

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : Physique des matériaux

Par :

FORTAS Zoulikha

THEME

**Contribution à l'étude des intermétalliques polaires
 K_2AgPn ($Pn=As, Sb$) par une approche DFT**

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. BENMAKHOUL Abdenour	M.C.B	Président
Mr. MAABED Saïd	M.A.A	Examineur
Mr. MEBARKI Hanifi	M.A.A	Examineur
Mr. HALIT Mohamed	M.C.A	Rapporteur

Année Universitaire 2018- 2019



Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

*A mon père, qui a été mon ombre durant toutes les
années des études.*

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

A mes frères et mes sœurs,

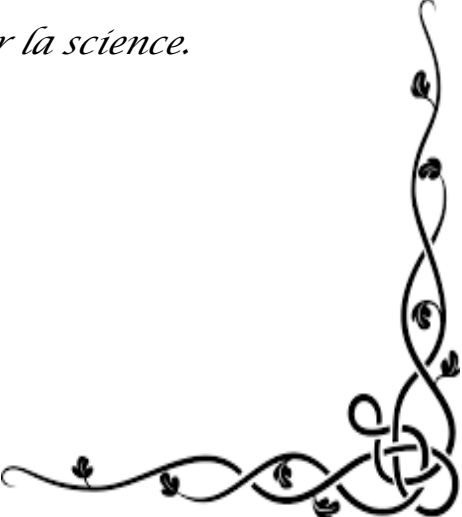
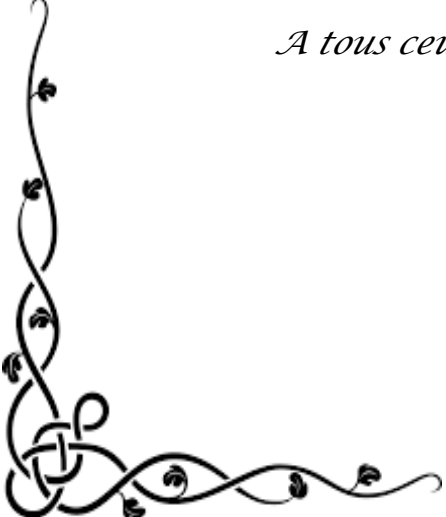
A toute ma famille,

*A Achref, Mohamed lamine, AKIF Zahira, Nawel, Chaïma, folla
,Siham et tous mes amis.*

*Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui
étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagnaient
durant mon chemin d'études, à tous mes collègues d'étude.*

*Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin, Je vous souhaite à
tous mes meilleurs vœux de bonheur et de succès.*

A tous ceux qui ont sacrifié leur temps pour la science.



FORTAS Zoulikha

Remerciements

Avant tout, 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 HALIT Mohamed Maître de conférence à l'Université de Laghouat, et Monsieur MAABED Saïd Maître Assistant -A à l'Université de Laghouat. J'exprime en particulier ma gratitude pour leur patience, leurs encouragements, leur assistance et leur dévouement au travail, ainsi que pour leur disponibilité lors de la préparation de ces mémoires.

J'exprime mes sincères remerciements à monsieur BENMAKHLOUF.A Maître Conférence -B à l'Université de Laghouat, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire. Je remercie également tous les membres de jury, en l'occurrence Messieurs : MAABED Saïd, MEBARKI Hanifi pour acceptant d'examiner ce travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Mes plus sincères remerciements vont également à Messieurs MAABED Saïd, LAGOUN Brahim, BOUCHENAJFA Mohamed ainsi que tous mes enseignants du Département DES SCIENCES DE LA MATIERE qui ont fortement enrichit ma formation. Sans oublier mes amis de la section 2^{ème} année Master physique des matériaux

Enfin, j'exprime ma gratitude à toute personne qui m'a enseigné ou m'a appris.

Table des matières

Liste des abréviations.....	V
Liste des figure.....	VI
Liste des tableaux.....	VII
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1 Introduction	5
I.2 Les phases Zintl et les intermétalliques polaires.....	5
I.2.1 Définition des phases Zintl.....	5
I.2.2 Définition des phases intermétalliques polaires.....	6
I.3 Les intermétalliques polaires K_2AgPn ($Pn=As, Sb$)	6
I.3.1 Bref historique.....	6
I.3.2 Description de la structure cristallographique.....	7
I.4 Les applications des phases zintl.....	9
Références bibliographiques	10

Chapitre II: Le cadre théorique

II.1 Introduction	12
II.2 Équation de Schrödinger.....	12
II.2.1 Unités atomiques.....	14
II.3 Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique).....	15
II.4 L'approximation de Hartree et Hartree-Fock.....	16
II.4.1 L'approximation de Hartree-Fock.....	17
II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	17
II.5.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	17
II.5.2 L'approche de Kohn-Sham (KS).....	18
II.5.3 La fonctionnelle d'échange et corrélation.....	19
II.5.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA).....	19
II.5.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	20
II.5.3.3 Les fonctionnels hybrides.....	20
II.6 Résolution des équations de Kohn-Sham et le cycle auto-Cohérent.....	21
II.7 Implémentation pratique de la DFT.....	22
II.7.1 Les systèmes périodiques et le théorème de Bloch.....	23
II.7.2 Échantillonnage de la zone de Brillouin.....	23
II.7.3 La méthode des ondes planes (PW).....	23
II.7.3.1 L'énergie de coupure.....	23
II.7.4 La Méthode des pseudo-potentiels (PP).....	24
II.8 Présentation du code de calcul CASTEP.....	25
II.9 Les propriétés élastiques.....	26
II.9.1 Elasticité des solides isotropes.....	26
II.9.2 Conditions de stabilité mécanique.....	27

II.9.3 Modules d'élasticités macroscopiques.....	28
II.9.4 Température de Debye et les vitesses de propagation des ondes élastiques.....	29
II.9.5 Anisotropie élastique.....	29
II.10 Les propriétés optiques.....	31
II.10.1 La fonction diélectrique.....	31
II.10.2 L'indice de réfraction.....	31
II.10.3 Le coefficient d'absorption.....	32
II.10.4 La réflectivité.....	32
Références bibliographiques.....	33

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Introduction.....	35
III.2 Étude de la convergence.....	35
III.2.2 Choix de la taille de la base des ondes planes.....	35
III.2.2 Échantillonnage de la zone de Brillouin (ZB).....	37
III.3 Propriétés structurales.....	39
III.4 Les propriétés élastiques.....	41
III.4.1 Tenseur des constantes élastiques C_{ij}	42
III.4.2 Stabilité mécanique.....	42
III.4.3 Modules d'élasticité macroscopiques.....	43
III.4.4 Anisotropie du comportement élastique.....	44
III.4.5 La température de Debye.....	48
III.5 Propriétés électroniques.....	48
III.5.1 structure des bandes d'énergie.....	49
III.5.2 Densité d'états électronique.....	51
III.5.3 analyse des populations de mulliken.....	52
III.6 Les propriétés optiques.....	53
III.6.1 La fonction diélectrique.....	54
III.6.2 Le coefficient d'absorption.....	55
III.6.3 La réflectivité.....	55
III.6.2 L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction.....	56
Références bibliographiques.....	58
Conclusion générale.....	60

Liste des abréviations

BFGS : Algorithme Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shann

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)

DOS : Densité d'états (Density of states)

GGA : Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)

GGA-PBE : Generalized Gradient Approximation Perdew-Burk-Ernzerhof

OTFG : On The Fly Generated Pseudopotentials

IZB : Zone irréductible de Brillouin

LDA : Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)

TDOS : Densité d'états totale (Total density of state)

PDOS : Densité d'états partielle (Partial density of state)

PP : Pseudopotentiel (Pseudo-potential)

PW : Onde plane (Plane Wave)

P.W : position de Wyckoff

SCF : cycle auto-cohérent (Self Consistent Field)

TB –LMTO : Tight-Binding –Linear Muffin-Tin Orbitals

US-PP : Pseudopotentiels ultradoux (Ultrasoft pseudopotential)

ZB : Zone de Brillouin (Brillouin zone)

ZT : le facteur de limite

Liste des figures

Figure I.1: Les chaines en zigzag dans la structure orthorhombique (C2221) de K_2AgAs et K_2AgSb	08
Figure I.2: La chaine en zigzag Ag-Pn.	08
Figure I. 3: La structure Orthorhombique de K_2AgAs et K_2AgSb : (a) vue le long de l'axe b (b)vue le long de l'axe c.....	09
Figure II.1 : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	22
Figure II.2 : Illustration qui schématise le potentiel all-électron, le pseudo-potentiel et leurs fonctions d'ondes correspondantes.	24
Figure III. 1 : L'étude de convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cut} pour les composés K_2AgPn (Pn=As, Sb)	36
Figure III. 2: L'étude de convergence de l'énergie totale en fonction de N_{kpt} pour les composés K_2AgPn (Pn=As, Sb).....	38
Figure III. 3: Représentation 3D de la dépendance du module de compressibilité (partie gauche) et les intersections de la surface avec les plans (ab), (bc), (ac) (partie droite) pour les composés K_2AgAs et K_2AgSb	46
Figure III.4: Représentation 3D de la dépendance du module de Young (partie gauche) et les intersections de la surface avec les plans (ab), (ac), (bc) (partie droite) pour les composés K_2AgAs et K_2AgSb	47
Figure III. 5 : Première zone de Brillouin pour le réseau orthorhombique (C2221) et les points-k de haute symétrie. (g_1 , g_2 et g_3 sont les vecteurs du réseau réciproque).....	49
Figure III. 6: Structure des bandes d'énergie du K_2AgAs et K_2AgSb calculée par GGA-PBE.....	50
Figure III.7: La densité d'états électroniques totale et partielle du K_2AgAs et K_2AgSb	51
Figure III.8: Classification de la nature des liaisons selon l'analyse des populations de Mulliken.....	53
Figure III.9: les paramètres optiques des intermétalliques polaires K_2AgPn (Pn=As et Sb).....	56

Liste des tableaux

Tableau I.1: Tableau I.1: Les paramètres de maille et Les positions atomiques du K_2AgAs et K_2AgSb	08
Tableau I.2: Distances interatomiques (Å) et l'angle θ ($^\circ$) pour les composés K_2CuPn (Pn=As, Sb).....	08
Tableau II.1: Unité atomiques utilisée en DFT et leurs équivalant dans le système international (SI).....	14
Tableau II.2: Le nombre des constantes élastiques C_{ij} pour chaque système cristallin.....	27
Tableau II.3: La signification physique de chaque module d'élasticité et son équation en fonction des C_{ij} (méthodes de Voigt et Reuss).	28
Tableau II.4: La signification physique de chaque indice d'anisotropie et son équation correspondante.	30
Tableau III. 1: Convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cut} pour K_2AgAs avec la variation relative de l'énergie.	37
Tableau III. 2: Convergence de l'énergie totale en fonction de N_{kpt} pour K_2AgAs avec la variation relative de l'énergie.	38
Tableau III. 3: Les paramètres structuraux expérimentaux (Exp) et calculer (Cal): Les paramètres de maille (a, b et c) volume (V) et la densité (ρ) pour les composés K_2AgPn (Pn=As, Sb).....	39
Tableau III. 4: Les coordonnées atomiques (x, y, z) expérimental(Exp) et calculer(Cal) pour les composés K_2AgPn (Pn=As, Sb), et position de Wyckoff (P.W).....	40
Tableau III. 5: Distances interatomiques (Å) et l'angle θ ($^\circ$) pour les composés K_2AgPn (Pn = As, Sb).....	41
Tableau III. 6: Les constantes élastiques C_{ij} calculées (en GPa) pour les composés polaires K_2AgPn (Pn= As, Sb)..	42
Tableau III. 7: Modules d'élasticités calculées par GGA-PBE en GPa pour K_2AgPn (Pn=As, Sb).....	43
Tableau III. 8: Les indices de l'anisotropie élastique calculées pour K_2AgPn (Pn=As, Sb).....	45
Tableau III. 9: Température de Debye, vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne pour K_2AgPn (Pn=As, Sb).....	48

Tableau III. 10: les charges transférées pour K_2AgAs et K_2AgSb , issues de l'analyse de population de Mulliken.....	52
Tableau III. 11: Population de Mulliken des liaisons atomique dans les matériaux polaires K_2AgPn (Pn=As, Sb).....	53

Introduction générale

Introduction générale

Prédire les propriétés des composées, les chercheurs scientifiques utilisent des expériences et des simulations sur ordinateur pour ensuite obtenir des résultats, permettant de déterminer leurs propriétés physiques (structurelles, mécaniques, électroniques, optiques, etc.). Dans ce travail, nous avons essayé d'étudier les propriétés physiques des composés intermétalliques polaires ternaires K_2AgAs et de K_2AgSb . C'est deux composées font partie d'une longue liste de composés intermétalliques polaires qui ont été synthétisés par Eisenmann et al [1]. Les phases Zintl qui sont produites se réfèrent aux composés intermétalliques polaires par réactions entre les métaux alcalins (groupe 1) ou les métaux alcalino-terreux (groupe 2) avec les métaux de transition ou les éléments de groupe 13, 14, 15 et 16 du tableau périodique des éléments. Elles sont très utiles dans de nombreuses applications technologiques et elles regroupent des composés supraconducteurs, des matériaux thermoélectriques, des matériaux pour stockage de l'hydrogène, et des matériaux magnétocaloriques améliorés [2].

Pour obtenir des connaissances sur les propriétés physiques des antimoniures ternaires de métaux alcalins K_2AgPn ($Pn = As, Sb$), des calculs de principes fondamentaux ont été effectués. La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory, DFT) développée par Hohenberg-Kohn [3] et Kohn-Sham [4], est actuellement la théorie la plus utilisée dans les simulations des premiers principes «ab-initio». Ces simulations permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sans connaissance expérimentale, à priori, des systèmes étudiés. Moyennant certaines approximations pratiques, la modélisation permet de prédire des propriétés de plus en plus complexes et de proposer a priori de nouveaux matériaux. D'autre part, la comparaison des résultats obtenus avec les expériences disponibles permet de valider la pertinence des approches théoriques adoptées.

Dans la technique actuelle de la DFT, la structure électronique et les propriétés physiques ultérieures sont évaluées en utilisant un potentiel agissant sur les électrons du système. Sur la base de l'approche par ondes planes pseudo potentielles (PP-PW) de la théorie de la fonctionnelle de la densité [1].

La présente étude a pour objectif de rendre compte des propriétés physiques jusqu'ici inexplorées des antimoniures de métaux alcalins orthorhombiques ternaires A_2AgPn ($Pn = As, Sb$). Une attention particulière est accordée à l'étude de leurs propriétés structurales, élastiques et électroniques. Cette étude systématique est donc basée sur la théorie fonctionnelle de la densité moyennant l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE [5] implémentées dans le code CASTEP [6].

En outre d'une introduction générale et d'une conclusion générale, ce manuscrit est structuré en trois chapitres. Le premier est une synthèse bibliographique sur phases Zintl et les intermétalliques polaires. Une attention particulière est accordée à la description de structure cristalline de ces matériaux.

Le second chapitre est constitué de deux parties :

- ✚ La première partie présente les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et les approximations employées pour résoudre les équations de Kohn- Sham. Nous présentons aussi l'approche des ondes planes pour l'expansion des orbitales mono électroniques de Kohn-Sham, et l'approche des pseudo-potentiels ainsi que le code de calcul CASTEP utilisé dans cette étude.
- ✚ La deuxième partie présente quelques notions fondamentales sur les propriétés élastiques et les propriétés optiques que nous utilisons plus tard dans cette étude.

Ces deux premiers chapitres permettent d'apporter les éléments nécessaires à la compréhension du sujet et situent le travail mené parmi l'ensemble des investigations possibles.

- ✚ Le dernier chapitre est consacré à la présentation des résultats de nos calculs et leurs interprétations relatives aux propriétés structurales, élastiques et électroniques ainsi que l'anisotropie élastique des composés. Ces résultats ont été obtenus en utilisant les méthodes décrites dans le deuxième chapitre.

Le manuscrit est complété par une conclusion générale qui donne un sommaire des principaux résultats obtenus de la présente étude.

Références Bibliographiques

- [1] Savelsberg, G., Schafer, H. Z. Naturforsch. Teil B 32: 745. 1977.
- [2] F. Wang: « Rationalizing the structures of Zintl and polar intermetallic phases ». Thèse de Doctorat, [Iowa State University], [Ames, Iowa], 2011.
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, Physical Review, 136 (1964) B864-B871.
- [4] W. Kohn, L.J. Sham, Physical Review, 140 (1965) A1133-A1138.
- [5] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Physical review letters 77 (1996) 3865.
- [6] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, Journal of Physics: Condensed Matter, 14 (2002) 2717.

CHAPITRE I

Etude bibliographique

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1 Introduction

Cette partie est une revue de la bibliographie sur la famille des phases Zintl (composés intermétalliques polaires) A_2BX . ou A est un métal alcalin, B est un métal de transition et X est un élément du 13^{ème} au 16^{ème} groupe du tableau périodique des éléments. Dans cette partie, on s'attache seulement à présenter les intermétalliques polaires de formule K_2AgPn où Pn désigne Pnictogènes (Pn : As, Sb) et qui sont l'objet de cette étude. En fait, nous proposons d'abord une description générale des phases Zintl et des intermétalliques polaires. Nous commencerons tout d'abord par un bref historique relatant la découverte de ces matériaux et les travaux qui leurs sont consacrés et on s'intéresse ensuite à leurs propriétés structurales où nous allons présenter une description de leurs structures cristallographiques.

I.2 Les phases Zintl et les intermétalliques polaires

I.2.1 Définition des phases Zintl

En chimie, une phase Zintl est le produit d'une réaction entre un élément électropositif du groupe 1 (un alcalin) ou du groupe 2 (un alcalino-terreux) avec un élément électronégatif (métal de transition ou un élément des groupes 13, 14, 15 ou 16). Le terme Zintl regroupe donc des composés intermétalliques polaires qui contiennent un bloc d'éléments électropositifs et un bloc d'éléments électronégatifs. Leur nom vient du chimiste allemand Eduard Zintl qui fut le premier à préparer systématiquement et à caractériser structurellement ces phases dans les années 1930. Le terme "Zintl Phase" a été utilisé pour la première fois par F. Laves en 1941. Ces phases sont des classes spéciales (sous-groupe) des intermétalliques polaires qui contiennent un bloc d'éléments électropositifs et un bloc d'éléments électronégatifs. Schäfer, Eisenmann et Muller [2] ont proposé une définition plus générale où le transfert d'électrons pour une phase Zintl est essentiellement complet entre le cation alcalin ou alcalino-terreux et les éléments électronégatifs qui attirent les électrons par liaison covalente ou par formation de paires isolées d'électrons de telle sorte qu'ils atteignent une couche de valence remplie. Par conséquent, ces phases présentent des caractéristiques semblables au sel provenant de la liaison ionique entre le cation et l'unité anionique. L'unité anionique peut être des anions isolés et s'il n'y a pas assez d'électrons pour un octet rempli, ils forment des liaisons covalentes et des unités poly anioniques [1].

