

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
جامعة عمار ثليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
قسم علوم المادة
DEPARTEMENT DE SCIENCES DE LA MATIERE



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Filière : Sciences de la matière

Option : Physique des matériaux

Présenté par :

M^{elle} HEROUALA THORAYA

THEME

Etude ab-initio des propriétés physiques des composés ternaires en phase Zintl A_2CuP (A:Na,K)

Soutenu publiquement le 04/07/2021 devant le jury composé de :

| | | |
|--------------------------------|--------------|------------------|
| <i>Mr. BOUCHENAF A Mohamed</i> | <i>M.C.A</i> | <i>Président</i> |
| <i>Mr. FAID Fares</i> | <i>M.C.B</i> | <i>Examineur</i> |
| <i>Mr. MAABED Saïd</i> | <i>M.A.A</i> | <i>Encadreur</i> |

Année Universitaire 2020/2021

Dédicaces

*A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et
Source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me*

*Voir réussir, à toi mon père **Elhadj Elouakal**.*

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur,
ma vie et mon bonheur ; ma mère **Zahra** que j'adore.*

*A tous mes frères et mes sœurs : **Kadi, Moustapha, Amin, Tahar, youcef et
Hamida, khalidia fatna, fatima, fatom, zargha, widad, Aya.***

*A les petites fleurs de ma vie : **Arij Eldjana, Maram, Nada, fatima, Islam,
Anfal, Tasnim, Abdou, Amin***

*A mon fiancé **Ahmed***

*Et tout la famille **Almi** surtout **Mourad**.*

*Et à toute ma famille **Herouala**.*

*Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient
toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagnée durant mon chemin
d'études supérieures, mes aimables amis, collègues d'étude, et frères de cœur*

*, mes amis : **Asmaa, fatima, Fraiha, Djamila, Rokhaia***

À tous les étudiants de la promotion 2020/2021

Option : Physique des Matériaux...

A tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer ...

THORAYA...

Remerciements

Avant tout, je remercie dieu qui a illuminé mon chemin et qui nous a armés des courages et de la patience pour achever nos études.

*Puis, je tiens à exprimer nos vifs remerciements à mon encadreur Monsieur **MAABED Saïd** (Maître Aassistant-A à l'Université de Laghouat)*

Nos plus grands respects à

*Monsieur **BOUCHENAJA Mohamed** de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de la soutenance.*

*Monsieur **FAID Fares** pour accepter d'examiner ce travail.*

Je remercierais également tous les enseignants du département de sciences des matières et collègues de la Promotion 2^{ème} années Master physique des matériaux et physique appliquées en 2021.

Enfin, j'exprime toute ma gratitude à ceux qui, de près ou de loin, chacun à sa manière, ont contribué de mémoire.

Contenu

| | |
|--|----|
| Liste des abréviations | IV |
| Liste des figures..... | V |
| Liste des tableaux | VI |
| Introduction générale..... | 1 |
| Références bibliographiques..... | 3 |
| I. Chapitre I : Cadre théorique | 5 |
| I.1. Introduction | 5 |
| I.2. Equation de Schrödinger | 5 |
| I.3. L'approximation de Born- Oppenheimer (adiabatique) | 6 |
| I.4. Approximation de Hartree et Hartree-Fock..... | 7 |
| I.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) | 8 |
| I.5.1. Définition de la Densité électronique..... | 9 |
| I.5.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) | 9 |
| I.5.3. Les équations de Kohn-Sham..... | 10 |
| I.5.4. La résolution des équations de Kohn et Sham et le cycle auto-Cohérent | 11 |
| I.6. La fonctionnelle d'échange et corrélation | 13 |
| I.6.1. L'approximation de la densité locale (LDA) | 13 |
| I.6.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) | 13 |
| I.6.3. Les fonctionnels hybrides..... | 14 |
| I.7. Méthodes de calculs..... | 14 |
| I.7.1. Les ondes planes | 14 |

