], et la LDA (PW-PP) par un erreur d'ordre 9.12 % ce qui confirme la tendance générale de la LDA.
- ❖ **RbLiCrO₄** : La GGA-WC (FP-LAPW) est surestime le volume par une erreur d'ordre 2%, et LDA (PW-PP) est sous-estiment le volume par une erreur d'ordre 28.2%. Cette surestimation et sous-estimation sont confirmé la tendance générale des deux approches.

III.5. Propriétés électroniques :

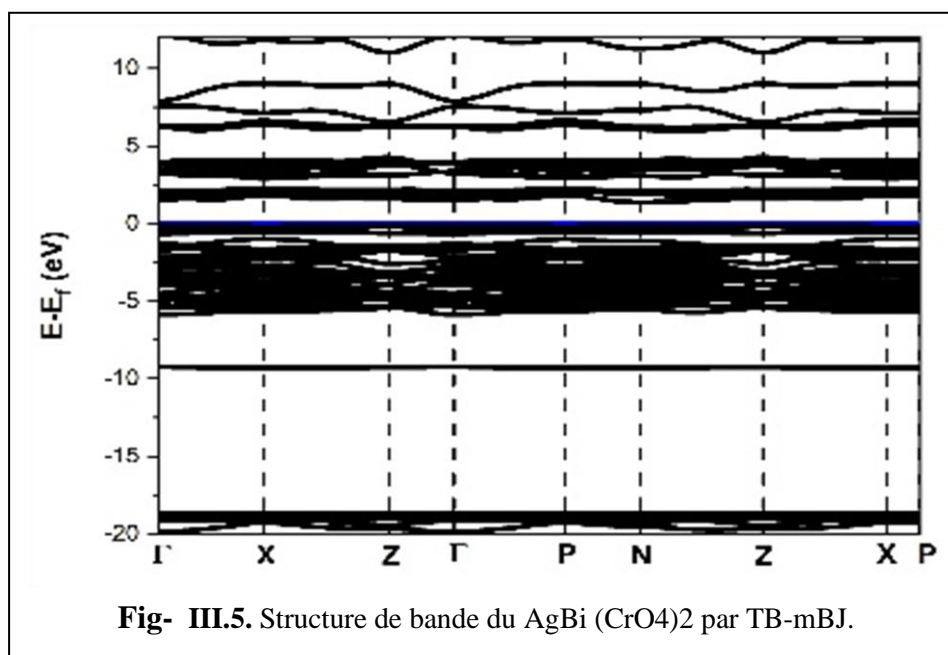
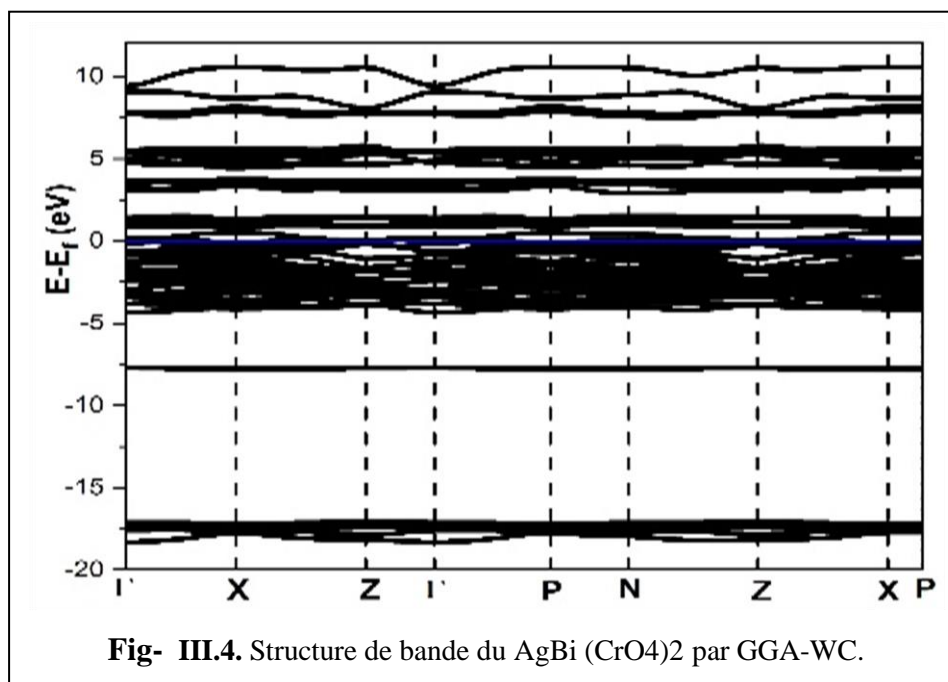
Le but principal de cette étude est de connaitre la nature des liaisons entre les atomes. Nous présentons les résultats des calculs des propriétés électroniques qui comprennent la structure des bandes d'énergie et la densité d'état électronique DOS et PDOS et la densité de charge électronique pour les deux structures AgBi(CrO₄)₂ et RbLiCrO₄ par la méthode FP-LAPW.

III.5.1. Structure de bande électronique :

La structure de la bande d'énergie calculée suivant les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin associée, avec les paramètres de maille obtenus par GGA-WC et TB-mBJ est représentée sur :

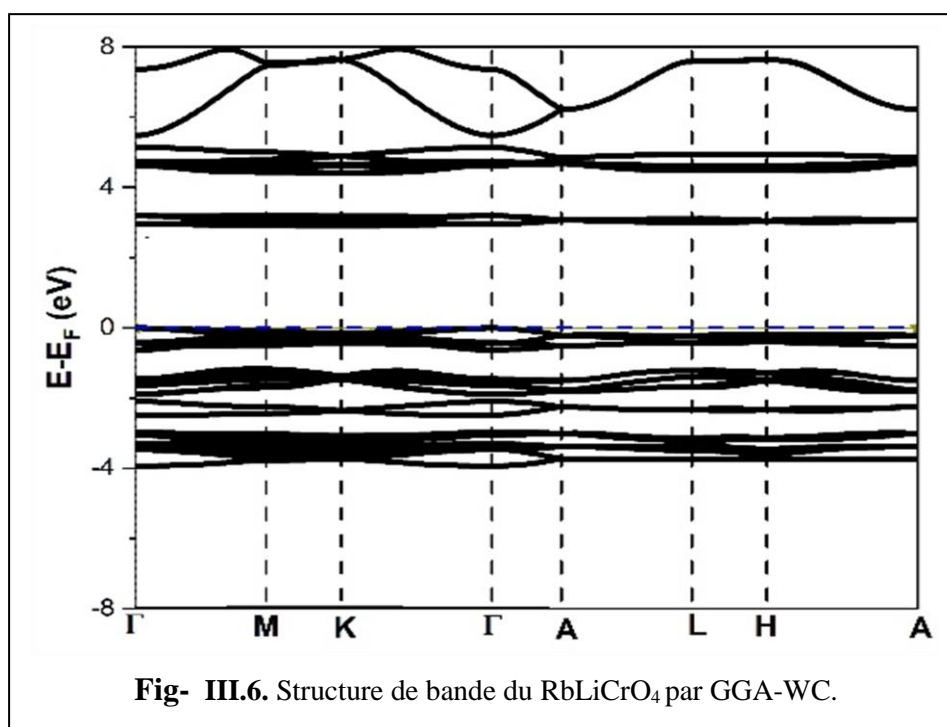
Chapitre III : Résultats Et Discussions

Les Fig- III.4 et Fig- III.5 respectivement pour le $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$.



Le $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$: En analysant les résultats, on voit que la GGA-WC montre un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction au niveau de Fermi. Par contre la TB-mBJ montre que $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ est un semi-conducteur à gap indirect d'ordre 1.38 eV, le maximum de la bande de valence (VBM) est situé au point (Γ) et le minimum de la bande de conduction (CBM) est situé au point (N), ainsi nous avons évalué leur gap direct calculé d'ordre 1.39 eV qui est située au point N (maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum la bande de conduction (CBM)).