En général, les phases Zintl sont des composés fragiles à point de fusion élevé, diamagnétiques ou présentent un paramagnétisme indépendant de la température, et ils sont des semi-conducteurs à gaps modérées [1, 2].

Le concept Zintl fournit une idée simple concernant la liaison ionique et covalente dans les phases intermétalliques, permettant une description simple de la liaison qui donne un aperçu de la structure et les propriétés des phases intermétalliques.

I.2.2 Définition des phases intermétalliques polaires

Les phases intermétalliques polaires ont la même définition que les phases Zintl mais, en général, la différence d'électronégativité ($\Delta\chi$) entre les éléments électropositifs et électronégatifs constituant de ces phases est plus faible que dans les phases Zintl. Cependant, il n'y a pas une valeur critique de $\Delta\chi$ qui sépare les phases Zintl et les intermétalliques polaires [3].

I.3 Les intermétalliques polaires K_2AgPn ($Pn=As, Sb$)

I.3.1 Bref historique

En 1974, Eisenmann et al [4] ont préparé de nouveaux composés ternaires $ACuX$ ($A=Ca, Sr$ et $X=Sb, Bi$) et ont déterminé leur structures, ces composés sont compatibles avec la structure de type $NiAs$ (Ni_2In). Deux ans après, ils ont synthétisé des composés ternaires de formule générale A_2BX tel que A est un métal alcalin, B est un métal de transition et X est un élément du 15^{ème} groupe du tableau périodique [5]. Ils ont obtenu trois composés intermétalliques polaires K_2CuSb , K_2CuAs et Na_2CuAs . La diffraction des rayons X montra qu'ils cristallisent dans la structure orthorhombique du groupe d'espace $Cmcm$ (N°36) où les deux éléments B et X forment une chaîne en zigzag le long de l'axe c . En 1977, Gerhard Savelsberg et Herbert Schäfer [6] ont synthétisé d'autres nouveaux matériaux ayant les mêmes propriétés structurales, il s'agit du Na_2CuP et K_2AgPn ($X=As, Sb$ et Bi). En 1979, Schuster et al [7] ont préparé un nouveau matériau Na_2AgSb . La structure de ce composé contient des chaînes en zigzag $Ag-Sb$. Après une année, Mues et Schuster [8] ont synthétisé trois autres composés Na_2AuAs , Na_2AuSb et K_2AuSb . Le diagramme de diffraction sur poudre montra que les phases Na_2AuAs et Na_2AuSb sont compatibles avec la structure Na_2CuAs .

Puis, respectivement en 1985 et 1997, Eisenmann et al [9, 10] ont obtenue deux autres composés de cette même famille K_2CuP et K_2AgP .

En 2010, Sung-Jin Kim et al [11] ont synthétisé les deux intermétalliques polaires Na_2AuBi et K_2AuBi . Les calculs TB-LMTO montrent que ces deux matériaux sont des semi-conducteurs à

gaps indirectes de 0.5 et ~ 1 eV. L'analyse des courbes des densités d'états totale DOS et partielle PDOS montra une interaction covalente entre les atomes *Au* et *Pn*.

A notre connaissance actuelle, Ce fut l'un des rares travaux théoriques consacrés à l'étude de ces composés et il n'existe aucune autre étude sur leurs propriétés électronique, optiques et élastiques.

I.3.2 Description de la structure cristallographique

Les intermétalliques polaires K_2AgPn ($Pn=As, Sb$) cristallisent dans la structure orthorhombique (de groupe d'espace $C2221$, $N^\circ:20$), et la multiplicité de la maille est ($Z=4$).

La maille conventionnelle de cette structure contient 16 atomes : 8 atomes de potassium *K*, 4 atomes d'Argent *Ag* et 4 atomes (d'arsenic *As* ou d'antimoine *Sb*). L'agencement des atomes est le suivant :

- ✚ Les atomes de potassium *K* occupent le site **8c** (x, y, z), caractérisé par les deux coordonnées x et y et z libres (ne sont pas fixés par le groupe d'espace $C2221$).
- ✚ Les atomes de cuivre *Ag* occupent le site **4a** ($x, 0, 0$) aussi caractérisé par la coordonné x qui n'est pas fixés par le groupe d'espace $C2221$.
- ✚ Les atomes d'arsenic *As* ou d'antimoine *Sb* occupent le site **4b** ($0, y, 1/4$), caractérisé par la coordonné y libre.

Les paramètres structuraux de ces deux composés K_2AgAs K_2AgSb sont rassemblés dans le **Tableau I.1**.

Tableau I.1: Les paramètres de maille et Les positions atomiques du K_2AgAs et K_2AgSb . [12]

Paramètres de maille (Å)		K_2AgAs			K_2AgSb		
<i>a</i>		10.02			10.44		
<i>b</i>		7.92			8.29		
<i>c</i>		6.02			6.28		
$\alpha = \beta = \gamma$		90°			90°		
Positions atomiques		<i>K</i>	<i>Ag</i>	<i>As</i>	<i>K</i>	<i>Ag</i>	<i>Sb</i>
<i>x</i>		0.3286	0.4982	0	0.3283	0.5023	0
<i>y</i>		0.3587	0	0.2419	0.3539	0	0.2370
<i>z</i>		0.2470	0	0.25	0.240	0	0.25

La structure orthorhombique donné dans la **Figure I.1** est caractérisée par l'existence des chaînes en zigzag de deux liaisons linéaires Ag-Pn le long de l'axe *c* [8].

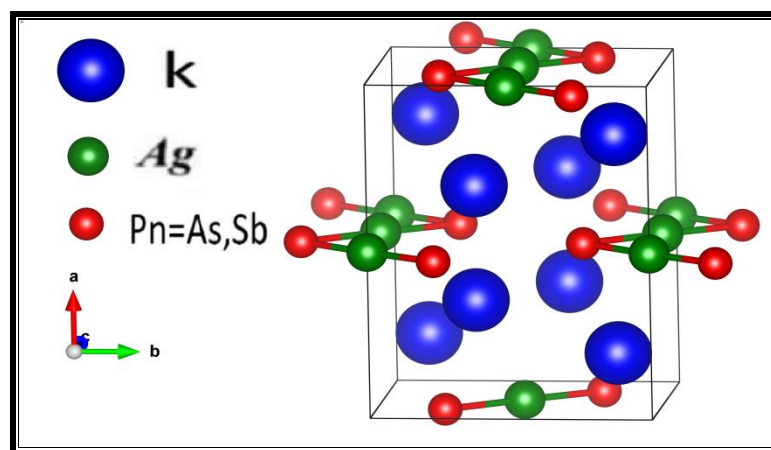


Figure I.1: Les chaînes en zigzag dans la structure orthorhombique ($C2221$) de K_2AgAs et K_2AgSb

La structure K_2AgAs (K_2AgSb) contient des chaînes en zigzag $Ag-As$ ($Ag-Sb$), dans lesquelles les atomes de l'argent Ag sont liés linéairement aux pnictogènes (Pn) du tableau périodique. Ces chaînes sont bien séparées les unes des autres par les atomes du métal alcalin environnants.

Cette chaîne se compose de deux doubles liaisons $Ag-Pn-Ag$ collinaires ayant l'atome Pn (As/Sb) en commun séparés par un angle aigu θ (**Figure I.2**). Les distances interatomiques qui caractérisent ces chaînes et l'angle entre $Ag-Pn-Ag$ dans les deux composés sont énumérées dans le **Tableau I.2**.

Tableau I.2: Distances interatomiques (Å) et l'angle θ ($^\circ$) pour les composés K_2CuPn ($Pn=As, Sb$).

	Longueur de la liaison (Å)		L'angle θ ($^\circ$)
	Ag-Pn	Ag-Ag	Ag-Pn-Ag
K_2AgAs	2.538	3.010	72.7
K_2AgSb	2.686	3.140	71.5

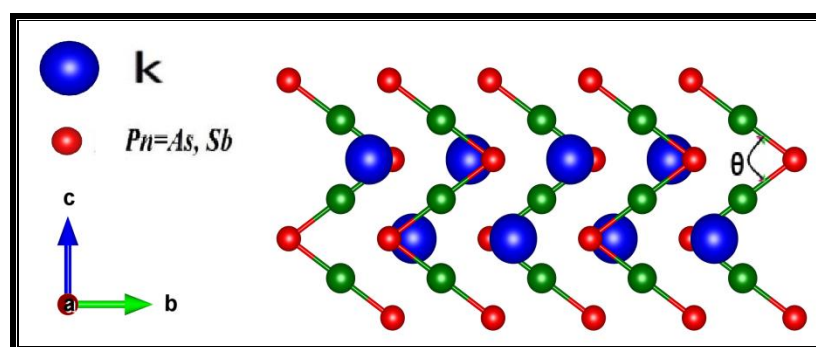


Figure I.2 : La chaîne en zigzag $Ag-Pn$.

La structure Orthorhombique de K_2AgAs (K_2AgSb) peut être également décrite de manière simplifiée (**figure I.3**). Elle est construite des ions du potassium K^+ qui forment de grands tunnels parallèles à l'axe c , ces tunnels sont occupés par les chaînes en zigzag $[AgPn]^{-2}$ (**Figure I.3 (b)**). Les chaînes sont constituées d'un arrangement alterné d'atomes de l'argent et d'atomes pnictogènes (As ou Sb), où les atomes de l'argent forment des chaînes linéaires avec les anions d'arsénide As ou d'antimoine Sb . Les atomes de potassium forment des "rubans" unidimensionnels alignés le long de l'axe c , ces rubans sont bien séparés les uns des autres par des feuillées qui contiennent les chaînes en zigzag $[AgPn]^{-2}$ (**Figure I.3 (a)**).

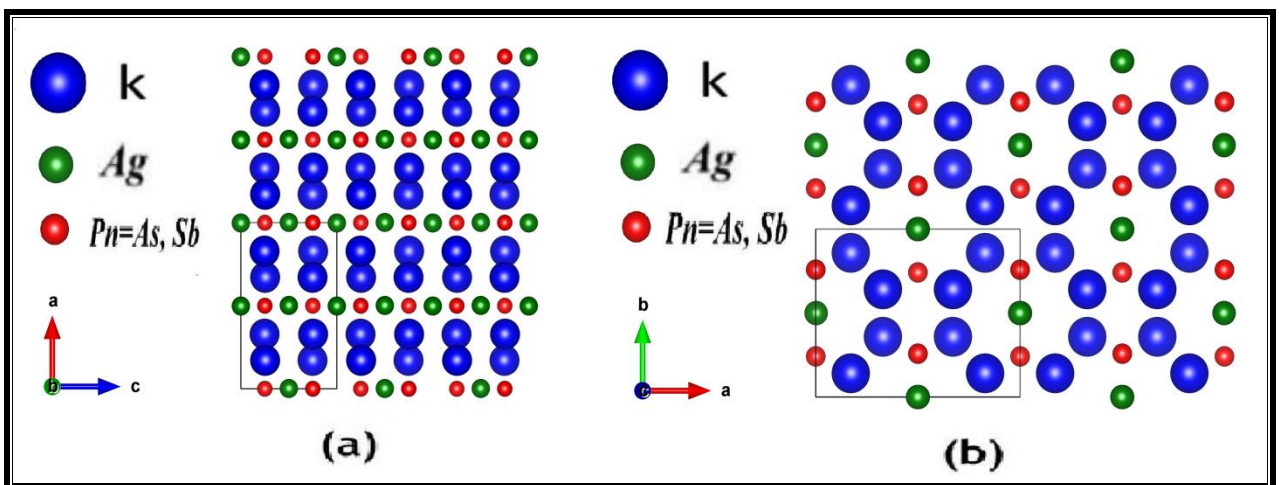


Figure I. 3: La structure Orthorhombique de K_2AgAs et K_2AgSb : (a) vue le long de l'axe b
(b) vue le long de l'axe c .

I.4 Les applications des phases Zintl pour les appareils thermoélectriques

En convertissant la chaleur perdue en électricité et en améliorant l'efficacité des systèmes de réfrigération, les dispositifs thermoélectriques pourraient jouer un rôle important dans la résolution des problèmes énergétiques actuels. L'augmentation de l'efficacité thermoélectrique (telle que mesurée par le ZT du matériau thermoélectrique) est essentielle au développement de cette technologie. Les phases complexes de Zintl, en particulier, sont des candidats idéaux pour les matériaux thermoélectriques, car les propriétés nécessaires «électron-cristal, phonon-verre» peuvent être manipulées avec une compréhension de la chimie de Zintl. Un composé de Zintl, un métal de transition, contient deux fois plus de ZT que le matériau actuellement utilisé à la NASA. Cette perspective décrit une stratégie visant à découvrir de nouveaux matériaux ZT de haute qualité dans les phases Zintl et présente des résultats indiquant le succès de cette approche [13].

Références bibliographiques

- [1] Nandhakumar, I., N.M. White, and S. Beeby, Thermoelectric materials and devices. 2016: Royal Society of Chemistry.
- [2] Appel, F., et al., Intermetallic compounds—principles and practice. Progress, 2002. 3: p. 617.
- [3] Wang, F., Rationalizing the structures of Zintl and polar intermetallic phases. 2011.
- [4] Eisenmann, B., G. Cordier, and H. Schäfer, CaCuSb (Bi) und SrCuSb (Bi)-Ternäre Phasen im „aufgefüllten“ NiAs-(Ni₂In)-Typ/CaCuSb (Bi) and SrCuSb (Bi)-Ternary Phases in the „Filled“ NiAs-(Ni₂In)-Structure. Zeitschrift für Naturforschung B, 1974. 29(7-8): p. 457-459.
- [5] Eisenmann, B., G. Savelsberg, and H. Schäfer, Zur Darstellung und Kristallstruktur von Na₂CuAs, K₂CuAs und K₂CuSb. Zeitschrift für Naturforschung B, 1976. 31(10): p. 1344-1346.
- [6] G. Savelsberg, H.S., Zeitschrift für Naturforschung B, 1977: p. 745.
- [7] Schuster, H.-U., C. Mues, and W. Jung, Darstellung und Kristallstruktur des Na₂AgSb/Preparation and Crystal Structure of Na₂AgSb. Zeitschrift für Naturforschung B, 1979. 34(2): p. 354-355.
- [8] Mues, C. and H.-U. Schuster, Na₂AuAs, Na₂AuSb, K₂AuSb-drei neue A₂BX-Verbindungen mit BX-Kettenstruktur/Na₂AuAs, Na₂AuSb, K₂AuSb-Three New A₂BX Compounds with a BX Chain Structure. Zeitschrift für Naturforschung B, 1980. 35(8): p. 1055-1058.
- [9] Eisenmann, B. and M. Somer, Neue ternäre Alkaliphosphide mit Kupfer, Zink und Cadmium: K₂CuP, NaZnP und K₄CdP₂/On New Ternary Alkali Metal Phosphides: K₂CuP, NaZnP and K₄CdP₂. Zeitschrift für Naturforschung B, 1985. 40(11): p. 1419-1423.
- [10] Savelsberg, G.S., H. Z. Naturforsch. Teil B 1978. 33: p. 711.
- [11] Kim, S.J., G.J. Miller, and J.D. Corbett, Zigzag chains of alternating atoms in A₂AuBi (A= Na, K) and K₂AuSb. Synthesis, structure, and bonding. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2010. 636(1): p. 67-73.
- [12] Savelsberg, G.; Schaefer, H. Darstellung und Kristallstruktur von Na₂ Cu P, K₂ Ag As, K₂ Ag Sb and K₂ Ag Bi, Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie (2,1947-32,1977), 1977, 32, 745-748.
- [13] S.M. Kauzlarich, S.R. Brown, G.J. Snyder, Zintl phases for thermoelectric devices, Dalton Transactions (2007) 2099-2107.

Chapitre II

Le Cadre théorique

Chapitre II

Le Cadre théorique

II.1 Introduction

Au début du 18^{ème} siècle, les lois de la mécanique classique ne permettaient pas de décrire le comportement de petites particules telles que des électrons, des noyaux ou des molécules. Pour surmonter ce problème, la mécanique quantique avec son formalisme puissant (équation de Schrödinger [1]) prend place. Dans ce cadre, la théorie quantique des solides a pour objet l'étude des propriétés physiques des solides à partir de leurs constituants microscopiques. Il s'agit de décrire et ou de prédire les propriétés d'un solide à partir de sa structure microscopique, et des interactions entre particules élémentaires [2]. La description quantique d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger [1]. Les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de cette équation extrêmement difficile. Néanmoins, ce problème est impossible à résoudre de manière exacte, pour cette raison, divers formalisme mathématiques et différentes approximations doivent être faits afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique.

Dans ce chapitre, nous introduirons d'abord des généralités sur le traitement quantique non relativiste d'un système composé de plusieurs particules, puis nous aborderons les deux grandes familles de calculs quantiques: l'approximation de Hartree-Fock et le traitement de la corrélation électronique, d'une part, et la théorie du fonctionnel de la densité de l'autre part.

II.2 Équation de Schrödinger

Au 17^{ème} siècle, Isaac Newton formule la mécanique classique dont les lois régissent le déplacement des objets macroscopiques. Au début du 20^{ème}, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne décrivent pas correctement le comportement de très petites particules comme les électrons, les noyaux d'atomes et les molécules. En fait, leur comportement est régi par les lois de la mécanique quantique, précisément par l'équation fondamentale de cette dernière, dite l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$H\Psi(R_l, r_i) = E\Psi(R_l, r_i) \quad (\text{II.1})$$

Où H désigne l'hamiltonien du système. $\Psi(R_I, r_i)$ est La fonction d'onde du système qui dépend des coordonnées des noyaux et des électrons. $\Psi(R_I, r_i)$ avec $(R_I) = R_1, R_2, \dots, R_N$ qui représentent l'ensemble des coordonnées des noyaux, et $r_i = r_1, r_2, \dots, r_{Ne}$ qui représentent l'ensemble des coordonnées des électrons. E est la valeur propre de l'hamiltonien, et qui représente l'énergie totale du système.

$$E_{tot} = E_{noyau} + E_{elect}$$

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

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

Tel que :

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

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

$$V_{n-n} = \sum_{I=1}^N \sum_{J \neq I}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} : \text{L'énergie potentielle d'interaction entre noyaux.}$$

$$V_{n-e} = -\sum_{i=1}^{Ne} \sum_{I=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.}$$

$$V_{e-e} = \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j \neq i}^{Ne} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.}$$

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

$$\left[-\sum_i^{Ne} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_I^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \sum_{I=1}^N \sum_{J \neq I}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{I=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j \neq i}^{Ne} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \Psi = E\Psi \quad (\text{II.3})$$

Dans cette expressions, on a $\hbar = h/2\pi$ avec h est la constante de Planck. m_e est la masse de l'électron avec sa charge e . M est la masse du noyau. r_{ij} désigne la distance entre l'électron i et l'électron j (distances inter-électrons) et R_{IJ} est la distance entre le noyau I et le noyau J (inter-noyaux). $|\vec{r}_i - \vec{R}_I|$ est la distance entre l'électron i et le noyau I (électron-noyau). Z_I et

Z_J correspondent au numéro atomique des noyaux I et J et Le produit $4\pi\epsilon_0$ représente la permittivité du vide. Les opérateurs Laplacien ∇_I^2 et ∇_i^2 comportent des dérivations par rapport aux coordonnées de $I^{ème}$ noyau et $i^{ème}$ électron.