| | |
|--|----|
| I.7.2. Méthode du pseudo potentiel | 15 |
| I.8. Techniques de calcul | 16 |
| I.8.1. Les systèmes périodiques et théorème de Bloch | 16 |
| I.8.2. Echantillonnage de la zone de Brillouin | 16 |
| I.8.3. Le code CASTEP | 17 |
| I.9. Propriétés élastiques du solide..... | 17 |
| I.9.1. Propriétés élastiques | 17 |
| I.9.2. Les propriétés optiques..... | 22 |
| I.10. Conclusion | 23 |
| Références bibliographiques..... | 24 |
| II. Chapitre II : Etude bibliographique | 27 |
| II.1. Introduction..... | 27 |
| II.2. Les phases Zintl | 27 |
| II.2.1. Définition des phases Zintl | 27 |
| II.2.2. Définition des phases intermétalliques polaires..... | 27 |
| II.2.3. Les phases Zintl A_2CuP ($A=Na, K$) | 28 |
| II.3. Conclusion | 30 |
| Références bibliographiques..... | 31 |
| III. Chapitre III : Résultats et discussions | 33 |
| III.1. Introduction..... | 33 |
| III.2. Méthode et choix des paramètres de calcul | 33 |
| III.2.1. Détails de calculs | 33 |
| III.3. Etude de convergence | 33 |

| | |
|---|----|
| III.3.1. Choix de la taille de la base des ondes planes | 33 |
| III.3.2. Échantillonnage de la zone de Brillouin (ZB) | 34 |
| III.4. Propriétés physiques du composé A_2CuP (Na,K)..... | 35 |
| III.4.1. Propriétés structurales | 35 |
| III.4.2. Propriétés élastiques | 37 |
| III.4.3. Propriétés électroniques..... | 42 |
| III.4.4. Propriétés optiques : | 47 |
| III.5. Conclusion | 50 |
| Références bibliographiques..... | 51 |
| Conclusion générale | 53 |

Liste des abréviations

BS : Bonds structures.

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

DOS: Densité d'états (Density of states).

Ecut : Energie de coupure.

IZB : La zone irréductible de Brillouin.

GGA: Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation).

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

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

LBFGS: Algorithme Lowr memory Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno.

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

PP: Pseudopotentiel (Pseudo-potential).

PW: Onde plane (Plane Wave). **P.W**: Position de Wyckoff.

OTFG nome conserver: On The Fly Generated pseudopotential nom conserving.

SCF: Cycle auto-cohérent (Self Consistent Field).

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

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

ZB: Zone de Brillouin (Brillouin zone).

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure I.1:(a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle, (b) Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel. | 10 |
| Figure I.2:Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). | 12 |
| Figure I.3:Illustration schématisé le potentiel de tout-électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes [23]. | 15 |
| Figure II.1:La structure orthorhombique (Cmcm) de compose A_2CuP (A=Na,K). | 29 |
| Figure II.2:La chaine zigzaguant Cu-P. | 30 |
| Figure III.1: L'étude de convergence de l'énergie totale en fonction de k pour les composés A_2CuP (A : Na,K) | 34 |
| Figure III.2:L'étude de convergence de l'énergie totale en fonction de N_{kpts} pour A_2CuP (Na,K). | 35 |
| Figure III.3 : Représentation 3D de la dépendance du modules de compressibilité (partie gauche) et les intersections de la surface avec les plans (xy), (xz), (yz) (partie droite) pour les composés A_2CuP (A=Na,K). | 41 |
| Figure III.4:Représentation 3D de la dépendance du modules de Young E (partie gauche) et les intersections de la surface avec les plans (xy), (xz), (yz) (partie droite) pour les composés A_2CuP (A=Na,K) | 42 |
| Figure III.5:Première zone de Brillouin pour le réseau orthorhombique (Cmcm) et les points k de haute symétrie. (g_1 , g_2 et g_3 sont les vecteurs du réseau réciproque) | 43 |
| Figure III.6:Structure des bandes d'énergie du A_2CuP (A=Na,K) calculée par GGA_PBE. | 43 |
| Figure III.7:La DOS totale et partielles du A_2CuP (A :Na,K) dans l'approximation GGA_PBE | 44 |
| Figure III.8 : La différence de densité électronique pour les deux composés K_2CuP (partie gauche) et Na_2CuP (partie droite). | 46 |
| Figure III.9:La classification de la nature des liaisons selon l'analyse des populations de Mulliken. | 47 |
| Figure III.10:Les spectres des parties imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon incident des composés A_2CuP (A=Na, P). | 48 |
| Figure III.11: Les spectres d'indice de réfraction n (a) et le coefficient d'extinction k (b) en fonction de l'énergie du photon incident des composés A_2CuP (A=Na, K). | 49 |
| Figure III.12:Les spectres de l'absorption optique en fonction de l'énergie du photon incident des composés A_2CuP (A=Na, K). | 50 |