✚ Et sur la **Fig- III.6** pour le RbLiCrO_4 .



Le RbLiCrO_4 : la GGA montre une transition à gap indirect d'ordre 2.90 eV, le maximum de la bande de valence (VBM) est situé au point (Γ) et le minimum de la bande de conduction (CBM) est situé au point (K).

Notation : Nous n'avons juste pas eu le temps de faire le calcul de la bande structure par le potentiel TB-mBJ pour le RbLiCrO_4 .

III.5.2. Densité d'état électronique (DOS) :

En analysant la densité d'états afin d'avoir la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments, le taux d'occupation de chaque état électronique et le transfert de charge entre les orbitales et les atomes...etc. Nous avons calculé les densités d'états électroniques totales (TDOS : total density of state) ainsi que les densités des états partiels. La densité d'états a été effectuée en utilisant seulement la TB-mBJ, en raison de son succès pour la détermination d'énergie de gap avec une précision appréciable [6].

✚ Pour le $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$:

On peut remarquer d'après la **Fig- III.7** que les états de valences sont divisés en quatre. On peut distinguer trois parties des bandes intérieures :

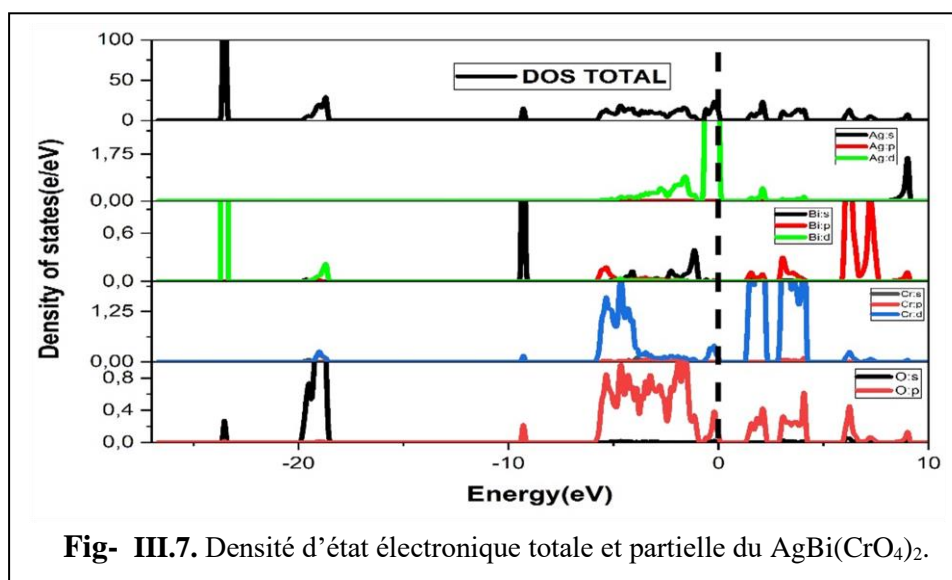
- ✓ 1- [-23.93 ; -23.18] eV est dominé par l'orbital d de l'atome Bi et par l'orbital s de l'atome O.

Chapitre III : Résultats Et Discussions

- ✓ 2- [-19.91 ; -18.41] eV est dominé par l'orbital s de l'atome O et par l'orbital d de l'atome Bi.
- ✓ 3- [-9.66 ; 9] eV est dominé par l'orbital s de l'atome Bi avec une petite contribution de l'orbital d de l'atome Cr et l'orbital p de l'atome O.

La partie externe de bande de valence se situe dans le domaine [-5.83 a -0 eV] est composé essentiellement par l'orbital p de l'atome O avec la contribution de l'orbital d de l'atome Ag, l'orbital d de l'atome Cr et l'orbitales s-p des atomes Bi. La bande de conduction est formée par l'orbital s de l'atome Ag, l'orbital d de l'atome Cr et l'orbital p de l'atome O.

Notation : Nous n'avons juste pas eu le temps de faire le calcul de la densité de charge électronique pour le $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$.



✚ Pour RbLiCrO_4 :

En analysant la structure de bande et la densité d'état (Voir Fig- III.8), nous pouvons remarquer les électrons localisés p de l'atome Rb à [-8.65 ; -8.15] eV. On peut divisés les états de valence en trois parties :

- ✓ 1- [-18.41 ; -17.10] eV est dominé l'orbital d de l'atome Cr et l'orbital p de l'atome O s'indique la forte interaction entre Cr-O.
- ✓ 2- [-3.92.91 ; -2.5] eV est dominé par l'orbital d de l'atome Cr, l'orbital p de l'atome O et partiel par l'orbital p de deux atome Li et Rb. Ces contributions d'états indiquent les interactions entre les atomes Cr-O, Li-O, Rb-O.

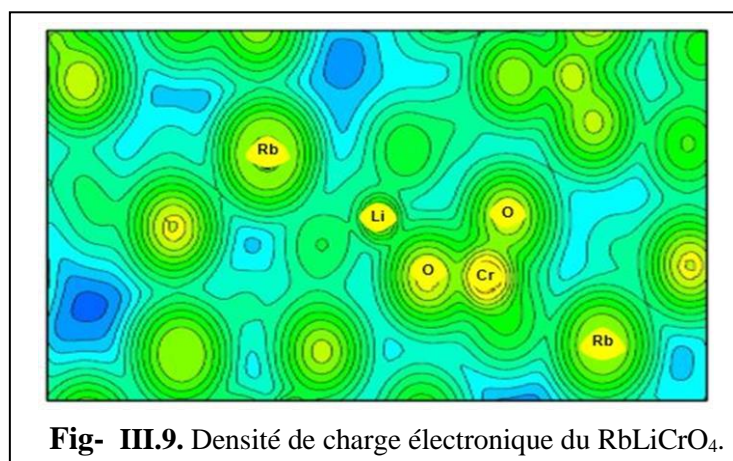
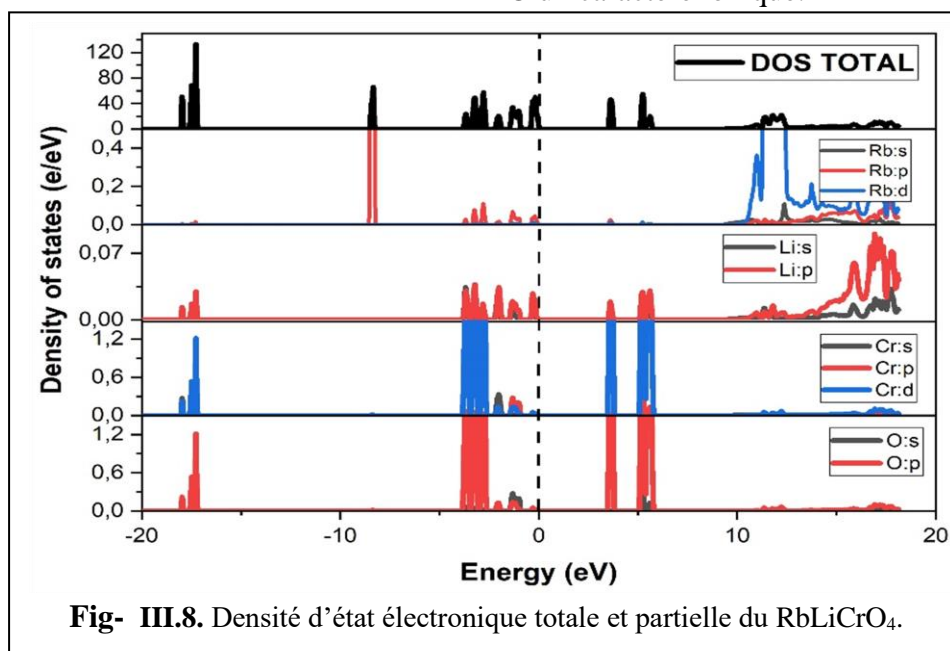
Chapitre III : Résultats Et Discussions

- ✓ 3- [-2.2 ; 0] eV est dominé par l'orbital p de l'atome Li, mélange d'orbital s, p, d de l'atome Cr, et mélange d'orbital s, p de l'atome O, avec une petite contribution de l'orbital p de l'atome Rb.