II.2.1 Unités atomiques

Afin de faciliter le calcul, il est plus commode de travailler avec les unités atomiques que les unités du système international SI. Ces unités sont présentées dans le **Tableau II.1**.

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

Grandeur	Symbole	Unité (SI)	Unité atomique
Masse de l'électron	m_e	9.1096×10^{-31} kg	1ua
Charge de l'électron	e	-1.6022×10^{-19} C	1ua
Longueur (rayon de Bohr)	$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar}{m_e e^2}$	5.2918×10^{-11} m	1ua=1(Bohr)
Energie	$E_0 = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2}$	4.359743×10^{-18} J	1ua=1(Hartree)
Moment cinétique	H	1.0546×10^{-34} J.s	1ua

Avec $4\pi\epsilon_0 = 1$

Grace à l'utilisation de ces unités atomiques, l'équation de Schrödinger se simplifie sous la forme :

$$\left[-\sum_i^{Ne} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_I^N \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j>i}^{Ne} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \Psi = E\Psi \quad (II.4)$$

Toutes les propriétés observables du système électrons-noyaux sont contenues dans cette équation. Il suffit donc de la résoudre pour avoir accès aux états du système et à ses propriétés physiques. Mais, une solution exacte de cette équation n'est possible que dans de très rares cas, car il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système de (N+n) corps en interaction (on trouve dans un cm^3 d'un solide cristallin près de 10^{22} atomes). La mécanique quantique ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant de tels grands nombres de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules en interaction, on doit faire appel à des approximations.

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)

La première étape dans la simplification de l'équation (II.1) est l'approximation adiabatique [3] faite en 1926 par Born et Oppenheimer, qui consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la différence importante entre la masse de noyau et celle de l'électron $m_{proton} = 1836m_e$. Ceux-ci répondent instantanément à toute modification de la position des noyaux. Par conséquent, les électrons sont considérés comme des particules se déplaçant dans un potentiel créé par les noyaux fixes. Dans cette approximation, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle ($T_N = 0$) et l'énergie d'interaction des noyaux devient une constante ($V_{NN} = Cst$), l'hamiltonien décrit de l'équation (II.2) donc peut être simplifié et il devient l'hamiltonien électronique qui s'écrit de la forme:

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (II.5)$$

La fonction d'onde totale du système peut, dans ce cas, être écrite comme le produit de deux fonctions d'ondes ; une pour les noyaux et l'autre pour les électrons qui est la fonction d'onde électronique :

$$\Psi \left[\left\{ \vec{R}_I \right\}, \left\{ \vec{r}_i \right\} \right] = \Psi_e \left[\left\{ \vec{R}_I \right\}, \left\{ \vec{r}_i \right\} \right] \times \Phi_N \left[\left\{ \vec{R}_I \right\} \right] \quad (II.6)$$

Donc la fonction d'onde électronique $\Psi_e \left[\left\{ \vec{R}_I \right\}, \left\{ \vec{r}_i \right\} \right]$ vérifie alors l'équation :

$$H_e \Psi = E_e \Psi \quad (II.7)$$

Dans cette approximation, le problème de la résolution de cette équation se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe car elle n'admet pas de solution analytique (la nouvelle fonction d'onde du système dépend de n corps) sauf dans des cas très simple comme celui de l'atome d'hydrogène. Par conséquent, des approximations supplémentaires sont nécessaires. Dans ce cas, il faut introduire une autre approximation dite Hartree-Fock basée sur l'hypothèse des électrons libres.

II.4 L'approximation de Hartree et Hartree-Fock

La complexité de résoudre l'équation (II.11) est due aux interactions électron-électron, Cette complexité nous oblige à passer par d'autres approches pour résoudre ce problème. En 1928, Hartree [4] fut le premier à proposer une approximation qui consiste à supposer que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux. Alors la fonction d'onde du système électronique Ψ_e s'écrit comme un produit de fonction d'onde mono-électronique $\Psi_i(\vec{r}_i)$.

$$\Psi_e \left[\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\} \right] = \prod_{i=1}^{N_e} \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.8})$$

L'équation de Schrödinger à un électron sera donné par :

$$H_H \Psi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.9})$$

Les équations du système à résoudre seront données par :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{R}, \vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right) \Psi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.10})$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique de l'électron. Le second représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux. Le troisième terme est le potentiel que subit l'électron (potentiel de Hartree). L'algorithme général suivit pour résoudre ces équations est dit auto cohérent ou SCF (Self Consistent Field).

Les conséquences de cette approximation sont : [5]

- ◆ La répulsion coulombienne totale est surestimée.
- ◆ Le principe de Pauli n'est pas respecté.
- ◆ On ne tient pas compte des effets d'échange.

II.4.1 L'approximation de Hartree-Fock

La fonction d'onde représentée par l'équation (II.8) dans l'approximation de Hartree n'est pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli (parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons).

Hartree et Fock [6] ont proposé d'exprimer la fonction d'onde multiélectronique sous forme d'un déterminant de Slater [7] :

$$\Psi_e = \Psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_2(r_1) & \dots & \Psi_N(r_1) \\ \Psi_1(r_2) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_N(r_2) \\ \Psi_1(r_N) & \Psi_2(r_N) & \dots & \Psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.11})$$

Chaque fonction d'onde Ψ_i est dite spin orbital, car elle est composée de deux parties : une fonction d'orbitale spatiale et l'autre est une fonction de spin (up ou down).

Cette manœuvre respecte la nature des électrons (fermions) et que le principe de Pauli est respecté. Le déterminant de Slater est calculé en utilisant le principe variationnel.

L'application de l'hamiltonien sur la fonction d'onde donne l'énergie de Hartree-Fock

$$E_{HF} = \left\langle \Psi_{SD} \left| \hat{H} \right| \Psi_{SD} \right\rangle, \text{ soit :}$$

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{N_e} \left\langle \Psi_i \left| \hat{h} \right| \Psi_i \right\rangle + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \left[\iint |\Psi_i(\vec{r}_i)|^2 \cdot \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \cdot |\Psi_j(\vec{r}_j)|^2 dx_i dx_j - \iint \Psi_i(\vec{r}_i) \cdot \Psi_j^*(\vec{r}_j) \cdot \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \cdot \Psi_j(\vec{r}_i) \cdot \Psi_i^*(\vec{r}_j) dx_i dx_j \right] \quad (\text{II.12})$$

Cette dernière expression représente l'énergie cinétique plus l'énergie d'attraction entre noyaux et électrons. Les deux autres termes sont respectivement : l'intégrale de Coulomb noté J_{ij} (qui est appelée l'intégrale ou le potentiel de Hartree) et l'intégrale d'échange noté K_{ij} .

Les conséquences de l'approche de Hartree-Fock peuvent être résumées par des points suivants [5] :

- ◆ 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.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Les lourdeurs des calculs et l'imprécision des résultats dans les approximations qui se sont développées jusqu'aux années 60 ont poussé les chercheurs vers de nouvelles méthodes. En 1964, Walter Kohn et Pierre Hohenberg ont proposé une nouvelle idée qui consiste à remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique. Historiquement, les premières idées de cette théorie furent introduites dans les travaux développés par Thomas [8] et Fermi [9] en 1927. Cette théorie fut appelée la DFT (density functional theory). Son idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre-elles sont des fonctionnelles de la seule densité électronique. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction d'une variable. Ce qui réduit considérablement le temps de calculs.

II.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

✚ Théorèmes fondamentaux

La formulation développée par Hohenberg et Kohn [10] est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels :

✚ Premier théorème (Théorème de l'existence)

Le premier théorème : soit $n(\vec{r})$ la densité du système à l'état fondamentale. Il existe un seul potentiel extérieure $V_{ext}(\vec{r})$, qui peut la générer $n(\vec{r})$ et l'énergie de l'état fondamental peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$E = E[n(\vec{r})] \quad (\text{II.13})$$

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

$$E[n(\vec{r})] = T_e[n(\vec{r})] + V_{e-e}[n(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II.14})$$

On peut écrire :

$$F_{HK}[n(\vec{r})] = T_e[n(\vec{r})] + V_{e-e}[n(\vec{r})] \quad (\text{II.15})$$

$F_{HK}[n(\vec{r})]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn C'est une fonctionnelle universelle de la densité électronique. Elle est dite universelle, car elle est applicable à tout système électronique et elle ne dépend que de la densité [10].

Le terme $\int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r}$ représente l'interaction noyaux-électrons.

✚ Deuxième théorème (principe variationnel)

Dans le second théorème, Hohenberg et Kohn montrent que la densité électronique du système à l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie totale de ce dernier et cela en appliquant le principe variationnel:

$$\left. \frac{\partial E[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} \right|_{n_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{II.16})$$

$$E(n_0) = \min E[n] \quad (\text{II.17})$$

II.5.2 L'approche de Kohn-Sham (KS)

La résolution des équations de Kohn et Sham constitue la base des calculs DFT, En 1965, Walter Kohn et Lu Sham [11] proposent de remplacer le système réel de particules en interaction par un système fictif sans interaction (auxiliaire). Les deux systèmes possèdent la même densité électronique. La fonctionnelle d'énergie réelle et fictive est donnée par:

- **Pour le système fictive :** $E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + V_H[n(\vec{r})] + V_{ext}$ (II.18)

E est la contribution électronique à l'énergie totale du système fictif et T est l'énergie cinétique système fictif, V_H est l'énergie potentielle de Hartree et V_{ext} est l'énergie potentielle externe.

- **Pour un système réel :** $E_0[n(\vec{r})] = T_0[n(\vec{r})] + V_0[n(\vec{r})]$ (II.19)

E_0 est la contribution électronique de l'énergie totale à l'état fondamental du système réel, et T_0 est l'énergie cinétique du système réel. V_0 est le potentielle du système réel qui résulte de deux contributions ; le potentiel externe et le potentiel de Hartree-Fock, donc :

$$V_0 = V_{HF} + V_{ext}.$$

La différence entre ces deux équations :

$$E_0 - E = T_0 - T + (V_{HF} - V_H) \quad (II.20)$$

La différence des énergies cinétiques représente l'énergie de corrélation électronique V_c , et l'autre différence représente l'énergie d'échange V_x . Donc, l'énergie d'échange et corrélation est donné par :

$$V_{xc} = V_c - V_x \quad (II.21)$$

Avec :

$$V_c = T_0 - T \quad (II.22)$$

et

$$V_x = -(V_{HF} - V_H) \quad (II.23)$$

On introduit le résultat de (II.21) dans l'équation (II.19), on obtient une nouvelle forme de l'énergie réelle qui est comme suit:

$$E_0[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + V_H[n(\vec{r})] + V_{xc}[n(\vec{r})] + V_{ext}[n(\vec{r})] \quad (II.24)$$

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn s'écrit alors :

$$F_{HK} = T + V_H + V_{xc} \quad (II.25)$$

Ainsi le nouveau Hamiltonien dit Kohn-Sham [12] s'écrit:

$$H_{KS} = T + V_H + V_{xc} + V_{ext} \quad (II.26)$$

Tous les termes de l'énergie sont évalués sauf le terme d'échange et de corrélation. Plus la connaissance de cette dernière sera précise, plus la densité sera connue avec précision et donc plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte. Cela implique qu'il est nécessaire de trouver une expression pour V_{xc} que l'on ne connaisse pas dans le cas général. Des approximations pour ce terme s'imposent.

II.5.3 La fonctionnelle d'échange et corrélation

II.5.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

Dans cette approximation LDA (Local Density Approximation) [10], la densité électronique est supposée localement constante et homogène et par suite l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point en négligeant toute influence de l'inhomogénéité du système (on considère que la densité varie suffisamment très lentement à l'intérieur du système). La fonctionnelle d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$\mathcal{E}_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.27})$$

Où $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ désigne la densité d'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité $n(\vec{r})$. Elle est traitée comme une somme des contributions de l'échange $\varepsilon_x[n(\vec{r})]$ et de la corrélation $\varepsilon_c[n(\vec{r})]$:

$$\mathcal{E}_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \varepsilon_x[n(\vec{r})] + \varepsilon_c[n(\vec{r})] \quad (\text{II.28})$$

Il existe de nombreux travaux de paramétrisation de $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$. Par exemple, ceux proposés par Barth et Hedin, ou encore de Perdew, Zunger. Les résultats les plus précis sont basés sur les simulations de Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [13]. Comme l'approche LDA est fondée sur le modèle du gaz d'électrons homogène (correspondant assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal), cependant les systèmes atomiques ou moléculaires (les systèmes réels) sont inhomogènes, dans laquelle la densité électronique possède une variation spatiale. Pour cette raison, d'autres fonctionnelles ont été développées de manière à prendre en compte cette variation.

II.5.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA) [14], parfois appelé méthode non locale, qui consiste à rendre la fonctionnelle $E_{xc}n(r)$ dépendante non seulement de la densité électronique en chaque point, mais aussi de son gradient $|\nabla n(\vec{r})|$. Dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système (le caractère non uniforme de la distribution électronique). l'énergie d'échange-corrélation s'écrit, en fonction de la densité électronique et de son gradient, de la forme suivante :

$$\mathcal{E}_{xc}^{GGA}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] = \int \mathcal{E}_{xc}^{GGA}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r}$$

(II.29)

Plusieurs expressions ont été proposées pour décrire la fonctionnelle GGA, suivant le choix de $\mathcal{E}_{xc}\left[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})\right]$. Parmi elles, la fonctionnelle de Perdew-Wang (PW91) et de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Dans cette étude, nous avons utilisé la forme proposée par Perdew-Burke-Enzerhof pour les solides (PBE) [15].

Les méthodes GGA permettent une amélioration par rapport à l'approche locale. Cependant, ces méthodes ne produisent pas toujours de meilleurs résultats que la LDA. Tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traité.

II.5.3.3 Les fonctionnels hybrides

La prise en considération explicite du caractère de non-localité ne peut être atteinte si on utilise des fonctionnelles DFT « pures » telles que LDA et GGA qui traitent le potentiel d'échange-corrélation. Alors, on fait appel aux fonctionnelles dites « hybrides ».

Le terme hybride fait référence à l'utilisation combinée de l'énergie d'échange exacte du modèle Hartree-Fock et de l'énergie de la corrélation électronique de la DFT. La construction des fonctionnelles hybrides a constitué un bon avancement dans le domaine du traitement de l'énergie d'échange-corrélation en permettant une incorporation explicite du caractère non-local à travers l'utilisation du terme exact de l'énergie d'échange. Ainsi, les performances de la DFT sont encore améliorées avec la nouvelle génération de fonctionnelles hybrides qui comportent un certain pourcentage de l'échange non local Hartree-Fock. Les plus répandues sont les fonctionnelles de « Becke à trois paramètres » (B3) ainsi que la fonctionnelle B3LYP qui utilise la fonctionnelle LYP pour la partie GGA. La partie GGA peut être également les fonctionnelles PW91 et PW8. L'emploi de telles fonctionnelles permet de se rapprocher mieux des données expérimentales connues, tels que les paramètres de maille ou encore le gap énergétique de certains systèmes [16].

De manière générale, les fonctionnelles hybrides sont particulièrement efficaces pour la description de molécules et des matériaux isolants, semi-conducteurs et les oxydes des métaux de transitions. Leur inconvénient majeur est que de tels calculs sont généralement plus gourmands en ressources informatiques que pour les fonctionnelles classiques, du fait de l'incorporation de termes Hartree Fock.

II.6 Résolution des équations de Kohn-Sham et le cycle auto-Cohérent

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham écrites sous la forme :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.30})$$

Où les $\phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham se résume à la détermination des coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant le cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la **Figure II.1**.

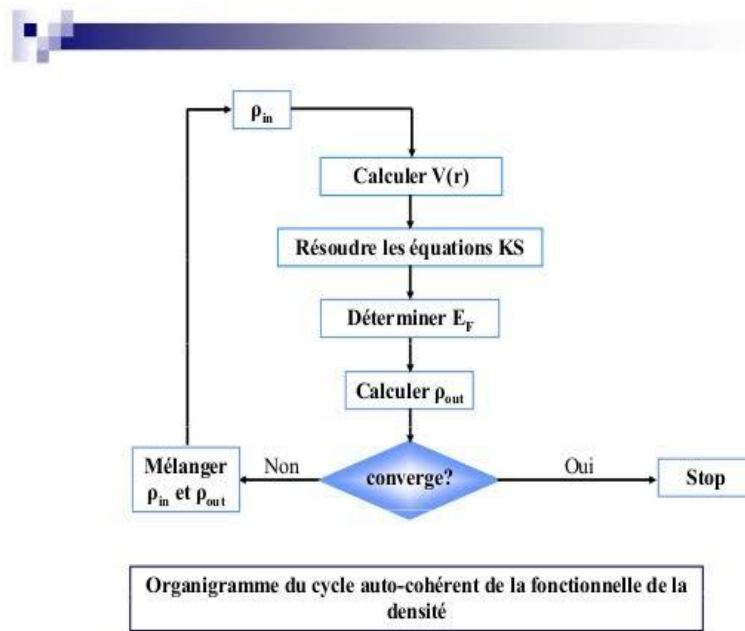


Figure II.1 : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

La procédure est comme suit :

1. Commencer par une densité d'essai pour la première itération.
2. Calculer la densité et potentiel d'échange corrélation pour un point.
3. Résoudre l'équation de Kohn-Sham.
4. Déterminer l'énergie E_F .
5. Calculer la nouvelle densité.
6. Vérifier le critère de convergence (en comparant l'ancienne et la nouvelle densité).
7. Calculer les différents grandeurs physiques (Energie, forces, ...) ; Fin de calcul.

Pour la résolution des équations de Kohn et Sham plusieurs méthodes sont utilisées comme la méthode du pseudo-potential, et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

II.7 Implémentation pratique de la DFT

Pour résoudre en pratique les équations de la DFT (les équations de Kohn et Sham), le traitement numérique introduit des approximations supplémentaires, qui sont néanmoins maîtrisées par l'utilisateur d'un code de calcul ab-initio. Dans cette section, nous allons donner une vue globale de principaux approximations numériques : l'échantillonnage de la zone de Brillouin ou grille de points et l'énergie de coupure, qui définit la taille de la base d'ondes planes utilisée dans le développement en série des fonctions de Bloch.

II.7.1 Les systèmes périodiques et le théorème de Bloch

Pour une structure cristalline, la périodicité entraîne des simplifications importantes. En effet, la propriété d'invariance du système par symétrie de translation a été décrite dans le théorème de Bloch [17], qu'énonce que la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel périodique, peut être exprimée comme un produit d'une onde plane et d'une fonction $u_j^k(\vec{r})$ de même périodicité du réseau, c'est-à-dire on peut écrire:

$$\phi_j^k(\vec{r}) = u_j^k(\vec{r}) e^{i(\vec{k}, \vec{r})} \quad (\text{II.31})$$

$$u_j^k(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \vec{u}(\vec{G}) e^{i(\vec{G}, \vec{r})} \quad (\text{II.32})$$

Les vecteurs \vec{G} et \vec{K} sont définis dans l'espace réciproque au sein de la première zone de Brillouin. Le vecteur d'onde \vec{k} est un nombre quantique, propre aux orbitales de Bloch. La résolution des équations de Kohn et Sham au sein d'un système périodique se fait nécessairement pour un nombre fini de points k obtenu par un échantillonnage représentatif et convenable de la ZB qui permet de reproduire fidèlement sa symétrie.