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau I.1:Unités atomiques utilisées en DFT et leurs équivalent dans le système international (SI). | 6 |
| Tableau I.2:Le nombre des C_{ij} pour chaque réseau cristallin. | 18 |
| Tableau I.3:La signification physique de chaque module d'élasticité et son équation en fonction des C_{ij} (méthodes de Voigt et Reuss). | 19 |
| Tableau I.4:La signification physique de chaque indice d'anisotropie et son équation correspondante | 21 |
| Tableau II.1:Les paramètres de maille du A_2CuP ($A=Na,K$). | 29 |
| Tableau II.2:Les positions atomiques du A_2CuP ($A=Na,K$). | 29 |
| Tableau III.1: Convergence de l'énergie totale en fonction de ϵ_c pour Na_2CuP avec la variation relative de l'énergie | 34 |
| Tableau III.2:Convergence de l'énergie totale en fonction de N_{kpts} pour Na_2CuP avec la variation relative de l'énergie | 35 |
| Tableau III.3:Les paramètres structuraux expérimentales (Exp) et calculer(Cal): Les paramètres de maille (a, b et c) volume (V) et la densité (ρ) pour les composés A_2CuP ($A=Na, K$). | 36 |
| Tableau III.4:Les coordonnées atomiques (x,y,z) expérimentales (Exp) et calculer(Cal) pour les composés A_2CuP ($A=Na, K$), et position de Wyckoff (P.W). | 37 |
| Tableau III.5:Représente les distances interatomiques (Å) et l'angle pour les composés A_2CuP ($A=Na, K$) | 37 |
| Tableau III.6:Les constantes élastiques C_{ij} calculées par GGA-PBE en GPa pour les composés polaires A_2CuP ($A= Na, K$). | 38 |
| Tableau III.7: Modules d'élasticités calculées par GGA-PBE en GPa pour les composés polaires A_2CuP ($A= Na, K$) | 38 |
| Tableau III.8:Température de Debye, vitesse de propagation des ondes longitudinales, transversales et moyennes pour A_2CuP ($A=Na,K$) | 39 |
| Tableau III.9:Les indices d'anisotropie calculées pour A_2CuP ($A=Na, P$) | 40 |
| Tableau III.10:Analyse population de Mulliken des liaisons atomiques et charges transférées dans les matériaux polaires A_2CuP ($P=Na, K$). | 45 |

Introduction

générale

Introduction générale

Les sciences des matériaux jouent un rôle très important à cause de leurs utilisations technologiques dans des dispositifs divers, elles sont liées à la compréhension et l'exploitation des systèmes d'électrons et de noyaux en interaction. Donc pour comprendre les différentes propriétés physiques (structurales, élastiques, électroniques et optiques...) des systèmes complexes, il est nécessaire d'étudier le milieu physique dans lequel se déplacent les électrons, et cela se fait par l'intermédiaire des méthodes de calculs. En conséquence, une activité de recherche très importante a été dédiée à l'étude des composés Zintl [1].

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la prédiction des propriétés des matériaux et concerne une classe de phases Zintl présentant un intérêt tant au niveau fondamental qu'appliqué. En particulier, nous sommes intéressés aux pnictogènes ternaires des métaux alcalins A_2CuP ($A=Na, K$) qui appartenant à la famille des composés Zintl. Les phases Zintl sont habituellement produites par les 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].

L'objectif principale de ce modeste travail est l'exploration des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et la détermination de la nature des liaisons qui gouvernent la cohésion des matériaux A_2CuP ($A : Na, K$). La méthode *ab initio* que nous avons utilisée dans ce mémoire est la méthode du pseudopotentiel et ondes plane (PP PW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT : Density functional Theory), implémente dans le code CASTEP. La fonctionnelle d'échange et corrélation est traité dans l'approximation du gradient généralisé proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA_PBE).