Ces contributions d'états indiquent les interactions entre les atomes Cr-O, Li-O, Rb-O mais dans cet intervalle elles sont moins importance que l'intervalle précédente.

La bande de conduction est formée principalement par ; l'orbital d de l'atome Rb, l'orbital p de l'atome Li, l'orbital d de l'atome Cr et l'orbital p de l'atome O.

Ces distributions avec les conteurs de la densité de charge électronique qui est présenté dans la **Fig- III.9** montre un double caractère : ionique covalente des interactions entre les atomes Cr et Li avec atome O, il faut noter que la liaison entre Cr-O est prend le caractère plus covalent par contre la liaison Li-O prend le caractère plus ionique. De plus le transfert de charge de l'atome O vers l'atome Rb donne la liaison Rb-O un caractère ionique.



III.6. Propriétés optiques

Dans cette partie de travail on va calculer les propriétés optiques des $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ et RbLiCrO_4 , qui est basées sur la fonction diélectrique $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ puis nous allons étudier les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière à l'état solide, par exemple l'absorption, l'indice de réfraction, la perte d'énergie et la réflectivité. (CHAP II)

La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ est calculée à partir des probabilités de transitions électroniques entre bandes de valences et bande de conductions (interband transition), la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ est calculer par utilisation de la relation de Kramers-Kronig. (CHAP II)

Puisque la fonction diélectrique des deux composés selon le système tétragonale ($\bar{14}$) et hexagonal (P31C) donc il suffit de tracer la fonction diélectrique et les autres propriétés selon x et z seulement. Les courbes de dispersion des propriétés optiques : la fonction diélectrique (partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ et partie réelle $\epsilon_1(\omega)$), la réflectivité $R(\omega)$, l'absorption $I(\omega)$, la perte d'énergie $L(\omega)$ et l'indice de réfraction $n(\omega)$ sont présentées dans les : **Fig- III.10.11.12.13.**

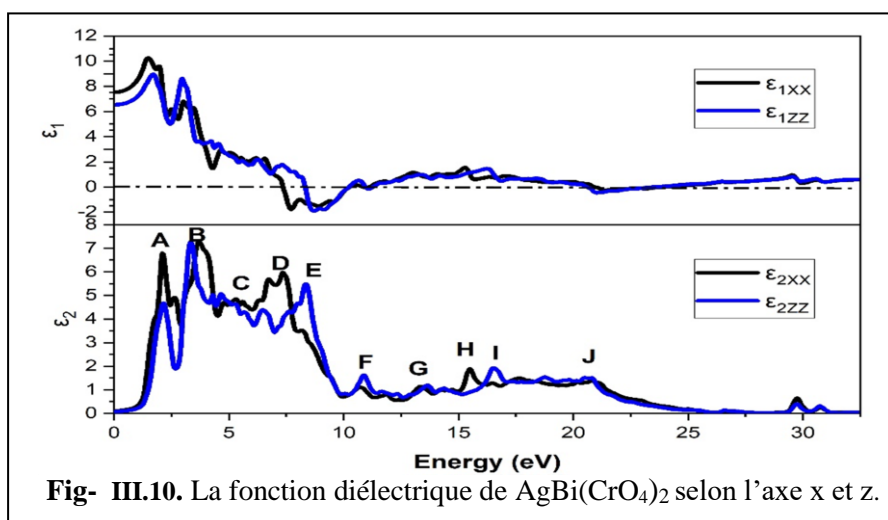


Fig- III.10. La fonction diélectrique de $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ selon l'axe x et z.

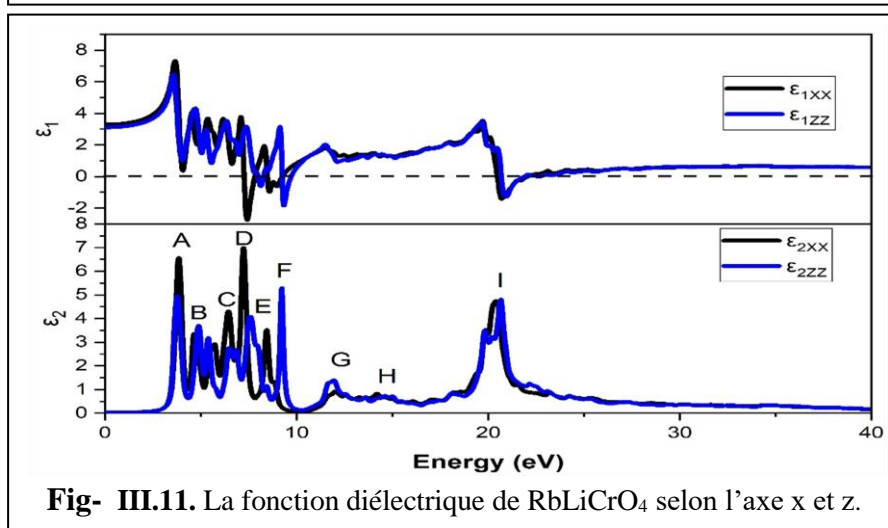


Fig- III.11. La fonction diélectrique de RbLiCrO_4 selon l'axe x et z.

Chapitre III : Résultats Et Discussions

Les pics dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique correspondent aux transitions électroniques entre bandes de valences et les bandes de conductions. Dans notre cas, on peut remarquer dix pics majeures pour $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ et RbLiCrO_4 qui sont résumée dans les tableaux suivantes 5 et 6 respectivement.

Tableau (III.5) : Les pic majeures et les transition optiques $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$.

	Energie (eV)	BV	BC
A	2.5	d-Ag, d-Cr ,p-O	p-Bi
B	3.4	d-Ag, s-Bi, p-O	p-Bi, d-Cr
C	5.6	s-Bi, p-O	d-Ag, p-Bi, d-Cr
D	7.28	s-Bi, p-O	d-Ag, p-Bi, d-Cr
E	8.18	p-Bi, p-O	d-Ag, d-Cr
F	10.68	s-Bi, d-Cr, p-O	d-Ag, p-Bi
G	13.4	s-Bi	p-Bi, d-Cr, p-O
H	15.2	s-Bi, d-Cr, p-O	s-Ag, p-Bi
I	16.3	s-Bi, d-Cr, p-O	s-Ag, p-Bi
J	20.6	d-Bi, s-O	d-Ag, d-Cr, p-O

Tableau (III.6) : Les pic majeures et les transition optiques RbLiCrO_4

	Energie (eV)	BV	BC
A	3.86	p-Li	d-Cr ,p-O
B	4.77	p-Li	d-Cr ,p-O
C	6.39	s, p-Li, p-Cr, s-O	d-Cr ,p-O
D	6.88	s, p-Li, p-Cr, s-O	d-Cr ,p-O
E	8.42	p-Li, s, d-Cr,	d-Cr ,p-O
F	9.23	s-Rb, S, p-Li	d-Cr ,p-O
G	11.86	s-Rb, S, p-Li	d-Cr ,p-O
H	14.39	s-Rb, S, p-Li	d-Cr ,p-O
I	20.33	s, p-Li	s-Rb

On note qu'un pic dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique ne correspond pas à une seule transition inter-bande puisque de nombreuses transitions électroniques directes et indirectes peuvent se produire avec une énergie correspondant au même pic.