II.7.2 Échantillonnage de la zone de Brillouin

Plusieurs termes dans l'énergie totale qu'on calcule peuvent être exprimés en intégrales sur la zone de Brillouin (ZB). Sur un ordinateur, l'intégrale va être approchée par une somme pondérée. La grille des k-points utilisés pour cette sommation doit converger et suffisamment dense pour bien représenter les variations de l'intégrale. Différentes méthodes d'échantillonnage de la ZB ont été proposées, mais la plus utilisée reste celle Monkhorst et Pack [18].

II.7.3 La méthode des ondes planes (PW)

Afin d'élaborer un calcul réel, il est nécessaire de choisir une base de fonctions pour exprimer les fonctions d'onde. Par conséquent, il est préférable d'utiliser la base d'ondes

planes. La décomposition en ondes planes des fonctions d'ondes $\phi_j^k(\vec{r})$ consiste à exprimer ces fonctions d'onde à l'aide de séries de Fourier :

$$\phi_j^k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_k C_j^k(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (\text{II.33})$$

II.7.3.1 L'énergie de coupure

Les orbitales de Kohn-Sham sont décomposées sur une base d'ondes planes. Cette décomposition n'est toutefois exacte qu'à condition que cette base contienne une infinité de fonctions (on parle alors d'une base complète). En pratique, les bases sont souvent tronquées. Ce qui est à l'origine de l'erreur sur l'énergie totale du système E_{Tot} et sur les propriétés simulées. L'énergie de coupure représente un critère d'arrêt correspondant à la minimisation de l'erreur commise sur la détermination de la fonction d'onde exacte du système. L'ensemble d'ondes planes est limité à une sphère dans l'espace réciproque qui est représenté en termes d'énergie de coupure [19], E_{cut} , tel que :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |K+G| < E_{Cut} \quad (\text{II.34})$$

II.7.4 La Méthode des pseudo-potentiels (PP)

Dans les molécules et les composées solides, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques. Les électrons du cœur, qui sont sur les couches les plus profondes et proches du noyau, sont très peu sensibles à l'environnement. En outre, elles sont difficiles à représenter sur une base d'onde planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. On peut donc regrouper les électrons du cœur avec les noyaux, pour former des ions rigides dont les états électroniques resteront inchangés quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé ; c'est l'approximation du cœur gelé. On peut aller plus loin en remplaçant l'interaction des électrons de valence avec l'ensemble par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau avec tous les électrons. C'est ce potentiel effectif qu'on appelle un pseudo potentiel, voir la **Figure II.2**.

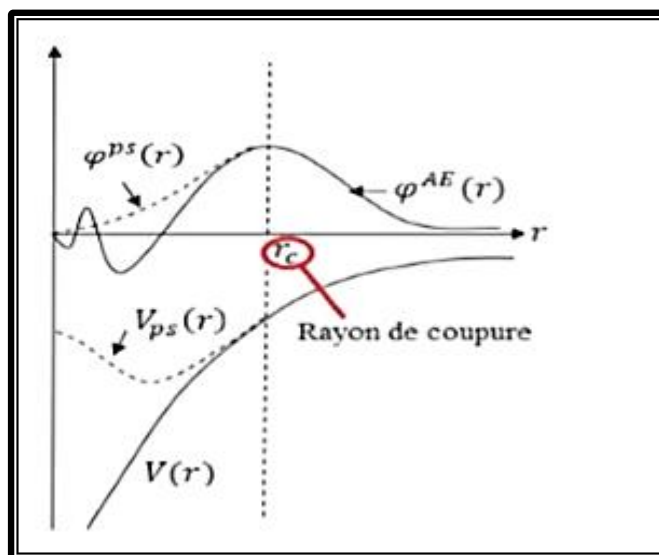


Figure II.2: Illustration qui schématise le potentiel all-électron, le pseudo-potentiel et leurs fonctions d'ondes correspondantes.

La **Figure II.2** montre les variations de la fonction d'onde et du potentiel dans les deux régions atomiques en fonction de distance (r) du noyau, et la corrélation qui existe entre les deux méthodes tout-électron (full potentiel FP) et pseudo-électron (pseudo potentiel et PP) à partir d'une certaine distance du cœur, cette distance est connue sous le nom rayon de coupure r_0 , à l'intérieur d'un rayon de coupure la fonction d'onde est remplacée par une pseudo-fonction d'onde conçue pour simplifier les calculs; à l'extérieur de cette sphère, la fonction d'onde exacte et la pseudo-fonction doivent coïncider dans le calcul d'un état atomique donné.

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

Il existe trois grands types de pseudo-potentiels, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients :

- Les pseudo-potentiels à norme conservée introduit par Humman et *al.*
- Les pseudo-potentiels Ultra-doux introduit par Vanderbilt.
- Les pseudo-potentiels Dual-space Gaussien introduit par Goedecker et *al.*

II.8 Présentation du code de calcul CASTEP

L'ensemble des calculs présentés dans ce manuscrit ont été réalisés en utilisant le code de modélisation numérique appelé CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [20]. Ce code a été développé à l'origine en 1988 par Payne et *al* [21]. Il s'agit d'un code de calcul ab-initio et il fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation numérique nommé Materials

Studio (MS) qui est commercialisé par Dassault systèmes Biovia. CASTEP est développé dans le groupe de la théorie de la matière condensée à l'Université de Cambridge, Royaume-Uni. C'est un programme qui emploie la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour simuler les propriétés des solides. CASTEP peut prédire les propriétés physiques, y compris les constantes élastiques, les propriétés structurales, les diagrammes de bande d'énergie, les densités d'états électroniques, les densités de charge et les propriétés optiques ainsi que les propriétés vibrationnelles et thermodynamiques.

Ce code sert à simuler l'énergie totale par intégration spéciale des points dans la première zone de Brillouin avec une base d'ondes planes pour l'expansion des fonctions d'ondes. La sommation dans cette zone s'effectue sur un ensemble finit de points k produit par la méthode de Monkhorst et Pack [22].

CASTEP fonctionne sous Windows et Linux. L'interface graphique qui conforme aux normes Microsoft Windows permet à l'utilisateur d'interagir avec des modèles graphiques 3D, de configurer les calculs et d'analyser les résultats à travers des boîtes de dialogue simple et familier à tout utilisateur de Windows.

II.9 Les propriétés élastiques

Les propriétés élastiques des solides sont de prés liées à plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide, telles que la chaleur spécifique, la dilatation thermique, la température de Debye. L'analyse du comportement élastique d'un matériau se ramène à la détermination des constantes élastiques correspondantes. Ces constantes fournissent des informations sur la nature des liaisons chimiques dans l'état solide telles que la rigidité, l'anisotropie élastique des matériaux et de la stabilité mécanique.

II.9.1 Elasticité des solides isotropes

Un milieu est dit élastique s'il ne subit que des déformations réversibles. En supprimant les forces responsables de ces déformations, le milieu retrouve sa forme initiale. Dans le domaine d'élasticité, la déformation est linéairement proportionnelle à la contrainte appliquée suivant la loi de Hooke. Cette loi est valable dans la limite des faibles déformations pour les matériaux isotropes (pour le quelle toutes les directions sont identiques). On peut représenter la contrainte comme un tenseur σ_{ij} tel que l'indice i indique la direction de la force, et l'indice j réfère la normale au plan sur lequel s'applique la force.

En théorie de l'élasticité linéaire, il existe une relation linéaire entre σ et ε donnée par la loi de Hooke généralisée :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{II.35})$$

Ou $i, j, k, l=1, 2, 3$ et C_{ijkl} est un tenseur d'ordre 4 appelé tenseur de rigidité élastique et il définit les constantes élastiques du matériau.

On peut définir de façon réciproque le tenseur des constantes de déformabilités (tenseur des souplesses) S_{ijkl} par la relation suivante :

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (\text{II.36})$$

En raison de la symétrie du tenseur de contrainte ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$) et du tenseur de déformation ($\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$), le nombre de composantes indépendantes de C_{ijkl} se réduit à 36 (matrice de 6x6) En notation contractée de Voigt (transformation des indices), l'écriture matricielle des composantes des rigidités est simplifiée, C_{ijkl} devient C_{ij} ($i, j = 1$ à 6). De même pour les constantes de déformabilités.

Ainsi, la loi de Hooke se met sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{14} \\ \sigma_{15} \\ \sigma_{16} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{46} & C_{47} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{14} \\ \varepsilon_{15} \\ \varepsilon_{16} \end{pmatrix} \quad (\text{II.37})$$

Contraintes *Constantes d'élasticité* *Déformation*

L'inverse de la matrice de rigidité est la matrice de souplesse $S_{ij} = (C_{ij})^{-1}$ qui contient le même nombre de constantes. Le nombre des constantes élastiques indépendantes C_{ij} nécessaires à la description du comportement élastique d'un solide cristallin dépend de sa symétrie. Il croissant si la symétrie est réduite, si le cristal possède une symétrie triclinique, par exemple, le nombre total de C_{ij} est égal à 21. Le **Tableau II.2** expose le nombre de constantes élastiques indépendantes pour chaque système cristallin.

Tableau II.2: Le nombre des constantes élastiques C_{ij} pour chaque système cristallin.

Systèmes cristallins	Nombre de C_{ij}
Triclinique	21
Monoclinique	13
Orthorhombique	9
Tétraгонаl	7-6
Rhomboédrique	7-6
Hexagonal	5
Cubique	3

La structure orthorhombique étudiée dans ce mémoire est caractérisée par neuf constantes élastiques indépendantes $C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}, C_{12}, C_{13}$ et C_{23} . Le tenseur des constantes élastiques s'écrit dans ce cas :

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{II.38})$$

II.9.2 Conditions de stabilité mécanique

Une condition nécessaire est que la matrice des constantes soit positivement définie (c.à.d. les déterminants des matrices d'ordres successifs sont tous positifs). La condition de stabilité mécanique d'un réseau implique que la variation d'énergie interne sous toute petite déformation est positive. Cette condition peut être formulée en termes des constantes élastiques C_{ij} .

La stabilité mécanique d'un système orthorhombique nécessite que leurs constants élastiques indépendants obéissent aux conditions de Born suivantes [23]:

$$\begin{cases} C_{11} > 0; C_{11}C_{22} > C_{12}^2 \\ C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 > 0 \\ C_{44} > 0; C_{55} > 0; C_{66} > 0 \end{cases} \quad (\text{II.39})$$

II.9.3 Modules d'élasticités macroscopiques

Le comportement élastique d'un système isotrope se décrit entièrement par le module de compressibilité B et le module de cisaillement G (shear modulus). A partir de ces modules on peut définir le module de Young E et le coefficient de poisson ν (Tableau II.3). Ils sont tous exprimés en termes des C_{ij} ou S_{ij} . Les modules d'élasticité sont calculés dans trois approches, celui de Voigt qui donne la limite supérieure, celui de Reuss qui donne la limite inférieure et en fin l'approche de Hill qui est la moyenne des deux.

Tableau II.3: La signification physique de chaque module d'élasticité et son équation en fonction des C_{ij} (méthodes de Voigt et Reuss).

Module	Signification physique	Equation
--------	------------------------	----------

Module de Compressibilité	Résistance au changement de volume sous pression hydrostatique	$B_V = \frac{1}{9} [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})]$ $B_R = [S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})]^{-1}$
Module de Cisaillement	Résistance au mouvement de glissement des plans à l'intérieur du solide	$15G_V = (C_{11} + C_{22} + C_{33}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})$ $15G_R = 4(S_{11} + S_{22} + S_{33} - S_{12} - S_{13} - S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})$
Module de Young	Résistance à la déformation uni-axiale	$E = \frac{9BG}{3B + G}$
Coefficient de Poisson	Caractérise la traction et la compression du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué	$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}$

Où V, R se réfèrent, respectivement à Voigt et Reuss. Une estimation pratique des modules élastiques poly-cristallins est donnée par la moyenne de Hill : $B_H = (B_V + B_R)/2$ et

$$G_H = (G_V + G_R)/2.$$

II.9.4 Température de Debye et les vitesses de propagation des ondes élastiques

1) Température de Debye

La température de Debye est un paramètre important qui détermine les propriétés thermodynamiques des matériaux (la chaleur spécifique et la température de fusion...etc.).

Elle est définie comme la température à laquelle les vibrations des atomes dans le solide atteignent leur maximum de modes possibles. Aux basses températures, les propriétés vibrationnelles sont principalement gouvernées par les modes acoustiques. Ainsi, la température de Debye peut être dérivée à partir des vitesses d'ondes acoustiques isotropes qui sont reliées à leurs tours aux modules d'élasticité isotropes :

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{\rho N_A}{M} \right) \right]^{1/3} V_m \quad (\text{II.40})$$

Où h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann, n est le nombre d'atomes par molécule, N_A est le nombre d'Avogadro, M la masse moléculaire et V_m vitesse moyenne du son.

2) les vitesses de propagation des ondes élastiques

Les vitesses d'ondes acoustiques longitudinales et transversales v_l et v_t dans un solide ainsi que la vitesse moyenne du son V_m s'expriment de manière simple en fonction des gradeurs élastique B et G , elles dépendent aussi de sa densité ρ tel que :

$$V_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{II.41})$$

$$V_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{II.42})$$

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{II.43})$$

II.9.5 Anisotropie élastique

L'anisotropie élastique représente la dépendance de la réponse élastique d'un matériau cristallin vis-à-vis de la direction de sollicitation. Elle est définie dans notre étude par quatre approches différentes :

Tableau II.4: La signification physique de chaque indice d'anisotropie et son équation correspondante.

Indices d'anisotropie	Signification physique	Equation
L'indice d'anisotropie Universel	Pour un système isotrope $A^u = 0$, tandis que de toute déviation de zéro indique le degré d'anisotropie	$A^u = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6$
Pourcentage d'anisotropie en compressibilité	0% indique un comportement isotrope tandis que de tout écart établie à l'étendue de l'anisotropie élastique.	$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} 100\%$
Pourcentage d'anisotropie en cisaillement		$A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} 100\%$
Coefficients d'anisotropies en cisaillement	Le degré de l'anisotropie en cisaillement peut être identifié par la déviation de ces coefficients de l'unité.	$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}}$ $A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22} + C_{33} - 2C_{23}}$ $A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11} + C_{22} - 2C_{12}}$

Où A_1 est le coefficient d'anisotropie en cisaillement pour les plans $\{100\}$ entre les directions $\langle 011 \rangle$ et $\langle 010 \rangle$, A_2 est le coefficient d'anisotropie en cisaillement pour les plans $\{010\}$ entre les directions $\langle 101 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$, et A_3 est le coefficient d'anisotropie en cisaillement pour les plans $\{001\}$ entre les directions $\langle 110 \rangle$ et $\langle 010 \rangle$.

Une autre manière utile et plus directe d'identifier l'anisotropie élastique consiste à représenter graphiquement un diagramme de surface tridimensionnelle de la dépendance directionnelle des modules élastiques. Chaque point de cette surface est repéré par son vecteur position dont le module représente la valeur de la grandeur élastique mesurée dans la direction donnée par les cosinus directeurs en coordonnées sphériques de ce vecteur. La dépendance directionnelle du module de Young et de la compressibilité dans le cas d'un matériau à symétrie orthorhombique est donnée par [24]:

$$E = \left[S_{11}l_1^4 + S_{22}l_2^4 + S_{33}l_3^4 + (2S_{13} + S_{55})l_1^2l_3^2 + (2S_{12} + S_{66})l_1^2l_2^2 + (2S_{23} + S_{44})l_2^2l_3^2 \right]^{-1} \quad (\text{II.44})$$

$$B = \left[(S_{11} + S_{12} + S_{13})l_1^2 + (S_{12} + S_{22} + S_{23})l_2^2 + (S_{13} + S_{23} + S_{33})l_3^2 \right]^{-1} \quad (\text{II.45})$$

Où S_{ij} sont les constantes de déformabilité du matériau, et l_i sont des cosinus directeurs de la direction respectivement donnée en coordonnées sphériques par :

$$\begin{cases} l_1 = \cos(\varphi) \sin(\theta) \\ l_2 = \sin(\varphi) \sin(\theta) \\ l_3 = \cos(\theta) \end{cases} \quad (\text{II.46})$$

Une forme sphérique parfaite indique un comportement isotrope pour le module d'élasticité (aucune dépendance directionnelle), et toute déviation de la forme sphérique (surface déformée) indique un certain degré d'anisotropie.

II.10 Les propriétés optiques

Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, par exemple l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. Lorsqu'une onde électromagnétique de puissance suffisante éclaire sur un matériau, elle induit des transitions électroniques entre les états occupés (au-dessous de E_F) et les états inoccupés (au-dessus E_F). Il est clair que l'étude de ces transitions devait fournir une certaine compréhension des propriétés électroniques telles que comme la structure des bandes d'énergie.

II.10.1 La fonction diélectrique

La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega, k)$ 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 [25]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{II.47})$$

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 [26].