Le travail du présent manuscrit est devisé en trois chapitres et organisée comme suit :

D'abord une brève introduction sur les matériaux étudiés et la méthode utilisée dans cette étude, suivie d'un premier chapitre qui est constitué de deux parties : la première partie donne un aperçu sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), puis nous décrivons les équations de Kohn-Sham qui donnent une nouvelle forme de l'équation de Schrödinger où nous faisons intervenir le concept de fonctionnelle de densité électronique (DFT). Nous introduisons par la suite les approximations utilisées pour traiter les potentiels d'échange et de corrélation telle que la densité locale (LDA) et le gradient généralisé (GGA). Enfin nous discutons la procédure d'auto-cohérence utilisée dans la résolution des équations de Khon Sham. La deuxième partie présente quelques notions fondamentales sur les propriétés élastiques et optiques que nous allons calculer plus tard dans cette étude.

Le deuxième chapitre donne une revue de la bibliographie sur les phases Zintl étudiées.

Dans le dernier chapitre, le travail est consacré à la présentation des résultats obtenus concernant les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des composés A_2CuP ($A : Na, K$).

A la fin, le travail est couronné par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus de ce travail.

Références bibliographiques

[1] R, Missoum, Thèse de Doctorat. « *Etude Ab initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés de Zintl Ba_2P_7X ($X = Cl; Br; I$)* », université. Ferhat Abbas de Setif, PP15, 2020

[2] F. Wang, Thèse de Doctorat « *Rationalizing the structures of Zintl and polar intermetallic phases* ». Iowa State University, Ames, Iowa, 2011

Chapitre I :

Le cadre

théorique

Chapitre I : Cadre théorique

I.1. Introduction

La compréhension des différentes propriétés physiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons en interaction entre eux et avec les ions. Le calcul de ses propriétés à l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. L'équation de Schrödinger devient de ce fait mathématiquement insoluble. Plusieurs approximations ont été faites pour pallier à cette situation difficile. Une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn [1]. Aujourd'hui, la DFT est la méthode la plus utilisée et la plus efficace dans les calculs quantiques de structure électroniques du solide. La réduction du problème de qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportent un important d'électrons.

I.2. Equation de Schrödinger

Pour un corps solide constitué de N noyaux et n électrons en interaction coulombien. L'équation de Schrödinger généralisée s'écrit comme suit [2].

$$H\Psi(R_I, r_i, t) = E\Psi(R_I, r_i, t) \quad (\text{I.1})$$

Où

H : est l'Hamiltonien du cristal et $\Psi(R_I, r_i, t)$: est la fonction d'onde du système dépendante du les coordonnées (nucléaires R_I , électronique r_i) et du temps t , E : l'énergie propre du cristal. L'Hamiltonien de système est donné par l'expression suivante :

$$H = T_N + T_e + V_{ee} + V_{Ne} + V_{NN} \quad (\text{I.2})$$

Tel que :

$$T_e = -\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 : \text{est l'énergie cinétique d'électrons.}$$

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

$$V_{NN} = \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} : \text{est l'énergie potentielle due à la répulsion entre noyaux.}$$

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|} : \text{est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons.}$$

$$V_{Ne} = \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} : \text{ est l'énergie potentielle de l'interaction coulombienne (électrons -$$

noyaux).

M : est masse de noyaux, Z_I, Z_J : sont les charges des noyaux I et J.

r_i, r_j : définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

R_I, R_J : définissent les positions des électrons (I) et (J), respectivement.

Pour Simplifie les équations précédentes, on utilise les unités atomiques (u.a) qui sont données dans le tableau suivant :

Tableau I.1: Unités atomiques utilisées en DFT et leurs équivalant dans le système international (SI).

| Grandeurs | Symbole | Unité SI | Unité atomique (u.a) |
|----------------------|---|----------------------|----------------------|
| Masse de l'électron | m_e | $9,1096.10^{-31}kg$ | $1u.a$ |
| Charge de l'électron | E | $-1,6022.10^{-19}kg$ | $1u.a$ |
| Constante de Planck | \hbar | $1,0646.10^{-34}J.s$ | $1 u.a$ |
| Longueur | $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar}{m_e e^2}$ | $0,52918.10^{-10}m$ | $1 u.a=1Bohr$ |
| Energie | $E_0 = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2}$ | $4,3598.10^{-18}J$ | $1 u.a=1Hartree$ |

D'après l'utilisation de ces unités on peut d'écrire l'équation (I.1) indépendante du temps sous la forme :

$$\left[-\sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_I^N \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{1}{|R_I - R_J|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \right] \Psi(R_I, r_i) = E \Psi(R_I, r_i) \quad (I.3)$$

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (I-3) n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes. Dans tous les autres cas (systèmes poly-électroniques), il faut faire recours à des approximations pour résoudre l'équation de Schrödinger, on commence par l'approximation de Born-Oppenheimer.