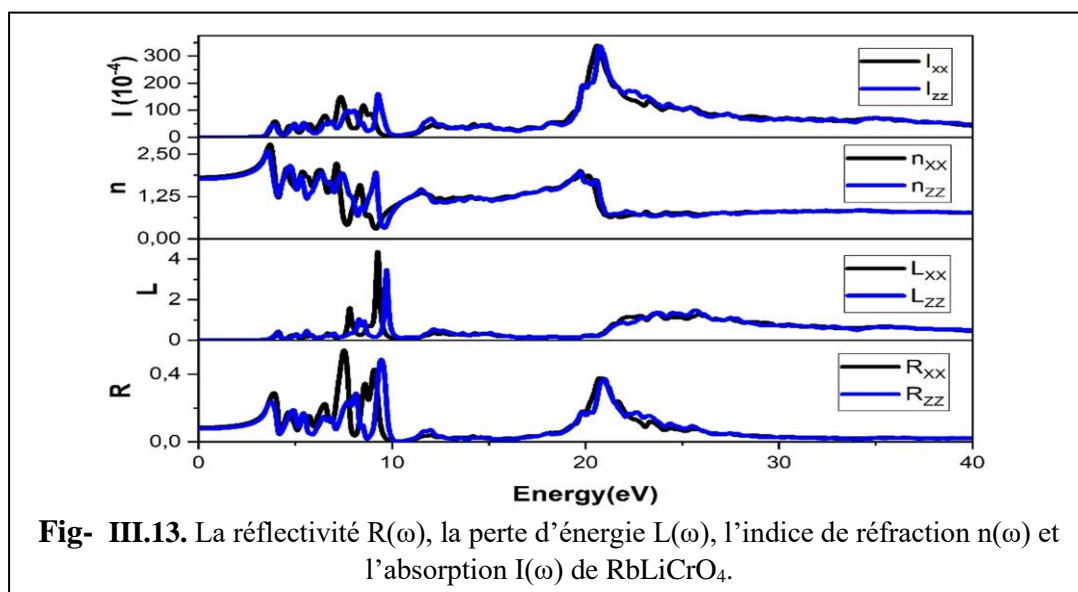
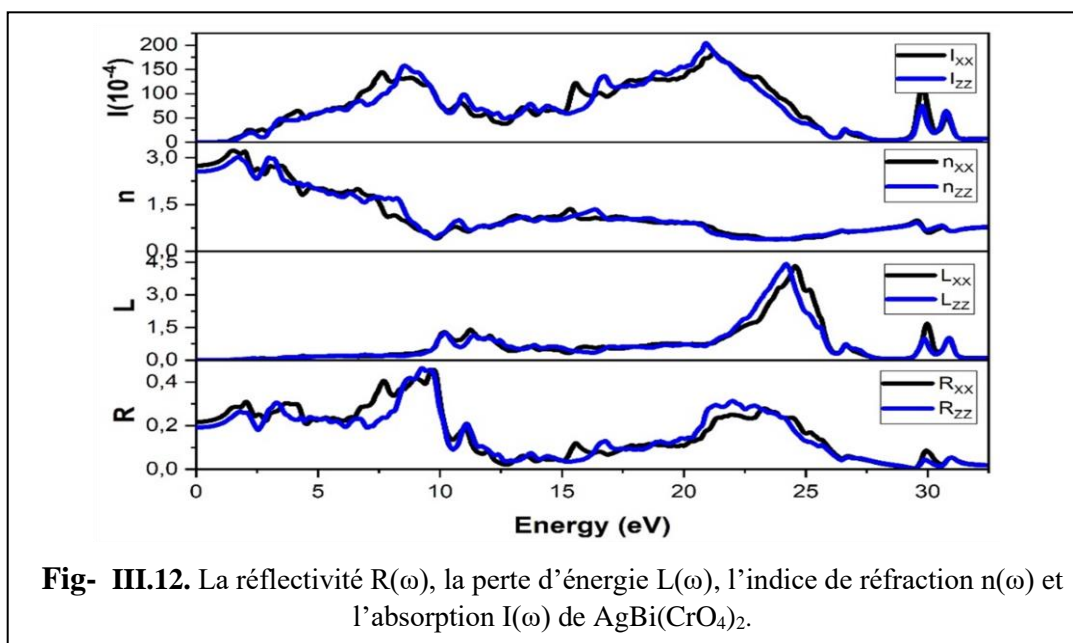
Chapitre III : Résultats Et Discussions

Pour la partie réelle de la fonction diélectrique, $\epsilon_1(\omega)$, la quantité la plus importante est sa limite statique $\epsilon_1(0)$, qui dépend de l'indice de réfraction à la limite statique par la relation suivante :

$$n(0) = \sqrt{\epsilon_1(0)} \quad \text{Eq III.1}$$

De plus elle montre le comportement de l'onde électromagnétique dans les différentes directions (100) et (001). Pour les deux composés ils présentent une anisotropie entre eux a base fréquence par contre à haute fréquence il est isotrope. $\epsilon_1(\omega)$ prend des valeurs négatives dans les intervalles énergétiques [7.34 eV a 10.22 eV] et [20.54 eV a 22.56 eV] pour $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ et [20.49 à 22.11] pour RbLiCrO_4 ce qui signifie une réflexion totale (l'absence de la dispersion) dans ces régions.

D'après les : **Fig- III.12.13.14** on peut analyser les résultats de la fonction diélectrique tell que :



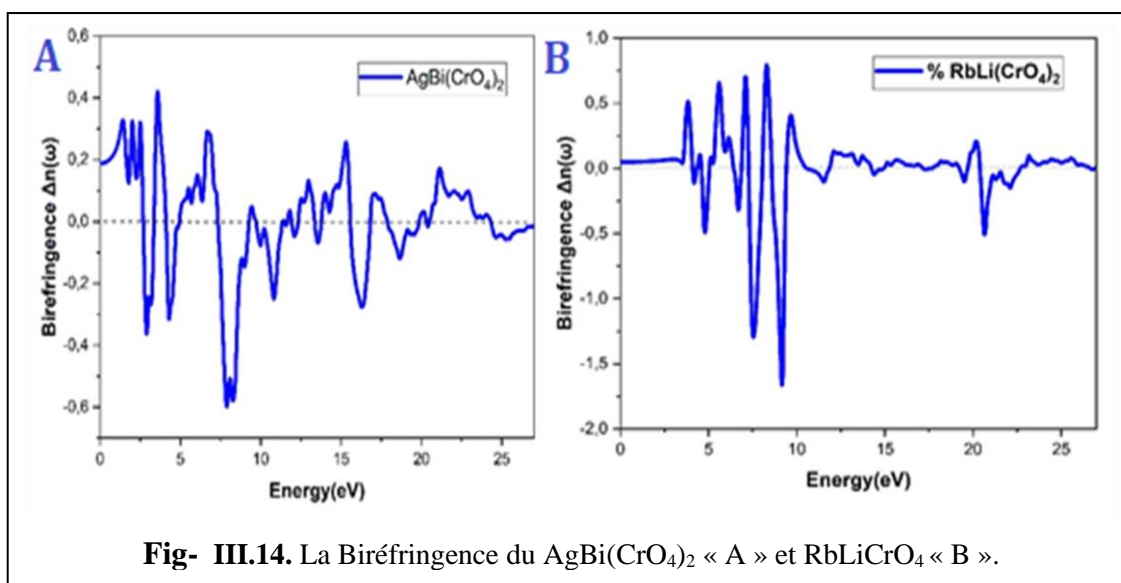


Fig- III.14. La Biréfringence du $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ « A » et RbLiCrO_4 « B ».

III.6.1. L'absorption $I(\omega)$:

Le coefficient d'absorption $I(\omega)$ montre un gap optique à 1,5 eV pour $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$, ce résultat est presque cohérent avec la transition directe $N \rightarrow N$ à 1,39 eV donc il est transparent seulement dans la région de l'infrarouge.