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{II.48})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{II.49})$$

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

II.10.2 L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction

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 :

$$n = \frac{c}{v} \quad (\text{II.50})$$

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 \tilde{n} défini par l'équation :

$$n = n + ik \quad (\text{II.51})$$

La partie réelle de \tilde{n} , à savoir n , est la même que l'indice de réfraction en incidence normal. La partie imaginaire de \tilde{n} , à savoir k , est appelé le coefficient d'extinction. Les deux grandeurs sont liées à la fonction diélectrique par les deux relations suivantes [27]:

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{II.52})$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{II.53})$$

II.10.3 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]:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (\text{II.54})$$

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

II.10.4 La réflectivité

La réflexion d'un rayonnement sur une surface est décrite par le coefficient de réflexion ou de la réflectivité. Ceci est habituellement désigné par le symbole $R(\omega)$ et est définie comme le rapport de l'intensité réfléchie 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] :

$$R(\omega) = \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1} \quad (\text{II.55})$$

Références bibliographiques

- [1] Schrödinger, E., Quantisation as a problem of characteristic values. E. Ann. Phys, 1926. 79: p. 361-376.
- [2] Gatt, F., Etude ab initio des propriétés structurales; électroniques; élastiques et optiques des composés III-P. 2014.
- [3] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930)
- [5] "LAGOUN, B., CALCUL ab-initio DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE QUELQUES NOUVEAUX MATERIAUX POTENTIELS POUR L'OPTIQUE NON LINEAIRE QUADRATIQUE".
- [6] Fock, V., „Self-consistent” field with interchange for sodium. Z. Phys, 1930. 62: p. 795-805.
- [7] Slater, J.C., The theory of complex spectra. Physical Review, 1929. 34(10): p. 1293.
- [8] L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Sos. 23, 542 (1927)
- [9] E.Z. Fermi, Phys. 48,73 (1928).
- [10] P. C. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B. 136. 864 (1964)
- [11] Kohn, W. and L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review, 1965. 140(4A): p. A1133.
- [12] Martin, R.M., Electronic structure: basic theory and practical methods. 2004: Cambridge university press.
- [13] L. S. Sham and W. Kohn, Phys. Rev. 145, 561 (1966).
- [14] D. M. Ceperley and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett.45 (7), 566 (1980).
- [15] D. C. Langreth, M. J. Mehl, Phys. Rev. B 28, 1809 (1983).
- [16] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev.B 13, 5188 (1976).
- [17] Marsman, M., et al., Hybrid functionals applied to extended systems. Journal of Physics: Condensed Matter, 2008. 20(6): p. 064201.
- [18] P. Kiréev. La physique des semiconducteurs. 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [19] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B. 1976, 13 (12), 5188
- [20] Saad, F., Etude ab initio de la coadsorption de Li et H sur des surfaces et des agrégats de platines. 2013, Université Mouloud Mammeri.
- [21] M. D. Segall, P. J. D Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark and M. C. Payne, J. Phys. Cond. Matter. 14, 2717(2002).
- [22] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. 1992, 64 (4), 1045.
- [23] Wu, Z.-j., et al., Crystal structures and elastic properties of superhard Ir N₂ and Ir N₃ from first principles. Physical Review B, 2007. 76(5): p. 054115.
- [24] Hosseini, S., T. Movlaroooy, and A. Kompany, First-principles study of the optical properties of PbTiO₃. The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems, 2005. 46(4): p. 463-469
- [25] M. Hosseini, T. Movlaroooy and A. Kompany, Eur. Phys. J. B. 2005, 46, 463–469.
- [26] F. Wooten, Optical properties of solids, Academic press, New York, 1972.
- [27] Saha, S., T. Sinha, and A. Mookerjee, Structural and optical properties of paraelectric SrTiO₃. Journal of Physics: Condensed Matter, 2000. 12(14): p. 3325.
- [28] Goubin, F., Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques: application à la recherche d'absorbants UV inorganiques de deuxième génération. 2003, Université de Nantes.
- [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, 12, 3328.

CHAPITRE III

Résultats et discussion

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter et discuter les résultats des calculs théoriques accomplis relatifs aux propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des intermétalliques polaires K_2AgPn ($Pn=As, Sb$) de structure orthorhombique. Les calculs ont été effectués en utilisant le code CASTEP [1] qui exploite le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode des ondes planes (PW) avec l'approche des pseudo-potentiels (PP). Des PP ultra-doux de type OTFG (On The Fly Generated Pseudopotentials) [2] ont été utilisés pour décrire l'interaction entre les électrons du cœur les électrons de valence. Les états $3s^2 3p^6 4s^1$ pour K ; $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$ pour Ag ; $3d^{10} 4s^2 4p^3$ pour As ; $4d^{10} 5s^2 5p^3$ pour Sb, ont été considérées pour décrire les configurations de valence de ces éléments. L'énergie d'échange et de corrélation électronique a été traitée par l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par Perdew-Burk-Ernzerhof (PBE) [3].

III.2 Étude de la convergence

Avant de calculer les propriétés physiques ciblées, il faut optimiser la structure cristalline des matériaux considérés avec un bon choix des paramètres de calcul. Dans le cas de la méthode des pseudo-potentiels et des ondes planes, il s'agit d'optimiser la taille de la base des ondes planes sur laquelle sont développées les pseudo-orbitales de Kohn et Sham -les fonctions d'onde qui déterminent la densité électronique du système en son état d'équilibre- et d'optimiser le nombre des points k (Nkpt) utilisés pour l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin -où on résout les équations de Kohn-Sham-.

III.2.1 Choix de la taille de la base des ondes planes

Les orbitales de Kohn-Sham sont décomposées sur une base d'ondes planes. Toutefois, cette décomposition n'est exacte qu'à condition que cette base contienne une infinité de fonctions, ceci est pratiquement impossible. Par conséquent, ces bases sont souvent tronquées par la valeur de l'énergie cinétique de l'onde plane dont la fréquence est la plus élevée. Cette énergie est appelée énergie de coupure E_{cut} , qui est responsable de la taille de la base sur la

qu'elle on fait la projection de la fonction d'onde. On peut considérer que la taille de base est suffisante lorsque l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure atteint un plateau. Pour une énergie suffisamment basse, on dit que le calcul est convergé en E_{cut} ou par rapport à la taille de la base. Afin d'assurer la convergence des énergies et des structures et calculées, les paramètres qui affectent la précision des calculs ont été sélectionnés après des tests de convergence crédibles et soignés.

Pour les composés polaires K_2AgPn ($Pn=As, Sb$), l'énergie totale convergée est obtenue pour une énergie de coupure $E_{cut} = 700$ eV. Les résultats de l'étude de convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cut} pour ces composés sont représentés dans **la figure III.1**

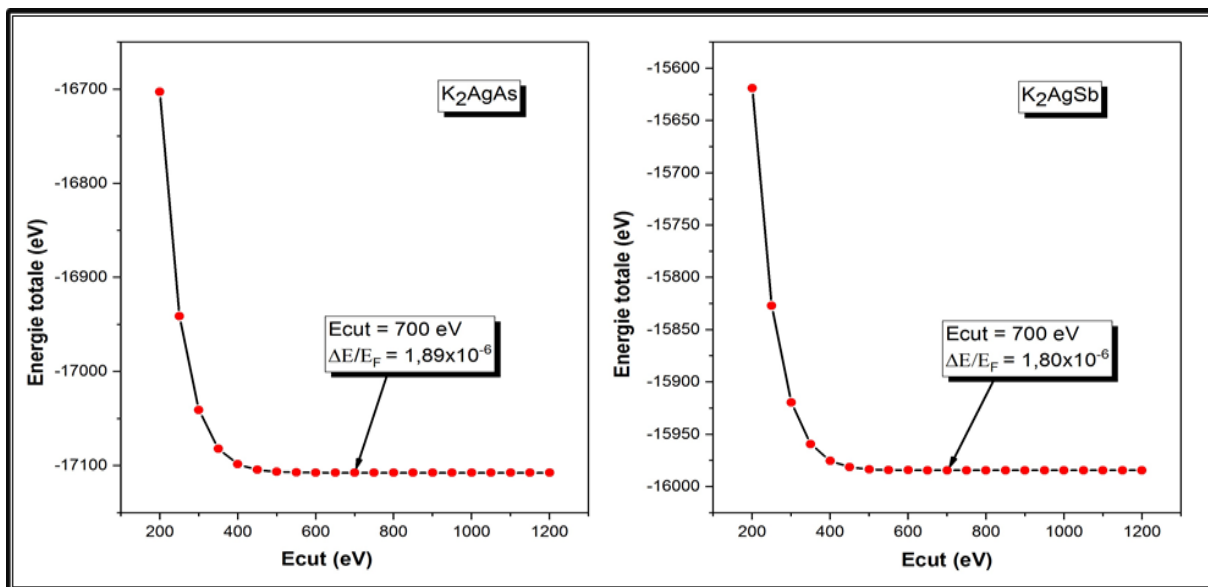


Figure III. 1 : L'étude de convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cut} pour les composés K_2AgPn ($Pn=As, Sb$).

Le critère important adopté dans cette étude est la variation relative de l'énergie totale en fonction de E_{cut} , jugé suffisant si $(\Delta E/E_F)$ est stable aux alentours de 10^{-6} . Le **Tableau III.1** montre l'évolution de E_{tot} en fonction de E_{cut} pour K_2AgAs . Nous remarquons ici que l'énergie totale est convergée lorsque $E_{cut} = 700$ eV.

Tableau III. 1: Convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cut} pour K_2AgAs avec la variation relative de l'énergie.

E_{cut} (eV)	Energie Totale (eV)	$\Delta E/E_F$
200	-16702,54422	2,36701E-02
250	-16941,25258	9,71669E-03
300	-17040,84044	3,89539E-03
350	-17081,90669	1,49490E-03
400	-17098,39754	5,30952E-04
450	-17104,43119	1,78261E-04
500	-17106,5074	5,68983E-05
550	-17107,22978	1,46723E-05
600	-17107,40397	4,49041E-06
650	-17107,4415	2,29640E-06
700	-17107,44849	1,88807E-06
750	-17107,46316	1,03054E-06
800	-17107,45764	1,35323E-06
850	-17107,46298	1,04111E-06
900	-17107,46365	1,00166E-06
950	-17107,4763	2,62405E-07
1000	-17107,47675	2,36391E-07
1050	-17107,48211	7,73106E-08
1100	-17107,48375	1,73190E-07
1150	-17107,48409	1,93228E-07
1200	-17107,48079	0

III.2.2. Échantillonnage de la zone de Brillouin (ZB)

Dans la DFT pour calculer les propriétés telles que l'énergie totale, la densité de charge, etc., il est nécessaire d'intégrer sur les points k dans la zone de Brillouin. Dans un solide périodique, le nombre d'orbitales mono électroniques ψ_{nk} est infini. L'indice k prend toutes les valeurs dans la zone de Brillouin (ZB). Le calcul est nécessairement effectué sur un ensemble discret de point k pertinents pour présenter correctement les états fictifs dans l'espace réciproque. Avec le code CASTEP, l'intégration dans la zone de Brillouin est approchée par une somme discrète (finie) sur un ensemble spécial de points k en utilisant la méthode standard de Monkhorst et Pack [4]. Après la détermination de l'énergie de coupure, on fixe cette dernière à sa valeur optimale et on fait varier le nombre de points k . Pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale. On dit que le calcul est convergé par rapport au nombre des point k lorsque l'énergie E_{tot} atteint un plateau.

Pour les composés polaires K_2AgPn ($Pn=As, Sb$), l'énergie totale convergée est obtenue pour une grille d'échantillonnage de $7 \times 7 \times 7$ de la zone irréductible de Brillouin

ce qui correspond à (64 points k) avec un espacement maximal de $0,024 \text{ \AA}^{-1}$. Le rapport ($\Delta E/E_F$) est stable aux alentours de 10^{-9} . Les résultats de l'étude de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de points k ($Nkpt$) pour ces composés sont représentés dans **la figure III.2**. **Le tableau III.2** montre l'évolution de E_{tot} en fonction des $Nkpt$ pour K_2AgAs .

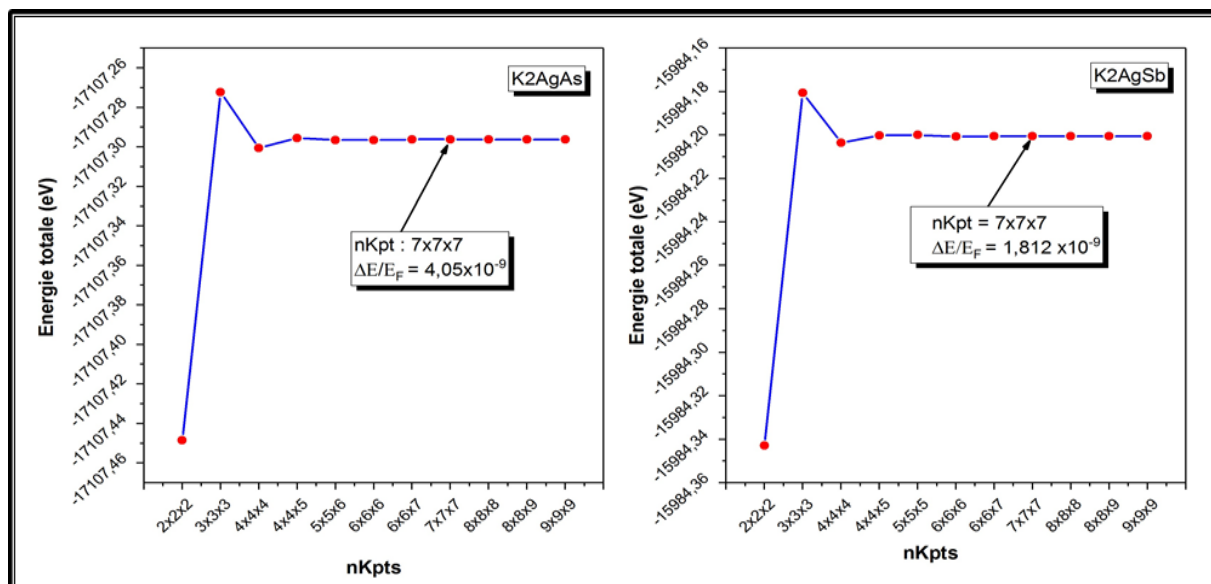


Figure III. 2: L'étude de convergence de l'énergie totale en fonction de $Nkpt$ pour les composés K_2AgPn ($Pn=As, Sb$).

Tableau III. 2: Convergence de l'énergie totale en fonction de $Nkpt$ pour K_2AgAs avec la variation relative de l'énergie.

Nombre de points k	Energie Totale (eV)	$\Delta E/E_F$
2x2x2	-17107,44849	8,90044E-06
3x3x3	-17107,27225	1,40167E-06
4x4x4	-17107,30048	2,48583E-07
4x4x5	-17107,29549	4,33359E-08
5x5x6	-17107,29647	1,40875E-08
6x6x6	-17107,29651	1,64579E-08
6x6x7	-17107,29616	3,91879E-09
7x7x7	-17107,29615	4,05441E-09
8x8x8	-17107,29626	1,83197E-09
8x8x9	-17107,29622	6,37155E-11
9x9x9	-17107,29623	0

Les tests de convergence pour les deux composés étudiés, nous permettent de choisir comme paramètres de calcul les valeurs : $E_{cut} = 700 \text{ eV}$ et une grille de $7x7x7$ qui correspond à 64 points k pour une séparation maximale $0,024 \text{ \AA}$.

III.3. Propriétés structurales

Après avoir obtenu les paramètres de convergence (E_{cut} et $Nkpt$), et avant de déterminer les différentes propriétés de l'état fondamental, il faut tout d'abord optimiser la géométrie pour obtenir une structure relaxée et plus stable. À vrais dire, une structure qui correspond à une énergie totale minimale. Cela consiste à minimiser le stress et les forces dites forces d'HellmannFeynman [5, 6] exercés sur chaque atome du solide.

Dans cette étude, la structure des composés polaires K_2AgPn ($Pn=As, Sb$) est optimisée en variant l'ensemble des paramètres de maille a , b et c et les positions atomiques, tout en respectant la symétrie du système. Le code CASTEP exploite l'algorithme proposé par Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [7] pour une recherche auto-cohérente, rapide et efficace de la géométrie d'équilibre. La structure est considérée relaxée lorsque les critères suivants sont remplis :

- ❖ Tolérance par rapport à l'énergie : 5.0×10^{-6} eV/atome.
- ❖ Tolérance par rapport aux forces maximales : 0,01 eV/Å.
- ❖ Tolérance par rapport au stress maximal : 0,02 GPa.
- ❖ Tolérance par rapport au déplacement maximal : 5×10^{-4} Å.

Les **Tableaux III.3** et **III.4** donnent une comparaison entre les paramètres structuraux, (paramètres de maille, positions atomiques, volumes et densité) obtenues dans de cette étude pour les deux matériaux considérés, avec les données expérimentales disponibles [8].

Tableau III. 3: Les paramètres structuraux expérimentaux (Exp) et calculer (Cal): Les paramètres de maille (a , b et c) volume (V) et la densité (ρ) pour les composés K_2AgPn ($Pn=As, Sb$).

Système	K_2AgAs			K_2AgSb		
Nom chimique	Dipotassium Argent Arsenide			Dipotassium Argent Antimoine		
Groupe d'espace, Z	C2221 (No.20), 4			C2221 (No.20), 4		
Symétrie	Orthorhombique			Orthorhombique		
	Cal.	Exp. [8]	d (%)	Cal.	Exp. [8]	d (%)
Paramètres de maille (Å)	$a=10.10$	$a= 10.02$	+0.80	$a=10.60$	$a= 10.44$	+1.53
	$b=7.93$	$b= 7.92$	+0.12	$b=8.38$	$b= 8.29$	+1.08
	$c=6.14$	$c= 6.02$	+1.99	$c=6.33$	$c= 6.28$	+0.80
a/c	1.644	1.664	-1.20	1.674	1.662	+0.72
b/c	1.291	1.315	-1.75	1.323	1.32	+0.30
Volume (Å ³)	491.74	477.74	+2.93	562.78	543.52	+3.54
Densité (g/cm ³)	3.525	3.629	-2.86	3.633	3.762	-3.42

Tableau III. 4 : Les coordonnées atomiques (x, y, z) expérimental(Exp) et calculer(Cal) pour les composés K_2AgPn ($Pn=As, Sb$), et position de Wyckoff (P.W).

	Atome	P.W.	X Cal.	Exp. [8]	y Cal.	Exp. [8]	Z Cal.	Exp. [8]
K_2AgAs	K	$8c$	0.3275	0.3286	0.3574	0.3587	0.2483	0.2470
	Ag	$4a$	0.5	0.4982	0	0	0	0
	As	$4b$	0	0	0.2415	0.2419	0.25	0.25
K_2AgSb	K	$8c$	0.3270	0.3283	0.3512	0.3539	0.2495	0.2400
	Ag	$4a$	0.5053	0.5023	0	0	0	0
	Sb	$4b$	0	0	0.2354	0.2370	0.25	0.25

Position de Wyckoff (P.W)

Les valeurs obtenues dans cette étude par une approximation GGA-PBE sont en accord parfait avec les valeurs expérimentales disponibles [8]. Les écarts relatifs des valeurs obtenues pour les paramètres de maille par rapport aux résultats expérimentaux sont pour K_2AgAs (K_2AgSb) de l'ordre de 0.80% (1.53%) pour a , 0.12% (1.08%) pour b , 1.99% (0.80%) pour c . Les volumes et les densités optimisées sont par conséquent en excellent accord avec l'expérience. En effet, la déviation maximale n'est que de 3.54% pour les volumes et de 3.42% pour les densités. Il est intéressant de constater que les paramètres de maille obtenue sont surestimés. En effet, ce résultat est attendu pour l'approche adoptée. Nos calculs montrent que K_2AgSb possède une densité supérieure à celle du K_2AgAs . Ces résultats qui concordent parfaitement avec l'expérience témoignent de la validité de l'approche adoptée, et donnent confiance aux prédictions des propriétés physiques qui seront présentés dans les sections qui suivent.

La structure des intermétalliques polaires K_2AgPn ($Pn=As, Sb$) et particulièrement caractérisé par des chaînes en zigzag le long de l'axe c (voir **Figures I.2** et **I.3** du **Chapitre I**). La chaîne se compose de deux liaisons Ag-Pn ayant l'atome Pn en commun, et séparées l'une de l'autre par un angle aigu θ . La longueur des deux liaisons Ag-Ag et Ag-Pn et l'angle θ qui caractérisent ces chaînes ainsi que les distances interatomiques obtenus dans cette étude avec les données expérimentales disponibles [8] sont donnés dans le **Tableau III.5**. Une fois de plus, un excellent accord entre nos résultats et leurs analogues expérimentaux peut être constaté.