I.3. L'approximation de Born- Oppenheimer (adiabatique)

La première approximation faite pour résoudre l'équation (I-3) est l'approximation adiabatique [3] faite en 1926 par Born et Oppenheimer elle se base sur la très grande différence entre les masses des noyaux et des électrons ($m_{proton}=1836 m_e$). De ce fait la relaxation électronique est instantanée par rapport au mouvement des noyaux (l'énergie cinétique des noyaux devient nulle) ainsi, l'énergie potentielle V_{NN} devient une constante. Alors on peut écrire la fonction d'onde du système sous forme de produit de deux fonctions d'ondes :

$$\psi \left(\left\{ \overline{R_I} \right\}, \left\{ \overline{r_i} \right\} \right) = \psi_e \left(\left\{ \overline{r_i} \right\}, \left\{ \overline{R_I} \right\} \right) \times \Phi_N \left(\left\{ \overline{R_I} \right\} \right) \quad (I.4)$$

$\Phi_N(\{\vec{R}_I\})$: est la fonction d'onde pour les noyaux.

On s'intéresse à la fonction d'onde électronique $\psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})$ qui doit satisfaire l'équation :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (I.5)$$

Nous pouvons donc définir un nouveau Hamiltonien, c'est celui des électrons H_e donné par:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (I.6)$$

Cette approximation est adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. Elle ne suffit pas à résoudre l'équation de Schrödinger à cause de la complexité des interactions électrons-électrons. C'est pourquoi elle souvent couplée à l'approximation de Hartree [4].

I.4. Approximation de Hartree et Hartree-Fock

En 1928, Hartree [4] fut le premier à proposer une approximation qui basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et des états de spin. Un grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique [5]. Alors la fonction d'onde électronique peut être écrite sous forme de produit d'ondes mono électronique :

$$\Psi_e(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) = \prod_{i=1}^n \Phi_i(\vec{r}_i) \quad (I.7)$$

Et les équations du système à résoudre seront données par :

$$H_H \Psi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \Phi_i(\vec{r}_i) \quad (I.8)$$

La fonction d'onde représentée par l'équation (I.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 (par ce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons). En 1930, Fock [6] a proposé d'exprimer la fonction d'onde multiélectronique sous forme d'un déterminant de Slater [7].

$$\Psi_e = \Psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \Psi_1(\vec{r}_n) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \Psi_2(\vec{r}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_n(\vec{r}_1) & \Psi_n(\vec{r}_2) & \cdots & \Psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (I.9)$$

—: est le facteur de normalisation du déterminant. n : étant le nombre d'électrons.

Chaque fonction d'onde Ψ_i est dite spin orbital car elle est composée de deux parties :

Une fonction d'orbital spatial et l'autre est une fonction de spin (up ou down) Cette manœuvre respecte la nature des électrons (fermions), le déterminant de Slater est déterminé en utilisant le principe variationnel. L'application de l'Hamiltonien sur la fonction d'onde donne l'énergie de Hartree-Fock :

$$E_{HF} = \left\langle \Psi_{SD} \left| \hat{H} \right| \Psi_{SD} \right\rangle = \sum_{j=i}^{Ne} \left\langle \Psi_i \left| \hat{h}_i \right| \Psi_i \right\rangle + \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j>i}^{Ne} \left[\iint |\Psi_i(r_i)|^2 \cdot \frac{1}{r_i - r_j} \cdot |\Psi_j(r_j)|^2 dr_i dr_j - \iint \Psi_i(r_i) \cdot \Psi_j^*(r_j) dr_i dr_j \right] \quad (I.10)$$

$$\text{Avec : } \hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|R_I - r_i|}$$

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 (le potentiel) de Hartree) et l'intégrale d'échange noté K_{ij} . La différence entre ces deux termes est l'énergie potentielle de HartreeFock :

$$V_{HF}(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_{j>i}^{Ne} \left[J_j(\vec{r}_i) - K_j(\vec{r}_i) \right] \quad (I.11)$$

Les conséquences de l'approche de Hartree-Fock peuvent être résumées aux points suivants [8] :

- ❖ 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.