Le coefficient d'absorption $I(\omega)$ montre un gap optique à 3,38 eV pour RbLiCrO_4 donc il est transparent jusqu'à dans la région UV-A (ultraviolet).

III.6.2. Indices de réfraction $n(\omega)$:

- On analyse l'indice de réfraction on remarque que le $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ atteint une valeur à 0 eV d'environ 2,74 et 2,55 pour $n_x(0)$ et $n_z(0)$, respectivement. Il est bien connu que la biréfringence est l'un des catalyseurs des comportements NLO intéressants. Il est à noter que $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ a une biréfringence positive à la limite statique ($n_x - n_z$) $\sim 0,18$ (Δn dépasse largement 0,08). Notre matériau est uniaxe positive jusqu'à 2,54 eV puis il devient puis change alternativement entre les valeurs positives et négatives dans toute la zone UV.
- On analyse l'indice de réfraction on remarque que le RbLiCrO_4 atteint une valeur à 0 eV d'environ 1,81 et 1,76 pour $n_x(0)$ et $n_z(0)$, respectivement. Il est à noter que RbLiCrO_4 a une biréfringence positive à la limite statique ($n_x - n_z$) $\sim 0,05$ (Δn moins de 0,08). Notre matériau est uniaxe positive jusqu'à 1,48 eV puis il devient puis change alternativement entre les valeurs positives et négatives dans toute la zone UV.

Chapitre III : Résultats Et Discussions

III.6.3. La perte d'énergie $L(\omega)$:

La fonction de perte est un facteur important pour mesurer la perte d'énergie d'un électron de vitesse rapide traversant un matériau. $L(\omega)$ est généralement associée à un pic à une énergie qui donne la fréquence du plasma, ω_p , par le maximum du spectre $L(\omega)$, qui situé à environ 24 eV pour $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ et 9.43 eV pour RbLiCrO_4 , qui est correspondant à une réduction brute dans le spectre de réflexion $R(\omega)$.

III.7. Propriétés élastiques :

III.7.1. Les constantes et les modules élastiques :

Nous calculons les propriétés élastiques selon la méthode (PP-PW) présenté dans le chapitre II.

Les constantes élastiques C_{ij} déterminées par la réponse d'un matériau à des efforts extérieurs (contraintes) elles sont liées dans un premier temps la stabilité mécanique de la structure qui est investigateur par les conditions ou critères de stabilités (**Voir chapitre II**).

Le système $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ ($I\bar{4}$) possède sept constants élastiques indépendants tandis que le système RbLiCrO_4 (P31C) possède six constants élastiques indépendants qui sont présente dans le tableau 7 et 8 respectivement. D'après les critères de stabilités mécaniques calculés pour les deux composés (**Voir chapitre II**), nous concluons qu'ils sont mécaniquement stable.

Tableau (III.7) : Les constants élastiques calculés C_{ij} (en GPa)

constants élastiques	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{16}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
$\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$	218.56	123.99	112.53	-16.36	243.39	60.71	76.15

Tableau (III.8) : Les constants élastiques calculés C_{ij} (en GPa).

constants élastiques	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{33}	C_{44}
RbLiCrO_4	242.90876	83.11265	60.53233	23.08618	270.22082	58.72605

Nous concluons dans le tableau 7 ($\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$) que les constants élastiques calculés que $C_{11} < C_{33}$, ce qui indique que la compressibilité le long l'axe a est moins dur que la compressibilité le long l'axe c (les liaisons le long de l'axe c sont plus fort que celle le long de l'axe a), et $C_{44} < C_{66}$, qui indique que le cisaillement au plan (100) est plus facile que le cisaillement au plan (001).

Chapitre III : Résultats Et Discussions

D'après le tableau 8 (RbLiCrO_4), $C_{11} < C_{33}$ ce qui indique que la compressibilité le long l'axe c est plus dur que la compressibilité le long l'axe a, et $C_{44} > C_{66}$ (0.625 GPa), qui indique que le cisaillement au plan (001) est plus facile que le cisaillement au plan (100). D'un autre coté on remarque que les constantes correspondant à la compressibilités C_{11} et C_{33} sont plus importantes que celles de cisaillements C_{44} et C_{66} .

Les modules élastiques des deux matériaux incluant : le module de compressibilité **B**, le module de cisaillement **G**, le module de Young **E** et le coefficient de poisson **v**, ont été calculés à partir des constants élastiques C_{ij} , dans les trois approximations : Voigt, Reuss, et Hill (**Voir chapitre II**). Les valeurs obtenues sont rapportées dans le Tableau 9.

Tableau (III.9) : Module de compressibilité (B), module de cisaillement (G), Module de Young (E) et coefficient de poisson (v).

Modules	B_v	B_R	B	G_v	G_R	G	E	v	B /G
AgBi(CrO₄)₂	153.19	153.08	153.13	61.613	58.269	59.941	159.07	0.32	2.55
LiRbCrO₄	129.38	129.37	129.37	72.797	61.314	67.055	171.53	0.28	1.92

D'après le tableau 9 : La valeur de **B** (module de compressibilité) est plus grande que celle de **G** (module de cisaillement). Cela suggère que les deux composantes plus résistant à un changement de volume sous l'action d'une pression hydrostatique. Le module de Young **E** est plus grand que le module de cisaillement **G**, donc la résistance à la traction plus rigide que la résistance à la cisaillement, et le RbLiCrO_4 est plus rigide que $\text{AgBi(CrO}_4)_2$. La résistance d'un matériau aux dommages causés par un champ de forces de cisaillement et de compression (ou bien sa ductilité) est déterminée le rapport **B/G**. Pugh [7], a proposé la relation empirique ($B/G=1.75$) reliant le module de compressibilité **B** au module de cisaillement. Si $B/G > 1.75$, le matériau est ductile, autrement, il est fragile. on peut utiliser aussi le coefficient de Poisson [elastic tetra 2] sont proposés comme indicateur de la ductilité et de la fragilité [7], Si $v > 0.26$ le matériau se comporte de manière ductile; si $v < 0.26$, il se comporte de manière fragile.

D'après la suggestion de Pugh et le coefficient de poisson des $\text{AgBi(CrO}_4)_2$ et RbLiCrO_4 sont classés ductiles.

Chapitre III : Résultats Et Discussions

III.7.2. Anisotropie du comportement élastique :

L'anisotropie élastique joue un rôle important pour plusieurs propriétés mécaniques qui est reflet l'arrangement atomique et les différents caractères des liaisons dans les différentes directions.

L'indice universel d'anisotropie A^U [8] définie par dépendance de la réponse élastique d'un matériau cristallin vis-à-vis de la direction de sollicitation sous la relation suivante:

$$A^U = 5G_V/G_R + B_V/B_R - 6 \quad \text{Eq III.2}$$

Le pourcentage d'anisotropie en compressibilité A_B et A_G en cisaillement [9]:

$$A_B = (B_V - B_R)/(B_V + B_R) \quad A_G = (G_V - G_R)/(G_V + G_R) \quad \text{Eq III.3}$$

La valeur nulle de (A^U , A_B et A_G) indique un comportement isotrope parfait des propriétés élastiques du matériau, tandis qu'une valeur plus élevée indique un degré plus élevé d'anisotropie.

D'après le tableau 10 : L'ordre de degré de l'indice universel calculé A^U pour $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ est moins par rapporte RbLiCrO_4 dans les déférentes directions cristallographique de deux matériaux. De plus, pour $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ l'indice d'anisotropie A_B est significativement légèrement élevé que celui de A_G montre que l'anisotropie de la résistance au changement de volume et l'anisotropie de déformations réversibles induites par la contrainte de cisaillement sont près entre eux. Le RbLiCrO_4 possède un caractère isotrope dans les déférentes directions et le A_G monte une légère anisotropie.

Tableau (III.10) : Les indices d'anisotropie calculés .