Tableau III. 5: Distances interatomiques (\AA) et l'angle θ ($^\circ$) pour les composés K_2AgPn ($Pn = As, Sb$).

Liaison	Distance (\AA)		Angle Ag-Pn-Ag ($^\circ$)		
	Cal.	Exp.[8]	Cal.	Exp.[8]	
K_2AgAs	Ag-As	2.56094	2.538		
	Ag-Ag	3.06821	3.010	73.6	72.7
	AS-K	3.43368	3.420		
	Ag-K	3.66057	3.629		
K_2AgSb	Ag-Sb	2.72469	2.68683		
	Ag-Ag	3.16734	3.14037	71.1	71.5
	Sb-K	3.60235	3.56238		
	Ag-K	3.78714	3.76549		

III.4 Propriétés Élastiques

L'analyse du comportement élastique d'un matériau se ramène à la détermination des constantes élastiques correspondantes. Ces constantes fournissent des informations sur la nature des liaisons chimiques dans l'état solide. En effet, le tenseur des constantes élastiques (C_{ij}) est intimement lié à plusieurs propriétés physiques. Ainsi, l'anisotropie des liaisons interatomiques, la stabilité structurelle, les propriétés mécaniques, vibrationnels et thermodynamiques sont définies par la simple connaissance de ces constantes qui peuvent être déterminés de façon efficace à partir des calculs ab-initio.

Dans CASTEP, le tenseur d'élasticité est déterminé par la méthode stress-déformation. En imposant une série de déformations respectant la symétrie orthorhombique des systèmes étudiés, le stress qui résulte est calculé après relaxation des positions atomiques. Dans ce travail, les critères de convergence adoptée dans cette procédure sont les suivant :

- ❖ Tolérance par rapport à l'énergie : 1.0×10^{-6} eV/atome.
- ❖ Tolérance par rapport aux forces maximales : $0,002$ eV/ \AA .
- ❖ Tolérance par rapport au déplacement maximal : 1.0×10^{-4} \AA .

Pour un système orthorhombique, trois types de déformations - la première avec ε_{11} et ε_{23} qui diffèrent de zéro, la seconde avec ε_{22} et ε_{31} qui diffèrent de zéro et la troisième avec ε_{33} et ε_{12} qui diffèrent de zéro- sont suffisantes pour déduire les composantes du stress liée aux 9 constantes élastiques (c_{11} , c_{22} , c_{33} , c_{44} , c_{55} , c_{66} , c_{12} , c_{13} et c_{23}). Trois amplitudes négatives et trois amplitudes positives ont été appliquées pour chacune de ces

déformations. Les constants élastiques sont ensuite déterminés par un ajustement linéaire du courbe stress calculés en fonction des déformations appliquées. Pour rester dans le domaine d'élasticité linéaire des composées étudié, la distorsion maximale utilisée est de 0.4%.

III.4.1 Tenseur des Constantes élastiques C_{ij}

Le comportement élastique d'un monocristal de structure orthorhombique se décrit complètement par neuf constantes indépendantes. Les trois premières c_{11} , c_{22} et c_{33} représentent la résistance à la compression unidirectionnelle suivant les directions principales [100], [010] et [001], respective (i.e., suivant les axes principales a , b et c). Les six constantes qui restent c_{44} , c_{55} , c_{66} , c_{12} , c_{13} et c_{23} définissent la résistance aux contraintes de cisaillement. Les résultats de nos calculs dans l'approximation GGA-PBE pour les composés K_2AgPn ($Pn= As, Sb$) sont rapportés dans le **Tableau III. 6**. A notre connaissance actuelle, il n'existe aucun travail antérieur sur le comportement élastique de ces composées, par conséquent, aucune donnée dans la littérature n'est disponible pour être comparée à nos résultats.

Tableau III. 6: Les constantes élastiques C_{ij} calculées (en GPa) pour les composés polaires K_2AgPn ($Pn= As, Sb$).

	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{23}
K_2AgAs	43.01	30.19	26.66	19.10	6.22	3.28	5.61	2.24	7.81
K_2AgSb	36,44	35,52	29,09	17,29	6,23	4,11	7,29	5,72	11,64

On remarque à partir de ces résultats que les valeurs calculées pour C_{11} , C_{22} et C_{33} sont plus grandes que les valeurs calculées pour C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} et C_{23} signifiant ainsi, que les deux matériaux étudiés sont plus résistant à la compression uni-axiale qu'aux déformations de cisaillement. La valeur élevée de C_{11} témoigne de la rigidité de la liaison long de l'axe a (direction [100]). Tandis que la faible valeur de C_{33} montre que l'axe c résiste peu aux contraintes appliquées dans la direction [010].

III.4.2 Stabilité mécanique

Pour qu'un cristal soit mécaniquement stable, l'énergie de déformation doit être positive. Cela signifie que, pour un cristal orthorhombique, les constantes de rigidité élastique doivent répondre aux critères de stabilité définis ci-dessous [9] :

$$\begin{cases} C_{11} > 0; C_{11}C_{22} > C_{12}^2 \\ C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 > 0 \\ C_{44} > 0; C_{55} > 0; C_{66} > 0 \end{cases}$$

Une analyse minutieuse des valeurs obtenues pour les C_{ij} des composés polaires K_2AgPn ($Pn= As, Sb$) montre que tous les critères de stabilité susmentionnés sont vérifiés, par conséquent ces composés sont mécaniquement stables.

III.4.3 Modules d'élasticité macroscopiques

Les propriétés élastiques macroscopiques d'un poly-cristal sont décrites par le module de compression B et le modules de cisaillement G . À partir de ces modules on peut définir le module de Young E et le coefficient de poisson ν (voir **Chapitre II**).

Nos résultats concernant ces grandeurs élastiques et le rapport B/G des composés K_2AgPn ($Pn= As, Sb$) dans l'approximation Voigt-Hill-Reuss, sont présentés dans le **Tableau III.7**. Dans cette approche, les modules de Voigt (notées V en indice) et Reuss (notés R) sont les limites inférieur et supérieur de B et G , tandis que Hill donne la moyenne entre les deux limites.

Tableau III. 7: Modules d'élasticités calculées par GGA-PBE en GPa pour

K_2AgPn ($Pn=As, Sb$).

	B_R	B_v	B	G_R	G_v	G	B/G	E	ν
K_2AgAs	14.22	14.57	14.39	7.43	11.33	9.38	1.53	23.12	0.23
K_2AgSb	16,53	16,70	16,62	7,99	10,62	9,30	1.78	23,53	0,26

Les faibles valeurs des modules élastiques B et G témoignent de la faible rigidité des matériaux étudiés. Ces matériaux sont souples (faible valeur de E) et facilement compressibles sous l'effet d'une pression hydrostatique (faible valeur de B). De plus, la faible valeur de G indique que le paramètre qui limite la stabilité mécanique de ces systèmes est le module de cisaillement G . Les faibles valeurs du module de Young E pour les deux matériaux montrent aussi que la cohésion de ces matériaux est assurée par des liaisons de faible rigidité.

Selon Pugh [10], le rapport B/G peut être utilisé pour prédire le comportement fragile ($B/G < 1,75$) ou ductile ($B/G > 1,75$) d'un matériau cristallin. La valeur de B/G est

inférieure à 1.75 pour le K_2AgAs . Par conséquent ce système doit être classé comme matériau fragile. Par contre, la valeur de ce rapport est supérieure à 1.75 pour K_2AgSb . Ainsi, K_2AgSb doit être classé plutôt, comme matériau ductile, il est donc malléable et résiste bien aux chocs thermiques.

De nombreux phénomènes de déformation des matériaux élastiques dépendent du coefficient de Poisson. Le plus simple est qu'un matériau avec un coefficient de Poisson négatif grossira en section transversale lorsqu'il sera étiré et plus fin lorsqu'il sera comprimé. Lorsque la valeur du coefficient de Poisson approche 0,5, comme avec les matériaux analogues au caoutchouc, le matériau subit facilement des déformations de cisaillement, mais résiste aux déformations volumétriques et devient incompressible [10]. La valeur typique de ν est de 0,1 pour les matériaux covalents fragiles, elle est de 0,33 pour les matériaux métalliques ductiles et 0,25 pour les matériaux ioniques. Pour K_2AgAs , le coefficient de Poisson est inférieur à 0,25 ; nous pouvons donc classer ce matériau comme fragile, alors que pour K_2AgSb , il est supérieur à 0,25, ce qui suggère que ce composé devrait être classé comme ductile. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats de l'analyse du rapport B/G . En plus, dans les deux matériaux, le coefficient de Poisson est proche à 0,25, ce qui indique qu'un caractère ionique important doit être considéré dans les liaisons interatomiques qui assurent la cohésion de ces matériaux.

III.4.4 Anisotropie du comportement élastique

Le comportement de déformation de nombreux matériaux dépend de l'orientation, c'est-à-dire, la réponse en contrainte-déformation d'un échantillon prélevé à partir du matériau dans une direction sera différente si l'échantillon a été pris dans une direction différente.

Pour étudier l'anisotropie du comportement élastique des deux intermétalliques polaires K_2AgAs et K_2AgSb , nous avons calculé l'indice d'anisotropie universel A'' , le pourcentage d'anisotropie élastique en compression A_B et en cisaillement A_G , et les coefficients d'anisotropies en cisaillement A_1 , A_2 et A_3 (voir **chapitre II**). Le calcul de ces paramètres permet de quantifier le degré de l'anisotropie élastique dans ces matériaux. Les valeurs obtenues sont données dans le **Tableau III.8**

Tableau III. 8: Les indices de l'anisotropie élastique calculées pour K_2AgPn ($Pn=As, Sb$).

	A''	A_B (%)	A_G (%)	A_I	A_2	A_3
K_2AgAs	2.655	1.23	20.83	1.172	0.604	0.212
K_2AgSb	1.654	0.52	14.12	1.279	0.602	0.287

➤ Pour A'' , une valeur nulle indique un comportement isotrope parfait des propriétés élastiques du matériau, tandis qu'une valeur plus élevée indique un certain degré d'anisotropie élastique. Dans cette étude, l'indice d'anisotropie universel calculé pour les deux composés $A''(K_2AgAs) = 2.655$ et $A''(K_2AgSb) = 1.654$ indique que le comportement élastique de ces deux matériaux est fortement anisotrope. De plus, le système K_2AgAs présente un degré d'anisotropie élastique plus important.

➤ Nous avons aussi calculé le pourcentage d'anisotropie en compressibilité et en cisaillement. Les résultats obtenus montrent que l'anisotropie en cisaillement est dominante.

➤ Une analyse plus approfondie des coefficients d'anisotropie en cisaillement dans les plans principaux (100), (010) et (001) montre que l'anisotropie en cisaillement dans les plans (100) est plus prononcée, ce qui implique que parmi ces plans principaux, la famille des plans (100) est la plus aisée au clivage.

Les études mentionnées précédemment sont insuffisantes pour décrire complètement l'anisotropie du comportement élastique d'un cristal. Une autre manière utile et plus commode pour quantifier l'anisotropie élastique consiste à étudier la dépendance directionnelle des différents modules d'élasticité. On représente une surface 3D, sur laquelle le module du vecteur position d'un point représente la valeur du module d'élasticité prélevée sur sa direction. Dans cette approche illustrative, une surface parfaitement sphérique indique un comportement isotrope pour la grandeur concernée, tandis que toute déviation de la forme sphérique idéale indique un certain degré d'anisotropie. Les **figures III.3** et **III.4** montrent le comportement du module de Young E et du module de compressibilité B en fonction de la direction de la sollicitation du matériau.

A partir de la **Figure III.3**, on peut dire que le module de compressibilité est anisotrope pour les deux matériaux. Cependant, l'anisotropie en compression est relativement faible pour les deux matériaux, elle est d'avantage plus faible pour K_2AgAs . Les projections de du module de compressibilité dans différents plans tracées dans le côté droit de la **Figure. III.3**,

montrent que l'axe a est le plus incompressible pour K_2AgAs , Pendant que l'axe b est le plus incompressible pour K_2AgSb . Dans les deux cas, l'axe c est le plus souple.

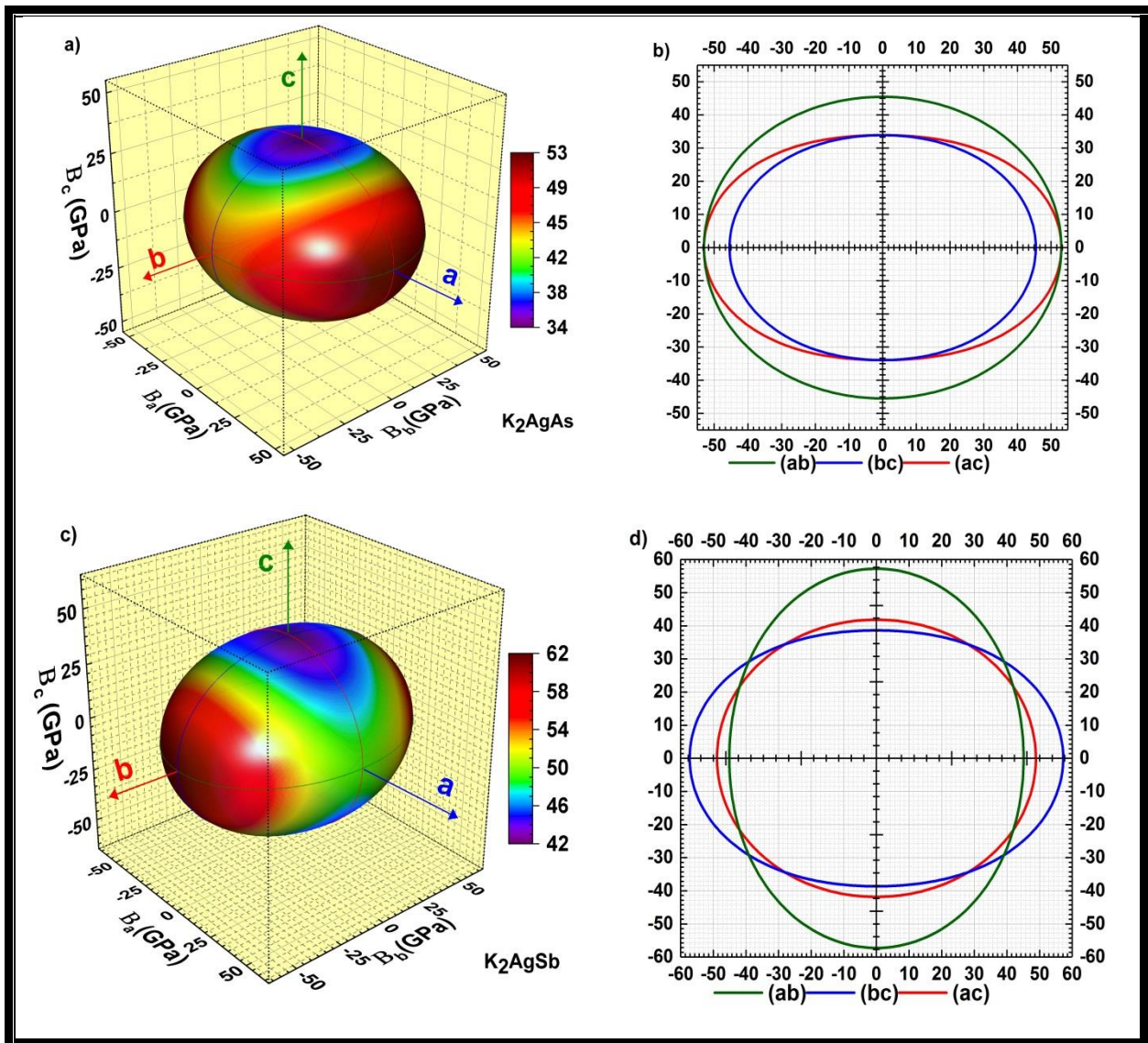


Figure III. 3: Représentation 3D de la dépendance du module de compressibilité (partie gauche) et les intersections de la surface avec les plans (ab) , (bc) , (ac) (partie droite) pour les composés K_2AgAs et K_2AgSb .

Alors que la **figure III.4** montre que les deux surfaces obtenues, dévient considérablement de la forme sphérique idéale confirmant ainsi le caractère anisotrope du module de Young. Afin de décrire mieux les caractéristiques de l'anisotropes du module de Young, l'intersection de la surface 3D avec les différents plans est tracées au côté droit de la **figure. III.4**.

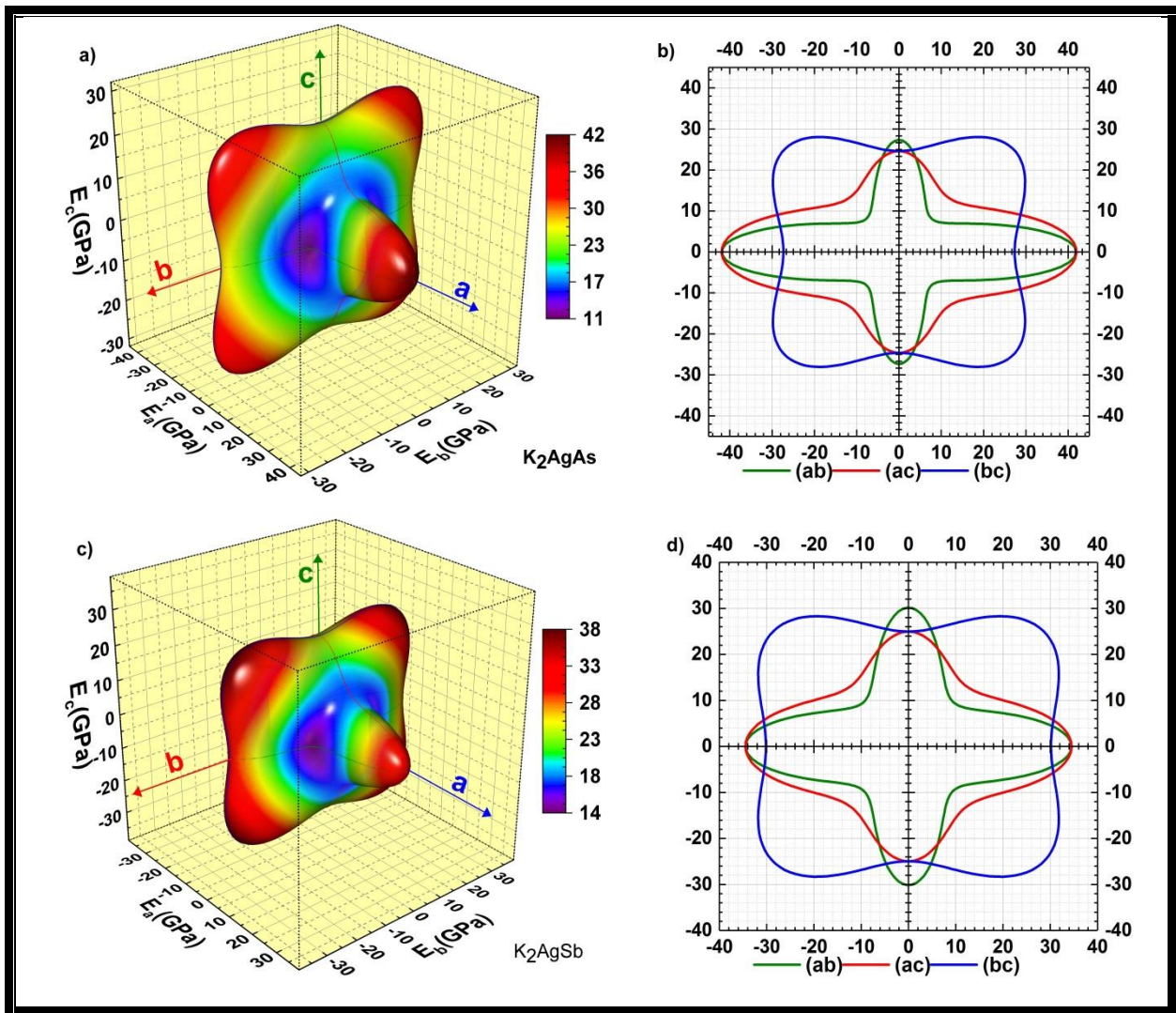


Figure III.4: Représentation 3D de la dépendance du module de Young (partie gauche) et les intersections de la surface avec les plans (ab), (ac), (bc) (partie droite) pour les composés K_2AgAs et K_2AgSb .