I.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, les propriétés de l'état fondamental d'un système des particules interagissant entre-elles, sont exprimées en fonction de la densité électronique. Historiquement, les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas [9] et Fermi [10] en 1927. Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964[1] qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique [11]. Le formalisme de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn. La hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe v_{ext} est donné par :

$$H = T + V_{ee} + V_{ext} = \sum_i^N -(\nabla_i^2) + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i^N v_{ext}(r_i) \quad (I.12)$$

Avant d'aborder les fondements de la DFT, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique ().

I.5.1. Définition de la Densité électronique

La densité électronique () est la probabilité de trouver l'un des N électrons dans l'élément de volume . Donc, elle est définie comme l'intégrale multiple sur les coordonnées d'espace et de spin de tous les électrons [12] :

$$n(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\sigma_1 d\sigma_2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (\text{I.13})$$

I.5.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964)

Théorème 1 (Théorème de l'existence) : Pour un système de particules en interaction dans un potentiel externe $v_{ext}(\vec{r})$ (créé par les noyaux), L'énergie totale E de ce système à l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité d'électronique, soit $E = E[n(\vec{r})]$ cette énergie peut alors s'écrire :

$$E[n(\vec{r})] = T_e[n(\vec{r})] + \underbrace{V_{ee}[n(\vec{r})]}_{F_{HK}[n(\vec{r})]} + \int v_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I.14})$$

Avec :

$F_{HK}[n(\vec{r})]$: est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn elle est commune pour tout système électronique, et elle dépend que de la densité [13].

Théorème 2 (principe variationnel) : la densité électronique du système à l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie totale [13], elle doit satisfaire aux deux conditions suivantes :

$$n(\vec{r}) \geq 0$$

$$\int_n n(\vec{r}) d^3\vec{r} = N_e, \text{ avec } N : \text{ est le nombre total d'électrons et } \Omega \text{ le volume du}$$

système.

Alors :

$$\left. \frac{\partial E[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} \right|_{n_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{I.15})$$

$$E[n_0] = \min E[n] \quad (\text{I.16})$$

$n_0(\vec{r})$: est la densité électronique de l'état fondamental du système.

I.5.3. Les équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham constitue la base des calculs DFT, **Walter Kohn** et **Lu Sham** [14] ont proposé en 1965 une découverte qui consiste à remplacer le système d'électrons en interaction (système réel), impossible à résoudre analytiquement, par un problème d'électrons indépendants soumis au potentiel effectif (système fictif). Les deux systèmes possèdent la même densité électronique.

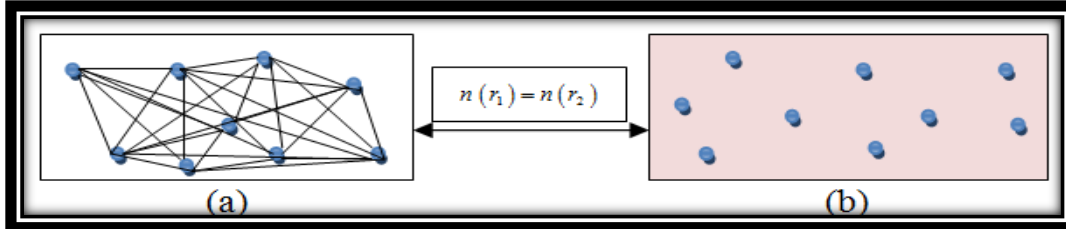


Figure I.1:(a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle, (b) Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.

La fonctionnelle d'énergie réel et fictive donnée par:

$$\text{(Système fictif)} \quad E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + V_H[n(\vec{r})] + V_{ext} \quad (\text{I.17})$$

E : est la contribution électronique à l'énergie totale du système fictif.

T : est l'énergie cinétique.

V_H : est l'énergie potentielle de Hartree, V_{ext} est l'énergie potentielle externe.

$$\text{(Système réel)} \quad E_0[n(\vec{r})] = T_0[n(\vec{r})] + V_0[n(\vec{r})] \quad (\text{I.18})$$

E_0 : est la contribution électronique à l'énergie totale du système réel.

T_0 : est l'énergie cinétique du système réel.