Anisotropy	A^U	A_B (%)	A_G (%)
Ag Bi(CrO₄)₂	0.28	0.035	0.027
RbLiCrO₄	0.93	0	0.08

Une autre manière utile et conviviale de quantifier pour étudier l'anisotropie du comportement élastique en 2D et 3D qui consiste à représenter graphiquement la dépendance directionnelle de module de young et le module de compressibilité dans cet approche, une surface parfaitement sphérique indique un comportement isotrope pour les deux modules

Chapitre III : Résultats Et Discussions

(Module constant pour toutes les directions). Toute déviation de la forme sphérique indique un certain degré d'anisotropie que l'on peut voir et quantifier.

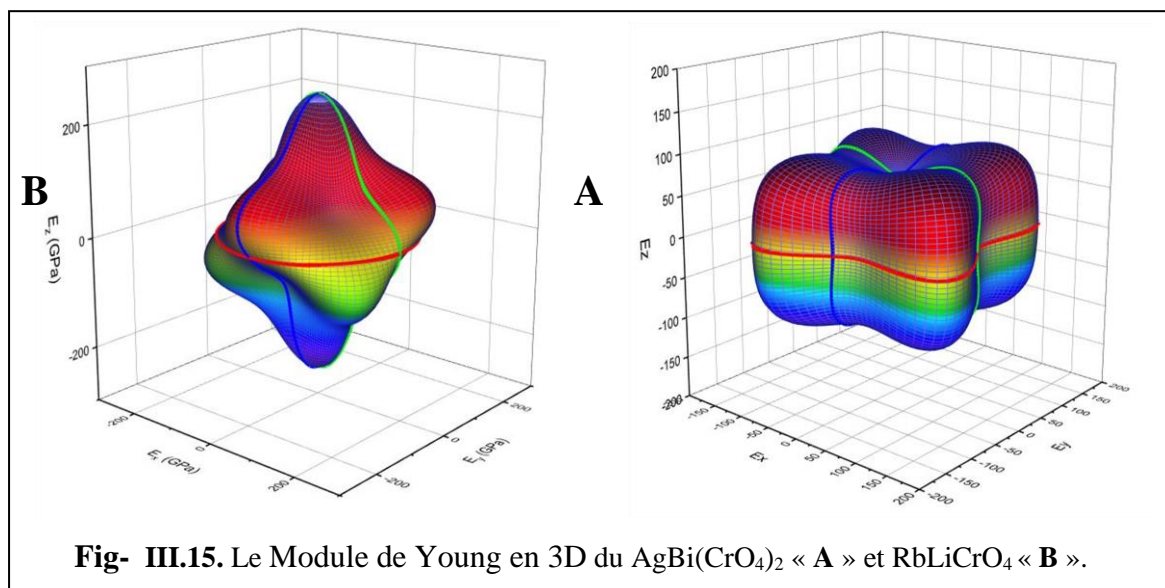


Fig- III.15. Le Module de Young en 3D du $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ « A » et RbLiCrO_4 « B ».

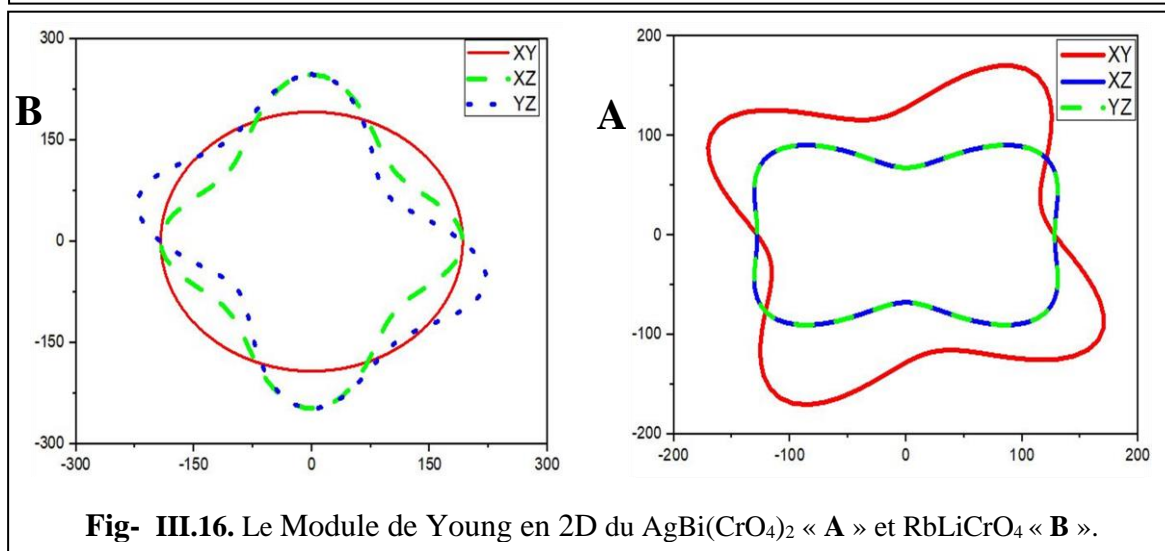


Fig- III.16. Le Module de Young en 2D du $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ « A » et RbLiCrO_4 « B ».

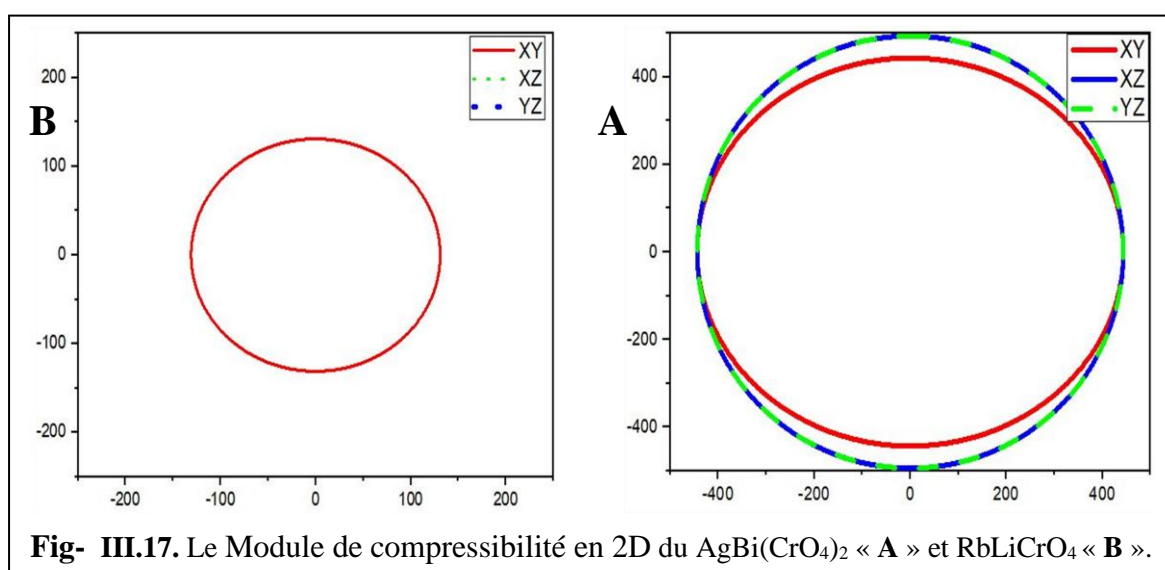
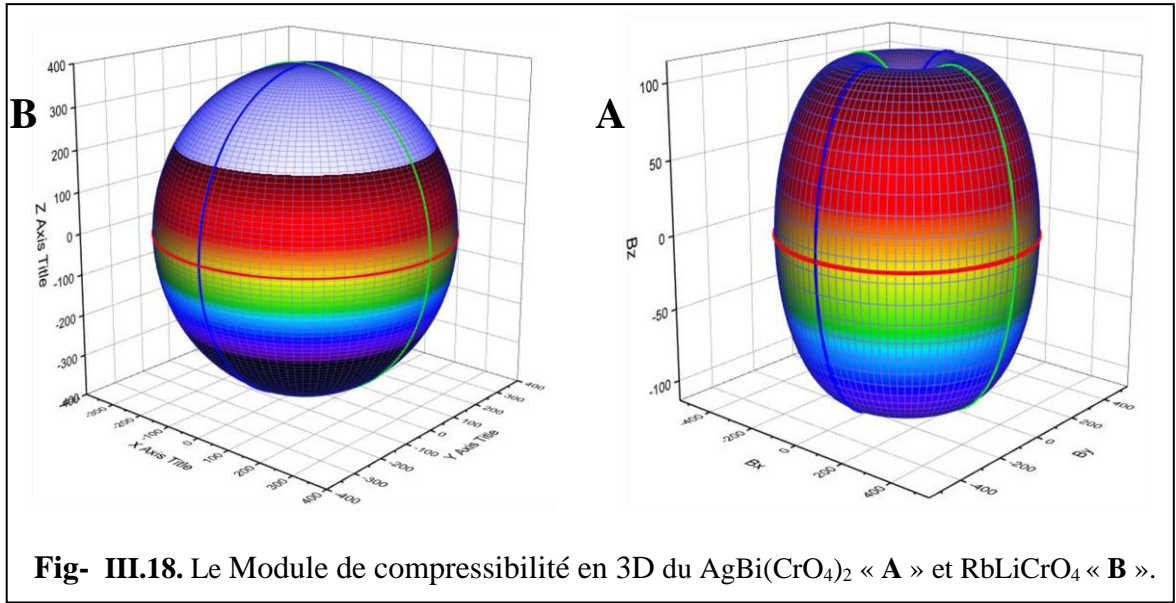