On remarque que la valeur maximale du module de Young pour les deux matériaux, aurait lieu quand la contrainte est appliquée suivant la direction [100] ($//a$) ou dans le plan (bc) parallèlement à ces bissectrices. Tandis que la valeur minimale est réalisée dans le plan (ab), lorsque la contrainte est appliquée suivant les bissectrices de ce plan. On peut voir Également que les matériaux étudiés sont fortement anisotrope, ils affichent tous les deux une forte anisotropie dans le plan (ab). Ce résultat confirme nos conclusions précédentes fondées sur l'analyse de l'indice d'anisotropie universel.

III.4.5 La température de Debye

La température de Debye Θ_D est un paramètre physique approprié pour décrire certains phénomènes de la physique de l'état solide. La valeur de Θ_D peut évoluer fortement d'un matériau à l'autre, principalement en fonction du type de liaison. Plus la liaison chimique est rigide, plus la vitesse acoustique est grande et plus Θ_D sera élevée. Aux basses températures, Θ_D peut être prédite par la simple connaissance des propriétés élastiques du matériau considéré. Nous avons ici calculé la température de Debye des composés K_2AgAs et K_2AgSb en utilisant la vitesse moyenne du son v_m et les vitesses de propagation longitudinale v_l et transverse v_t des ondes acoustiques isotropes (voir **chapitre II**). Les résultats de nos calculs sont présentés dans le **Tableau III.9**.

Tableau III. 9: Température de Debye, vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne pour K_2AgPn ($Pn=As, Sb$).

	v_l	v_t	v_m	Θ_D
K_2AgAs	2762	1631	1807	171
K_2AgSb	2826	1600	1779	161

Nos résultats révèlent des faibles valeurs de Θ_D pour les deux systèmes étudiés. Du fait que Θ_D est intimement liée aux propriétés thermodynamiques du solide, ce résultat suggère de faibles conductivités thermiques et de faibles capacités calorifiques. De plus, il apparaît clair que la valeur de Θ_D diminue en allant de K_2AgAs à K_2AgSb . Du fait que la température de Debye est intimement liée à la rigidité et à la densité du matériau à travers les vitesses de propagation des ondes acoustiques, ce comportement est principalement causé par une augmentation de la densité ce qui réduit inévitablement la vitesse de propagation des ondes acoustiques et provoque la tendance observée.

III.5 Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent de préciser son caractère (isolant, conducteur ou semi-conducteur) et de connaître la nature des liaisons entre les atomes qui le constituent, et par la suite les différents phénomènes qui entrent en jeu pour la définition de ces propriétés physiques. Ces propriétés comprennent la structure des bandes électroniques, la densité d'états électroniques totales

(TDOS) et partielles (PDOS), ainsi que la distribution des charges électroniques de valence. Dans ce travail, l'étude des propriétés électroniques a été réalisée en utilisant l'approximation GGA-PBE avec une grille d'échantillonnage plus dense de points k (15x15x15) ce qui correspond à 512 points pour une valeur de séparation maximale de 0.011 Å suivant les axes.

III.5.1 Structure des bandes d'énergie

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions entre les points de hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. La **figure III.5** illustre la zone de Brillouin de la maille élémentaire des intermétalliques polaires K_2AgPn (Pn=As, Sb) avec les principaux points de haute symétrie correspondants : Γ (0, 0,0), Z (0, 0,1/2), T (-1/2,1/2,1/2), Y (-1/2,1/2,0), S (0,1/2,0) et R (0,1/2,1/2).

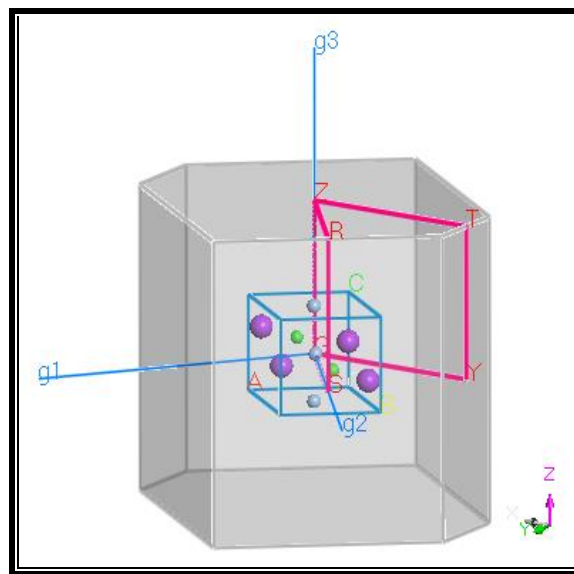


Figure III. 5 : Première zone de Brillouin pour le réseau orthorhombique (C2221) et les points-k de haute symétrie. (g_1 , g_2 et g_3 sont les vecteurs du réseau réciproque).

Les structures des bandes d'énergie des matériaux étudiés ont été calculées suivant les directions de hautes symétries dans la première zone de Brillouin associée à leurs structures orthorhombiques. Les résultats sont représentés dans la **Figure III.6**.

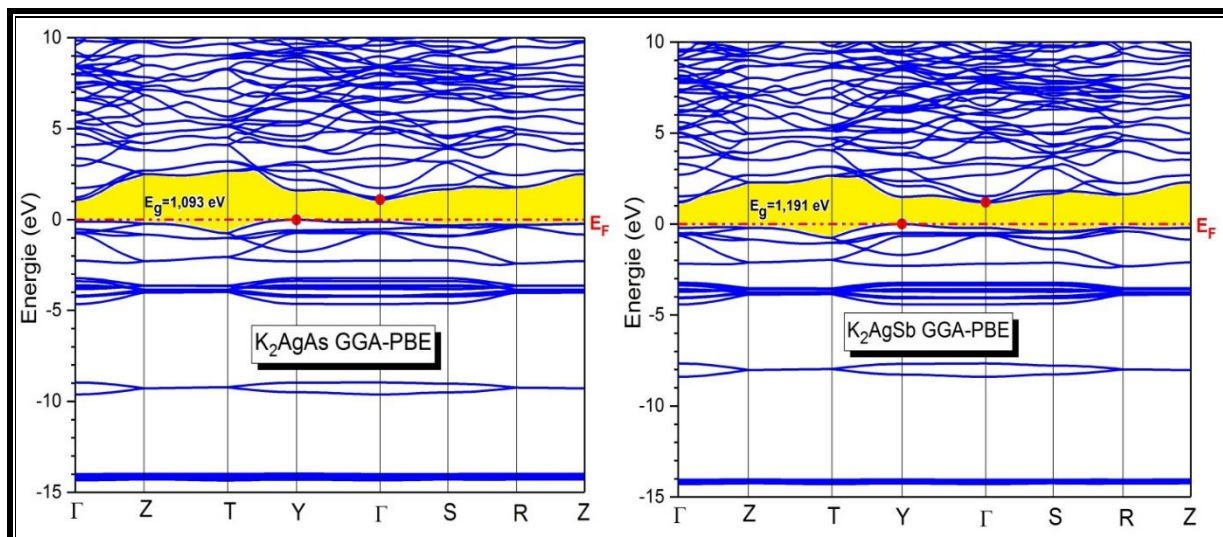


Figure III. 6: Structure des bandes d'énergie du K_2AgAs et K_2AgSb calculée par GGA-PBE.

Sur la **Figure III.6**, on constate qu'il y'a une grande ressemblance entre la structure électronique de ces matériaux. Le niveau de Fermi, est représenté par la ligne horizontale de couleur rouge et pris comme référence des énergies. Il est situé directement au-dessus du maximum de la bande de valence. Les bandes sont largement dispersées autour du niveau de Fermi E_F . Les bandes de valence et les bandes de conduction sont séparées par une bande interdite serrée (la bande de valence en dessous du niveau de Fermi E_F et la bande de conduction au-dessus de E_F). Par conséquent, K_2AgAs et K_2AgSb sont des semi-conducteurs à faible gaps. De plus comme on peut clairement le constater, le maximum de bandes de valence se situe au point Y tandis que le minimum de bandes de conduction se trouve au point Γ , ce qui nous donne un gap indirect ($Y-\Gamma$) de 1.093 eV pour le K_2AgAs et de 1.191eV pour le K_2AgSb . Au voisinage du niveau de Fermi, le spectre de la bande de conduction est plus dispersifs qu'en dessous (bande de valence), ceci implique une meilleure mobilité des électrons de conduction comparée à celle des trous et suggère un dopage de n en pour une éventuel application en optoélectronique. Une recherche bibliographique pertinente nous permet de conclure qu'aucun travail expérimental ou théorique n'a été réalisé jusqu'à présent pour le comparer avec nos résultats.

Pour une description précisée des spectres de la structure de bandes de ces matériaux on complète cette étude par une analyse des diagrammes des densités d'états électroniques correspondantes.

III.5.2 Densité d'états électroniques

Dans le but d'identifier avec précision les états formant chaque bande. Nous avons calculé les densités d'états électroniques totales (TDOS: total density of state) et les densités d'états partiels résolus en orbitales et en atomes (PDOS : partiel density of state). L'analyse des courbes des densités d'états partielles d'un matériau permet de connaître les états électroniques contribuant aux différents pics (sous-bandes) de la densité d'états totale du ce matériau.

Les densités d'états partielles PDOS et totales TDOS pour K_2AgAs et K_2AgSb projetées, entre -15 et 10 eV sont représentés sur la **figure III.7** (le niveau de Fermi est pris comme référence des énergies).

À partir de cette figure, il ressort clairement l'existence de cinq structures distinctes séparées par des gaps pour les deux systèmes étudiés. La bande de valence est formée par l'assemblage de quatre structures séparées (V_1, V_2, V_3 et V_4) – situées respectivement pour K_2AgSb (K_2AgAs) entre -14.5 et -13.8 eV (-14.5 et -13.9 eV), -9.8 et -8.9 eV (-8.4 et -7.6 eV); -4.9 et -3 eV (-4.5 et -3 eV), -2.6 et 0 eV (-2.4 et 0 eV), tandis que la bande de conduction est constituée d'une seule et unique partie notée (C). Ces structures résultent de l'hybridation des orbitales atomiques dans les deux systèmes.

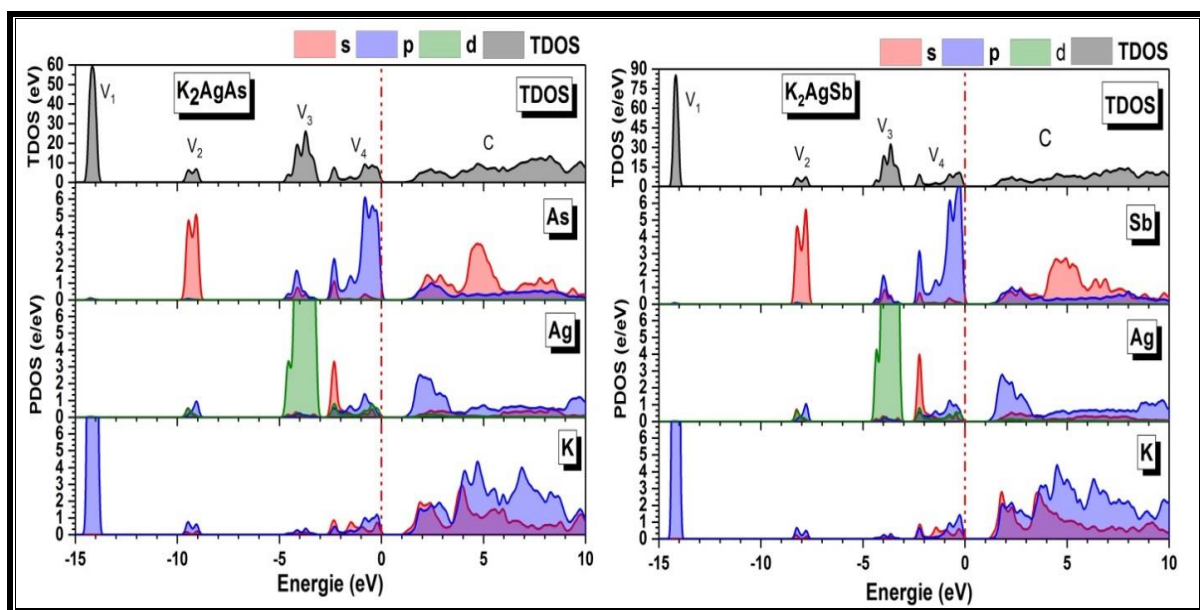


Figure III.7: La densité d'états électroniques totale et partielle du K_2AgAs et K_2AgSb .

On peut maintenant déduire de la **figure III.7** que la partie inférieure de la bande de valence V_1 est principalement formée des états $K-3p$. La deuxième structure V_2 , est dominée par les états $As-4s$ ($Sb-5s$) avec une très faible contribution des $K-3p$ et $Ag-4p$. La troisième structure V_3 , est dominée par les états localisés $Ag-4d$ avec une faible hybridation des états $As-4p$ ($Sb-5p$). La partie supérieure de la bande de valence V_4 , située juste en dessous du niveau de Fermi est principalement formée par une mixture des états $Ag-4s$, $Ag-4p$, $As-4p$ ($Sb-5p$). On distingue ici que le pic $Ag-4s$ centré aux alentours de 2.5 eV est fortement hybridé avec le pic $As-5p$ ($Sb-5p$), cela suggère un certain degré de covalence dans l'interaction $Ag-As$ ($Ag-Sb$). La bande de conduction est essentiellement dominée par une mixture des états p et s du potassium K avec une contribution plus importante des états s de l'arsenic As (d'antimoine Sb) et des états p de l'argent Ag . On constate aussi qu'une portion importante des états s et p du potassium K devient inoccupées (elles appartiennent à la bande de conduction), cela suggère que l'atome de potassium a tendance à céder ces électrons de valence et à établir des liaisons ioniques avec ces voisins donc avec l'unité poly-anionique voisine.

III.5.3. Analyse des populations de Mulliken

Afin de comprendre le comportement des liaisons interatomiques et l'arrangement des électrons dans les composés K_2AgPn ($Pn=As, Sb$), nous avons calculé la charge transférée entre les cations et les anions de chacun de ces deux composés en se basant sur l'analyse des populations de Mulliken. Les charges transférées entre les constituants de ces deux composés, sont rassemblées dans le **Tableau III.10**

Tableau III. 10: les charges transférées pour K_2AgAs et K_2AgSb , issues de l'analyse de population de Mulliken.

Atom	K_2AgAs	K_2AgSb
K	+0.52	+ 0.51
Ag	-0.68	-0.69
Pn	-0.35	-0.32

Ce tableau montre que les charges se transfèrent du potassium K vers les atomes pnictogènes Pn (As/Sb) et les atomes d'argent Ag . Nos calculs indiquent que dans le composé K_2AgAs (K_2AgSb), les cations du potassium K transfèrent 1.04e soit $2 \times 0.52e$ ($1.02e$ soit $2 \times 0.51e$) de leurs charges vers les constituants de l'unité poly-anionique voisine formée par l'argent Ag qui reçoit 0.68e (0.69 e) de la charge totale transférée et par l'arsenic As (antimoine Sb) qui reçoit 0.35e (0.32 e). Cela suggère les états d'oxydations fictifs suivantes :

$(K^{+0.52})_2Ag^{-0.68}As^{-0.35}$ et $(K^{+0.51})_2Ag^{-0.69}Sb^{-0.32}$ émanant de l'extrême $(K^{+1})_2Ag^{-1}Pn^{-1}$. Ainsi, lors d'un transfert totale de charges entre ces atomes dans une interaction purement ionique, l'état d'oxydation du potassium K est +1, celle de l'argent Ag est -1 et celle d'arsenic As (de l'antimoine Sb) est -1. Les états d'oxydations fictifs, suggèrent que les interactions entre les constituants des deux composés étudiés n'est pas purement ionique. En effet, selon la classification de la **figure III.8** et les résultats de l'analyse des populations électroniques (**Tableau III.11**), la liaison $Ag-As$ ($Ag-Sb$) dans les chaines en zigzag le long de l'axe c est de nature ionique (faible), très probablement à cause du faible contraste en électronégativité entre ces éléments. Toutefois, la liaison $Ag-Ag$ dans la chaîne en zigzag est covalente faible du fait de la distance importante qui sépare les atomes Ag le long de l'axe c . Les faibles populations de la liaison $K-Ag$ confirment sa nature ionique forte, en accord avec l'idée reçue qui stipule que le potassium tend à céder ces électrons de valence pour établir des liaisons covalentes avec ces voisins. D'autre part, l'interaction entre les atomes K et Ag est anti-liante par évidence des populations négatives calculées.

Tableau III. 11: Population de Mulliken des liaisons atomique dans les matériaux polaires K_2AgPn ($Pn=As, Sb$).

Composé	Liaison	Distance (Å)		$\Delta d/d_{exp}$ (%)	M. P.
		Cal.	Exp. [8]		
K_2AgAs	$Ag-As$	2.56094	2.538	+0.90	+0.47
	$Ag-Ag$	3.06821	3.010	+1.93	+0.58
	$As-K$	3.43368	3.420	+0.40	-2.83
	$Ag-K$	3.66057	3.629	+0.87	-0.15
K_2AgSb	$Ag-Sb$	2.72469	2.68683	+1.41	+0.26
	$Ag-Ag$	3.16734	3.14037	+0.86	+0.55
	$Sb-K$	3.60235	3.56238	+1.12	-1.66
	$Ag-K$	3.78714	3.76549	+0.57	+0.03

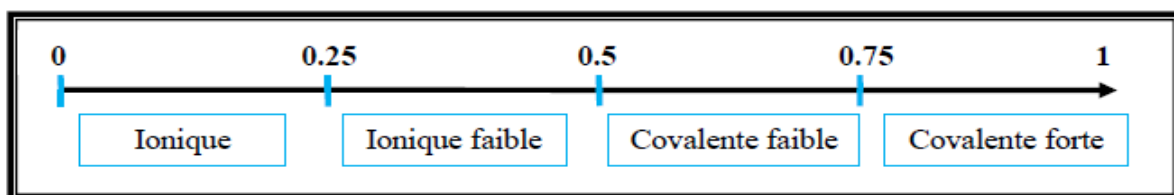


Figure III.8: Classification de la nature des liaisons selon l'analyse des populations de Mulliken.