V_0 : est l'énergie potentielle du système réel, avec : $V_0 = V_{HF} + V_{ext}$ (le potentiel de Hartree-Fock et le potentiel externe respectivement).

La différence entre ces deux équations (I.17), (I.18) donne :

$$E_0 - E = T_0 - T + (V_{HF} - V_H) \quad (\text{I.19})$$

Cette dernière expression représente deux termes : l'une est l'énergie de corrélation électronique V_C et l'autre est l'énergie d'échange V_x . Tel que l'énergie d'échange est corrélation donnée par :

$$V_{xc} = V_c - V_x \quad (\text{I.20})$$

Avec :

$$V_c = T_0 - T \quad (\text{I.21})$$

$$V_x = -(V_{HF} - V_H) \quad (\text{I.22})$$

On introduit ce dernier dans l'équation(I.19), on obtient une nouvelle forme de l'énergie réelle comme.

$$E_0 \left[n(\vec{r}) \right] = T \left[n(\vec{r}) \right] + V_H \left[n(\vec{r}) \right] + V_{xc} \left[n(\vec{r}) \right] + V_{ext} \left[n(\vec{r}) \right] \quad (\text{I.23})$$

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn s'écrit :

$$F_{HK} = T + V_H + V_{xc} \quad (\text{I.24})$$

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

$$H_{KS} = T + \underbrace{V_H + V_{xc} + V_{ext}}_{V_{eff}} \quad (\text{I.25})$$

Donc l'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche Kohn et Sham est de la forme suivante :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}_i) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.26})$$

Avec : φ_i est la fonction d'onde d'une seule particule, où le potentiel effectif est défini par :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{I.27})$$

La densité est donnée par une somme de l'ensemble des orbitales occupées (orbitales de Kohn-Sham) :

$$n(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I.28})$$

Le terme d'échange-corrélation est donnée par :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc} \left[n(\vec{r}) \right]}{\partial n(\vec{r})} \quad (\text{I.29})$$

$E_{xc} \left[n(\vec{r}) \right]$ Comprend la correction à l'énergie cinétique pour un gaz d'électrons en interaction et la correction à l'énergie de Hartree dans l'interaction électron-électron. Le problème est que ne pouvons pas définir le terme d'échange corrélation de manier exact lors de la résolution des équations de Kohn-Sham, on doit donc faire des approches pour traiter ce problème.

I.5.4. La résolution des équations de Kohn et Sham et le cycle auto-Cohérent

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

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (1.30)$$

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

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs [15]. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent, Figure I.2.