Fig- III.17. Le Module de compressibilité en 2D du $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ « A » et RbLiCrO_4 « B ».



Comme montrent le **Fig- III.15** le module de Young du $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ et RbLiCrO_4 s'écartent de la forme sphérique, ce qui signifie que les deux composés sont anisotrope. Le Module de compressibilité (**Fig- III.18**) de RbLiCrO_4 prend la forme sphérique, ce qui signifie qu'elle est isotrope par contre $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ elle est anisotrope.

La projection de Module de Young pour le $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ elle déviée a la forme circulaire de manière significative selon l'axe XY, XZ et YZ tandis que le RbLiCrO_4 elle déviée de la forme circulaire de manière significative selon l'axe XZ et YZ par rapport a l'axe XY. (**Fig- III.16**)

La projection de Module de compressibilité pour le $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ elle déviée a la forme circulaire de manière moins significatife selon l'axe XY, XZ et YZ tandis que le RbLiCrO_4 elle est isotrope. (**Fig- III.17**)

III.7. 3. Température de Debye :

En générale, la température de Deby θ_D est un paramètre fondamental très important pour caractériser les propriétés thermodynamiques qui est liée aux constantes élastiques d'une des propriétés qui est la conductivité thermique. Une de plusieurs méthodes pour déterminer la θ_D à partir de la vitesse transversale du son, de la vitesse longitudinale du son et de la vitesse moyenne du son qui est donnée par les relations suivantes [10,11]:

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho}\right)^{1/2}; v_l = \left(\frac{3B+4G}{3\rho}\right)^{1/2} \text{ et } v_m = \left[\frac{1}{3}\left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3}\right)\right]^{-1/3} \quad \text{Eq III.4}$$

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M}\right)\right]^{1/3} v_m \quad \text{Eq III.5}$$

Chapitre III : Résultats Et Discussions

Où h , k_B , N_A , ρ , M , n et v_m sont respectivement la constante de la planche, la constante de Boltzmann, le nombre d'Avogadro, la densité, la masse molaire, le nombre d'atomes dans la maille élémentaire, et la vitesse moyenne du son. D'après le tableau 11: le RbLiCrO_4 a une bonne conductivité thermique plus importante que le $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$.

Tableau (III.11) : Calcul longitudinal (v_l en m / s), transversal (v_t en m / s), vitesse moyenne du son (v_m en m / s) et température Debye (Θ_D en K).

	v_t	v_l	v_m	Θ_D
AgBi(CrO₄)₂	3657,85534	1861,17253	2085,68993	347,498
RbLiCrO₄	5203.66	2647.7	2967.1	444.8

III.8. Les coefficients piézoélectriques

D'après la conformation de satisfaisant les deux composés aux conditions des stabilités de Born. Par conséquent on peut calculer les coefficients piézoélectriques dans le cadre de la théorie moderne de la polarisation et la théorie de la fonctionnelle de la densité perturbée DFPT telle qu'implémentée dans le code ABINIT par le module ANADDB [12,13]. Les deux systèmes ($\overline{\text{I4}}$) et (P31c) possèdent quatre coefficients piézoélectriques indépendants (**voir chapitre II**) ce qui est résumé dans les tableaux 12 et 13 respectivement .

Tableau (III.12) : les coefficients piézoélectriques d_{ij} (pC/N)

	d_{14}	d_{15}	d_{31}	d_{36}
Ag Bi(CrO₄)₂	1.76	-4.72	-10.47	-10.92
NaI₃O₈ [14]	50.78	20.07	20.07	23.93

Tableau (III.13) : les coefficients piézoélectriques d_{ij} (pC/N)

	d_{15}	d_{22}	d_{31}	d_{33}
LiRbCrO₄	22.24	0.014	-1.68	3.20
TiIO₃ [14]	-40.65	1.52	1.53	-31.58

Notre coefficients d_{ij} calculés présentés dans les tableaux 12 et 13 montrent que les valeurs obtenues pour ces coefficients sont plus importantes que le quartz ($d_{14} = 0,727$ pC/N, $d_{11}=2,310$ pC/N) mais moins important pour les composés NaI_3O_8 et TiIO_3 [14].

III.9. Les coefficients NLO et électro-optique EO

✚ Le $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$: Ce composant possède deux coefficients indépendants d'optique non linéaire (Voir CHAPI), ils sont présentés dans le tableau 14. On remarque que ces coefficients prennent le signe positive ce qui indique que la susceptibilité du second ordre dans le même sens du champ électrique externe. Noté que la valeur calculer d_{15} est plus important de ceux la valeur expérimentale de KDP ($d_{36} = 0.39$) [15] et les valeurs calculer de NaI_3O_8 .

Tableau (III.14) : les coefficients optiques non linéaires d_{ij} (Pm / V)

	d_{14}	d_{15}
AgBi(CrO₄)₂	8.557049	16.71
NaI₃O₈ [14]	1.76	3.88

▸ Le $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ possède 4 coefficients électro-optiques indépendants sont présent dans le tableau 15. Les valeurs calculées des coefficients EO pour le NaI_3O_8 sont plus importants que calculées pour le $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$.

Tableau (III.15) : coefficients électro-optiques (pm/V) .

	r_{13}	r_{41}	r_{51}	r_{63}
AgBi(CrO₄)₂	-0.83	-0.51	-0.99	-0.42
NaI₃O₈ [14]	-3.01	18.62	9.66	4.08

✚ Le RbLiCrO_4 : Ce composante possède deux coefficients indépendants d'optique non linéaire (Voir CHAPI), ils sont présentés dans le tableau 16. On remarque que ces coefficients sont pris le signe positive (d_{22} et d_{33}) ce qui indique que la susceptibilité du second ordre dans le même sens du champ électrique externe, tandis que d_{31} prendre une valeur négative ce qui indique que la susceptibilité du second ordre dans le sens inverse du champ électrique externe. Noté que la valeur calculer d_{33} est plus important de la valeur expérimentale de KDP ($d_{36} = 0.39$) [15] et moins importance de valeur d_{31} calculer de TiIO_3 .