III.6 Propriétés optiques

Lorsqu'une onde électromagnétique de puissance suffisante éclaire sur un matériau, elle induit des transitions électroniques entre les états occupés (au-dessous de E_F) et les états

inoccupées (au-dessus E_F). Il est clair que l'étude de ces transitions devait fournir une certaine compréhension des propriétés électroniques.

Les spectres de la réflectivité $R(\omega)$, du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, de l'indice de réfraction $n(\omega)$, du coefficient d'extinction $k(\omega)$, de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique décrivant la réponse optique des composés K_2AgAs et K_2AgSb ont été calculées dans une large gamme spectrale [0 eV ; 15 eV] et pour les trois directions polarisations suivant [100], [010] et [001] de l'onde incidente (voir **Figure III.9**). Signalons ici, que ces calculs ont été effectués dans l'approximation GGA-PBE moyennant une grille d'échantillonnage plus dense des points K (15x15x15), ce qui correspond à 512 points pour une valeur de séparation maximale de 0.011 Å.

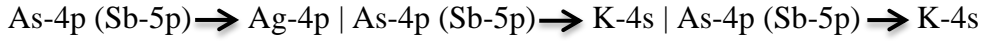
Comme on peut le voir sur la **Figure III.9**, la dispersion des paramètres optiques suivant les directions [010] et [100] est identique. Toutefois, les positions énergétiques des différents pics, ainsi que leurs intensités pour une polarisation dans la direction [001] diffèrent considérablement de celles des deux autres directions. On peut donc conclure que les propriétés optiques de ces matériaux sont fortement anisotropes. Cette anisotropie optique, disparaît aux hautes énergies (dans l'extrême UV).

III.6.1 La fonction diélectrique

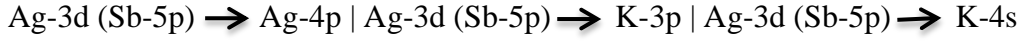
La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ qui décrit la réponse optique d'un matériau est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de conduction et les bandes de valence. Elle met en contribution une partie réelle et une autre imaginaire.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique est liée à l'absorption dans la matière. Il est donc possible de donner des explications aux pics observés dans $\varepsilon_2(\omega)$ à partir des spectres DOS calculés.

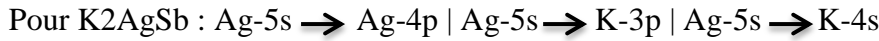
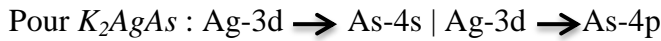
Selon les **figures III.9.b** et **h**, trois pics, dont les deux premiers ne sont pas bien résolus - du fait de l'élargissement spectral artificiel introduit lors de l'analyse des résultats (0.02 eV)- sont clairement visible sur le spectre de dispersion de $\varepsilon_2(\omega)$. Les deux premiers pics les plus intenses notés A et B sont centrés respectivement aux alentours de 2.39eV (2.32 eV) et 2.76eV (2.52 eV) pour K_2AgAs (K_2AgSb), . Ils sont probablement dues aux transitions électroniques suivantes :



Le pic d'intensité inférieur noté C centré à 4.24 (4 eV) et due aux transitions entre les états occupés de la structure V_4 de la bande de valence juste au-dessous du niveau de Fermi aux états inoccupés de la bande de conduction en dessus du niveau de Fermi. Cela correspond probablement aux transitions suivantes que l'on observe pour les deux matériaux :



mais aussi aux transitions suivantes que l'on observe uniquement dans l'un des deux cas sans l'autre :



Selon les **figures III.9.a** et **g**, la constantes diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ est 1.74 eV (1.73 eV) pour $K_2\text{AgAs}$ ($K_2\text{AgSb}$). Selon le modèle de Penn [11] (**équation III.1**), la résonance des oscillations du plasma devrait avoir lieux aux alentours de $\omega_p = 1.43 \times 10^{15} \text{ Hz}$ ($\omega_p = 1.41 \times 10^{15} \text{ Hz}$) :

$$\epsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar \omega_p}{E_g} \right)^2 \quad (\text{III.1})$$

III.6.2 Le coefficient d'absorption

L'absorption de la lumière par un milieu optique est quantifiée par son coefficient d'absorption α . Le spectre d'absorption pour $K_2\text{AgAs}$ ($K_2\text{AgSb}$) est représenté dans la **figure III.9.i (f)**. Le seuil d'absorption est à environ 1.04 eV (0.84) eV. Au-delà de cette limite, l'absorption des deux matériaux augmente rapidement jusqu'à atteindre un maximum dans la limite du bleu dans le spectre visible. L'absorption de ces matériaux est caractérisée par une large bande d'absorption qui s'étale de la limite du spectre visible à l'extrême UV. Cela indique clairement que ces matériaux sont actifs dans cette gamme spectrale.

III.6.3 Spectres de la réflectivité

On peut définir un autre paramètre très important qui est celui du coefficient de réflexion $R(\omega)$, qui caractérise la partie d'énergie réfléchi à l'interface du solide. Les spectres de la réflectivité de nos composés $K_2\text{AgPn}$ (Pn =As, Sb) sont représentés dans les **figures III. 9. e et k**.

La réflectivité des deux matériaux est faible aux basses fréquences (dans l'IR). Associer à une faible absorption, on peut déduire que les deux composés sont transparents dans l'infrarouge. Toutefois, ils affichent une réflectivité maximale et modérée dans le visible. Cette réflectivité diminue progressivement et s'annule dans l'extrême UV.

III.6.4 L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction

L'interaction de la lumière avec le milieu est exprimée par l'indice de réfraction complexe. Cette quantité peut être obtenue facilement car on connaît les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique (voir **Chapitre II**).

Les **figures III.9. b et c** et les **figures III.9 i et g** présentent respectivement les variations de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des photons incidents. Pour le K_2AgAs (K_2AgSb), la limite statique de l'indice de réfraction $n(\omega \rightarrow 0)$ est de 3.03 (2.72) si $\vec{E} // [100]$ ou $\vec{E} // [010]$ et 3.06 (2.82) si $\vec{E} // [001]$. Il augmente légèrement dans l'infrarouge et il atteint un maximum dans la limite rouge du spectre visible ($n \approx 4$ si $\vec{E} // [001]$). Au-delà de sa valeur maximale, $n(\omega)$ diminue progressivement et devient constant aux alentours de $n \approx 1$ pour le rayonnement ultraviolet.

La biréfringence est la propriété physique d'un matériau dans lequel la lumière se propage de façon anisotrope. Un effet spectaculaire de la biréfringence est la double réfraction par laquelle un rayon lumineux pénétrant dans le cristal est divisé en deux. Dans un milieu biréfringent, l'indice de réfraction n'est pas unique, il dépend de la direction de polarisation de l'onde lumineuse. Telle est le cas de K_2AgAs et K_2AgSb . En effet, ces matériaux de symétrie orthorhombique possèdent normalement deux axes optiques -un axe optique est la direction de propagation pour laquelle la vitesse de propagation ne dépend pas de la direction de polarisation- et trois indices de réfraction. On parle alors de matériaux biaxes qui possèdent trois indices de réfraction. On constate dans le cas présent, que deux de ces indices sont égaux. Les deux matériaux se comportent ainsi comme ayant un seul axe optique.

Les courbes de dispersion du coefficient d'extinction $k(\omega)$ des deux composés sont illustrées sur les **figure III.9.d et j**. $k(\omega)$ présente plusieurs pics dont le plus intense est situé dans la limite supérieure du spectre visible et correspond à une polarisation dans la direction [001].

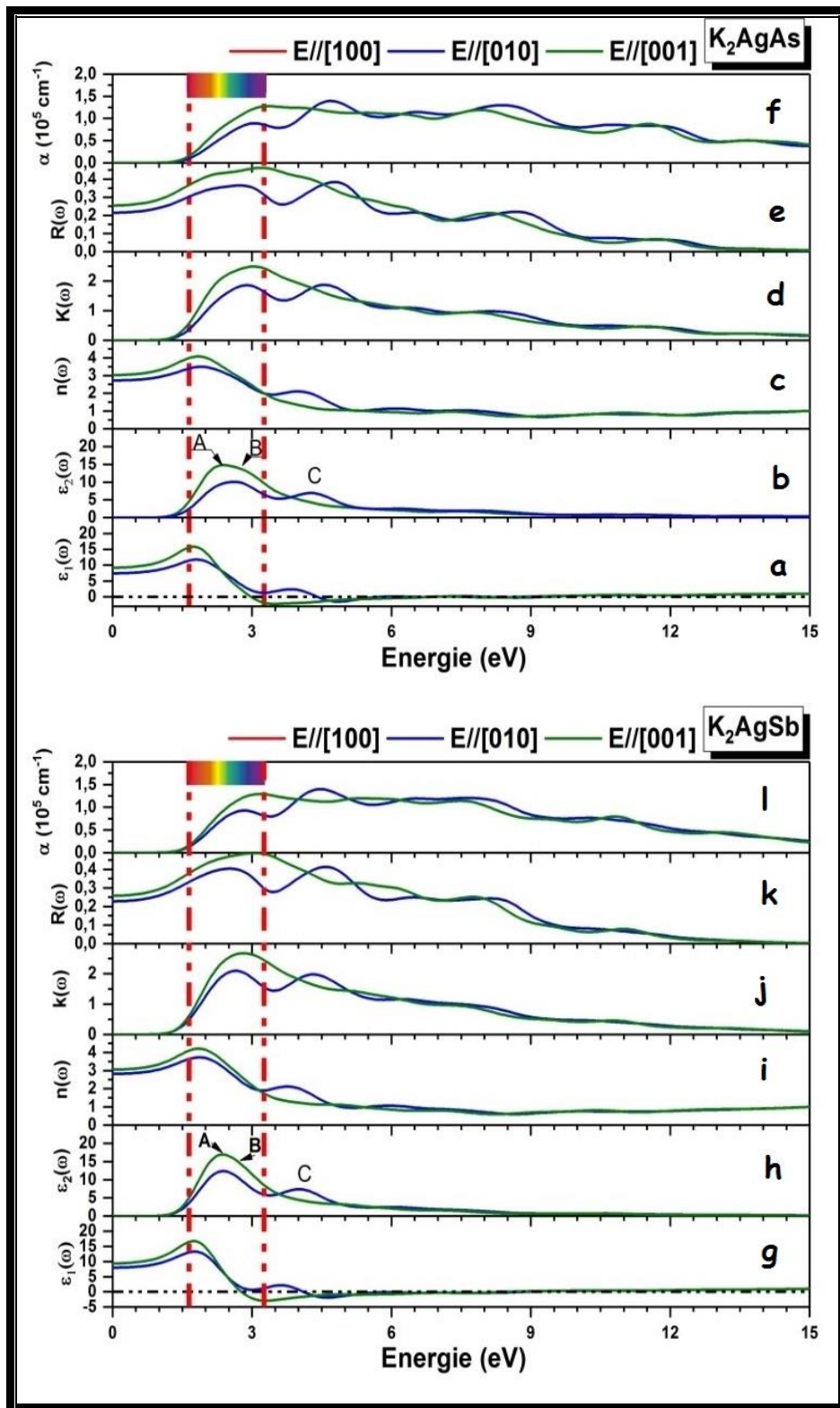


Figure III.9: les paramètres optiques des intermétalliques polaires K_2AgPn ($Pn=As$ et Sb)

Références bibliographique

- [1] Segall, M., et al., *First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002. **14**(11): p. 2717.
- [2] Vanderbilt, D., *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. Physical Review B, 1990. **41**(11): p. 7892-7895.
- [3] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 1996, 77 (18), 3865.
- [4] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).
- [5] R. Feynman, Phys. Rev. 1939, 56, 340.
- [6] H. Hellmann. Franz Deuticke, Leipzig, 1937.
- [7] N. Inoue, T. Okamatsu, A. Ando, H. Takagi, T. Hashimoto, C. Moriyoshi and Y. Kuroiwa, Japanese Journal of Applied Physics. 2009, 48, 09KF03-1-09HF03-4.
- [8] G. Savelsberg, H.S., Zeitschrift für Naturforschung B, 1977: p. 745.
- [9] F. Mouhat, F.-X. Coudert, Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems, Physical Review B 90 (2014) 224104.
- [10] S.F. Pugh, XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 45 (1954) 823-843.
- [11] D. R. Penn, Phy. Rev. 1962, 128 (5), 2093.

Conclusion générale

Conclusion générale

Par un calcul théorique effectué dans le cadre de la DFT en utilisant la méthode des ondes planes et pseudo potentielles implémentés dans le code CASTEP, nous avons présenté une étude ab-initio des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des intermétalliques polaires $K_2 AgPn$ ($Pn=As, Sb$) de structure orthorhombique. Le potentiel d'échange-corrélation est traité dans l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE. Notre démarche a été guidée par un objectif important, qui est la détermination des différentes propriétés physiques de ces deux composés inexplorés à ce jour en tenant compte de trois aspects majeurs : la stabilité de ces matériaux à l'état fondamentale, leurs propriétés mécaniques, et leurs structures électroniques.

L'approche choisie reproduit fidèlement la géométrie d'équilibres de ces matériaux. Cela témoigne de la validité de la méthodologie et des approximations adoptées. Le tenseur des constantes élastiques satisfait les conditions de stabilité mécaniques de Born, et par conséquent la structure orthorhombique de nos composés étudiés est mécaniquement stable. Les faibles valeurs des modules de compression B et du cisaillement G indiquent que les matériaux considérés sont souples et facilement compressibles. Les calculs des rapports B/G montrent que K_2AgAs est un matériau fragile tandis que le K_2AgSb est ductile. La dépendance directionnelle des modules de Young E et de la compressibilité linéaire et les indices d'anisotropie calculés indiquent une réponse élastique anisotrope. Les faibles températures de Debye calculées suggèrent que les deux matériaux ont de faibles conductivités thermiques et des faibles capacités calorifiques.

Les structures des bandes d'énergies calculées montrent que ces intermétalliques polaires sont des semi-conducteurs à faibles gaps avec un gap indirect pour les deux matériaux. L'analyse des populations de Mulliken, montre bien la nature ionique faible de la liaison Ag-Pn dans les chaînes en zigzag le long de l'axe c et le caractère ionique de la liaison K-Ag.

Plusieurs paramètres optiques ont été calculés pour une large gamme spectrale qui s'étale de 0 à 15 eV. Nos résultats montrent que ces deux composés sont actifs dans l'UV avec une large bande d'absorption optique et sont transparents dans l'infrarouge.

En raison de l'absence d'études antérieures (expérimentales ou théoriques) sur les différentes propriétés physiques de ces matériaux, nos résultats donc peuvent être considérés comme un guide pour les prochaines études.

A la fin, nous espérons que notre travail permettra d'ouvrir de nouvelles perspectives dans l'étude de ces matériaux.

ملخص

في هذا البحث قدمنا دراسة نظرية للخصائص البنيوية، الالكترونية، المرنة و الضوئية للمركبات القطبية K_2AgAs و K_2AgSb باستعمال تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE) لطاقة التبادل و الارتباط لنظرية دالية الكثافة (DFT) اضافة الى نظرية اشباه الكمونات (PP) والامواج المستوية (PW) المدرجة في برنامج CASTEP. نتائج الخصائص البنيوية التي تم الحصول عليها متوافقة بشكل جيد مع المعطيات التجريبية المعلومة لهذه المركبات. تبين هذه الدراسة ان كلا المركبين مرنيين وسهلي الانضغاط. الخصائص الالكترونية اظهرت ان هذه المواد عبارة عن اشباه موصلات ذات فجوات طاقة ضيقة و غير مباشرة. كما تجدر الإشارة الى انهما يملكان درجة عالية من عدم تماثلية المناحي. تحليل ميلكان وتوزيع الكثافة الشحنة بينت ان الرابطة Ag-Pn ايونية ضعيفة في حين تكون الرابطة بين K-Ag ايونية قوية. قمنا كذلك بدراسة عدد من الخصائص الضوئية على حدي طيفي عريض. بينت النتائج ان هذه المركبات نشطة ضوئيا في مجال الاشعة فوق بنفسجية وشفافة في مجال الاشعة فوق حمراء، يوافقها انخفاض في الامتصاصية.

كلمات مفتاحية: نظرية دالية الكثافة, أشباه الكمونات, الأمواج المستوية, تقريب التدرج المعمم, الخصائص البنيوية, الخصائص المرنة, أشباه الموصلات, المركبات القطبية

Résumé

Dans ce projet, nous avons présenté une étude théorique des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés polaires K_2AgAs et K_2AgSb en utilisant la fonctionnelle GGA-PBE pour l'énergie d'échange et de corrélation de la théorie de la DFT, de la théorie des pseudo potentiels (PP) et des ondes planes (PW), implémentées dans le programme CASTEP. Les résultats des caractéristiques structurales obtenues sont bien corrélés avec les données expérimentales connues pour ces composés. Cette étude montre que les deux composés sont flexibles et faciles à compresser. Les propriétés électroniques ont montré que ces matériaux sont des semi-conducteurs avec des écarts énergétiques indirects et étroits. Il convient également de noter qu'ils présentent un degré d'asymétrie élevée. L'analyse de Mulliken et la distribution de la densité de charges ont montré que la liaison ionique Ag-Pn était faible, tandis que la liaison entre K-Ag et ionique était forte. Nous avons également étudié un certain nombre de propriétés optiques sur un large spectre. Les résultats ont montré que ces composés sont actifs dans le domaine des rayonnements ultraviolets et transparents dans le domaine des rayonnements infrarouges et s'accordent avec une diminution de l'absorption.

Mots clés: Théorie fonctionnelle de la densité, pseudo potentiels, ondes planes, approximation du gradient généralisé, propriétés structurales, propriétés élastiques, semi-conducteurs, intermétalliques polaires.

Abstract

In this project, we presented a theoretical study of the structural, electronic, elastic and optical properties of polar compounds K_2AgAs and K_2AgSb using GGA-PBE for the exchange and correlation energy of the theory of the DFT in addition to the theory of the ultrasoft pseudo potentials (PP) and the planes waves (PW), implemented in the CASTEP program. The results of the structural characteristics obtained are well correlated with the known experimental data for these compounds. This study shows that both compounds are flexible and easy to compress. The electronic properties have shown that these materials are semiconductors with indirect and narrow energy gaps. It should also be noted that they have a high degree of asymmetry. Millikan's analysis and lipid density distribution showed that the Ag-Pn ionic association was weak, whereas the association between K-Ag and ionic was strong. We have also studied a number of optical properties over a broad spectrum. The results showed that these compounds are active in the field of ultraviolet and transparent radiation in the field of infrared radiation and agree with a decrease in absorption.

Keywords: Density functional theory, pseudo potentials, planes waves, generalized gradient approximation, structural properties, elastic properties, semiconductors, polar intermetallic compounds.