Tableau (III.16) : les coefficients optiques non linéaires d_{ij} (Pm / V)

	d_{31}	d_{22}	d_{33}
RbLiCrO₄	-1.621	2.272	4.51
TiIO₃ [14]	15.80	0.04	12.37

Chapitre III : Résultats Et Discussions

▸ Le RbLiCrO_4 possède 4 coefficients indépendants électro-optiques sont présent dans le tableau 17. Les valeurs calculées des coefficients EO calculées pour le TiO_3 sont plus importants que calculées pour le RbLiCrO_4 .

Tableau (III.17) : coefficients électro-optiques (pm/V) .

	r₁₁	r₁₃	r₅₁	r₃₃
RbLiCrO₄	1.106	0.789	0.789	-1.995
TiO₃ [14]	-2.54	-3.61	-4.82	-3.36

- ❖ De plus le coefficients optiques non linéaires d_{15} de $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ est 4 fois plus importante que d_{33} de RbLiCrO_4 .
- ❖ Les Coefficients électro-optiques RbLiCrO_4 sont plus importantes que $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$.

Références bibliographiques

- [1] : Kidyarov, Boris I. "Comparative interrelationship of the structural, nonlinear-optical and other acentric properties for oxide, borate and carbonate crystals." *Crystals* 7.4 (2017).
- [2] : Troullier, Norman, and José Luís Martins. "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations." *Physical review B* 43.3 (1991):1993.
- [3] : P. E. Blöchl, O.Jepsen and O. K. Andersen, Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations, *Physical Review B*, 49 (23) (1994).
- [4] : Makarova, I. P., I. A. Verin, and K. S. Aleksandrov. "Structure and twinning of RbLiCrO₄ crystals." *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* 49.1 (1993).
- [5] : Riou, A., and G. Roullet. "Etude par diffraction neutronique en temps de vol de la structure cristalline AgBi (CrO₄)₂." *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 35.11 (1979).
- [6] : T. Asada, K. Terakura. *Phys. Rev B* 47. (1993).
- [7] : YHR Chang, TL Yoon, TL Lim, PW Koh , Effects of oxygen variation on the improved structural stability, electronic and optical properties of ZnTeO compounds, *J. Phys.: Condens. Matter* 32 (2020).
- [8] : L. Li, W. Wang, H. Liu, et al., *J. Phys. Chem. C* 113 (2009).
- [9] : Q. J. Liu, Z. T. Liu, and L. P. Feng, *Comp. Mater. Sci.*47 (2010).
- [10] : P. Ravindran, L. Fast, P. Korzhavyl, B. Johansson, J. Wills, O. Eriksson, Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to TiSi₂, *J. Appl.Phys.* 84 (1998).
- [11] : O.L. Anderson, A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants, *J. Phys. Chem. Solids* 24 (1963).
- [12] : D.R. Hamann, X. Wu, K.M. Rabe, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*71 (2005).
- [13] : Y. Zheng et al., *J. Phys: Conference Series* 29 (2006).
- [14] : LAGOUN, Brahim. *Calcul Ab-Initio Propriétés Physiques De Quelques Nouveaux Matériaux Potentiels Pour L'optique Non Lineaire Quadratique* 2016.

Chapitre III : Résultats Et Discussions

[15] : R.C. Miller, Appl. Phys. Lett. 5 (1964).



**Conclusion Générale
Et Perspectives**

Conclusion Générale Et Perspectives

Conclusion générale et perspectives :

La découverte du LASER a ouvert la porte à plusieurs applications qui ne cessent de prendre de l'importance et de l'ampleur dans notre vie quotidienne.

Parmi ces applications, l'optique non linéaire qui représente la réponse du matériau à une onde électromagnétique intense comme le LASER. Pour étendre les applications de ce phénomène à plusieurs domaines, on a besoin de matériaux avec des caractéristiques bien spécifiques.

Dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux satisfaisant à ces critères vient cette étude théorique basée sur la DFT couplée à la théorie moderne de la polarisation. Le but principal était de calculer les différentes propriétés de quelques matériaux candidats pour des applications d'optique non linéaire quadratique, qu'on n'a pas pu accéder expérimentalement à ces propriétés. Les matériaux choisis pour cette étude sont des chromates métalliques, vu leurs propriétés remarquables, notamment leur stabilité thermique et leur domaine de transparence.

Les propriétés visées dans ce travail sont les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états), élastiques (les constantes élastiques, les modules d'élasticité, la température de Debye), optique (fonction diélectrique, coefficient d'absorption, la réflectivité, l'indice de réfraction), piézoélectriques et d'optique non linéaire.

Le calcul de la structure électronique de premier matériau révèle que le RbLiCrO_4 un gap indirect de 2.9 eV par la GGA-WC. Nos calculs prévoient que ce matériau possède des coefficients piézoélectriques notables et de bonnes propriétés mécaniques, indiquant ainsi que ce matériau est un bon candidat pour des applications d'optique non linéaire quadratique et d'électro-optique, ces résultats nous ont encouragés à étaler l'étude *ab-initio* à un autre matériau de cette famille.

Les résultats obtenus pour le deuxième matériau le $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$, montrent que notre composé est un semi-conducteur à un gap d'environ 1.5eV. Ce matériau possède des propriétés piézoélectriques remarquables. Les coefficients d_{ij} calculés pour ce matériau dévoilent que le $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ possède des propriétés très importantes meilleures que ceux de la plupart des matériaux de références pour l'optique non linéaire (KDP, KTP, LBO et le BBO ainsi que les LiMX (M= In, Ga ; X= S, Se)). Ces propriétés optiques et élastiques révèlent que le déchromâtes de d'argent et bismuth est un bon candidat pour l'ONL quadratique.

ملخص

قمنا في هذا البحث بالحساب الأولي *ab-initio* للبنية الالكترونية والخواص الفيزيائية: الميكانيكية (ثوابت المرنة)، الكهروإجهادية والخواص الضوئية الخطية واللاخطية لبعض كرومات المعادن، التي تعتبر مواد مرشحة للتطبيقات الضوئية اللاخطية. الحساب تم في إطار نظرية الدالية للكثافة الالكترونية باستعمال طريقتي الحساب: كل الالكترونات وأشياء الكمونات، باستخدام نموذج نظرية الدالية الاضطرابية للكثافة الالكترونية وانطلاقا من النظرية الحديثة للإستقطابية الكهربائية تم حساب الخواص الخطية واللاخطية. علق على النتائج المتحصل عليها والقيم العملية المتوفرة. هناك تقارب بين الخواص المحسوبة وتلك المقاسة.

Résumé

*Le but de cette mémoire de master est le calcul *ab-initio* des propriétés physiques : la structure électronique, les propriétés mécaniques (constantes élastiques), piézoélectriques et les propriétés optiques linéaires et non linéaires de quelques chromates métalliques, qui représentent des matériaux potentiels pour l'optique non linéaire quadratique. Le calcul a été mené dans le cadre général de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), moyennant les deux méthodes : (PP) et (FP-LAPW). En utilisant le formalisme de la (DFPT) et en se basant sur la théorie moderne de la polarisation, les propriétés linéaires et non linéaires ont été calculées. Les résultats obtenus ont été commentés et comparés avec les données expérimentales disponibles. Un très bon accord a été trouvé entre les résultats calculés et ceux issus de l'expérimentale.*

Abstract

*The objective of this dissertation is an *ab-initio* calculation of the physical's properties: the electronic structure, mechanical's properties (elastic constants), the linear and nonlinear optical properties and the piezoelectric properties of some metal chromates compounds which are candidates for nonlinear optic. The calculations were performed in the framework of the density functional theory (DFT), within the two methods: the (PP) and the (FP-LAPW). By using the (DFPT) formalism, and applying the modern theory of polarization, the linear and nonlinear optical properties were calculated. The results obtained were commented and compared with the available experimental data. A very good agreement was found between the calculated results and those obtained from the experimental.*