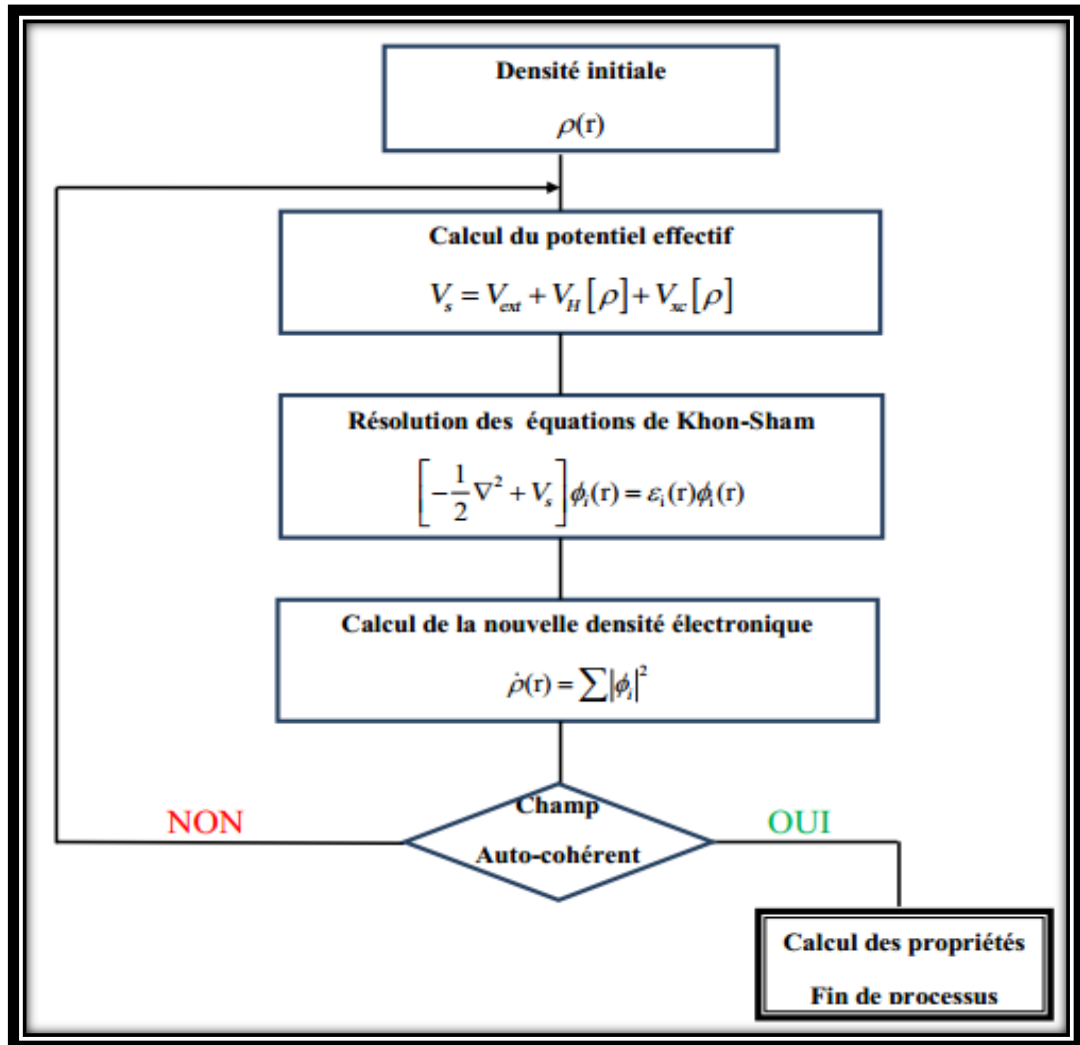


Figure I.2: Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

On résume ce cycle par les étapes suivantes :

- ❖ Commencer par une densité d'essai pour la première itération.
- ❖ Calculer la densité et du potentiel d'échange corrélation pour un point.
- ❖ Résoudre l'équation de Kohn-Sham.
- ❖ Calculer la nouvelle densité.
- ❖ Vérifier le critère de convergence (en comparant l'ancienne et la nouvelle densité).

❖ Calculer les différents grandeurs physiques (Energie, forces,) ; Fin de calcul.

I.6. La fonctionnelle d'échange et corrélation

I.6.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc} [n(\vec{r})]$ kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [16]. Qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène (gaz uniforme d'électrons en interaction où est $n(\vec{r})$ constante), avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}^{LDA} [n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc} [n(\vec{r})] d\vec{r} \quad (I.31)$$

$\varepsilon_{xc} [n(\vec{r})]$: est la densité d'énergie d'échange corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité $n(\vec{r})$, Cette énergie est divisée en deux termes des contributions d'échange $\varepsilon_x [n(\vec{r})]$ et de corrélation $\varepsilon_c [n(\vec{r})]$.

$$\varepsilon_{xc}^{LDA} [n(\vec{r})] = \varepsilon_c [n(\vec{r})] + \varepsilon_x [n(\vec{r})] \quad (I.32)$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Thomas-Fermi-Dirac :

$$\varepsilon_x^{LDA} (r) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n(r)^{\frac{1}{3}} \quad (I.33)$$

La contribution de corrélation est généralement calculée par la méthode de Monte Carlo quantiques de Ceperley et Alder[17]. Mais dans les systèmes réels sont inhomogènes (la densité électronique possède une variation spatiale). Pour cette raison, d'autres fonctionnelles ont été développées de manière à prendre en compte de cette variation.

I.6.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais il y avait des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA où l'énergie $\varepsilon_{xc} [n(\vec{r})]$ est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA} [n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc} [n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|] dr^3 \quad (I.34)$$

$\varepsilon_{xc} \left[n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})| \right]$ Représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

La GGA est donnée par différentes paramétrisation, parmi elles celles de Perdew et ses collaborateurs [18] [19] {Perdew et Wang (PW91), Burke et Ernzerhof (PBE) ainsi que la version révisée de PBE proposée par Hammer, Hansen et Norskov(RPBE)}, 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 traite.

I.6.3. Les fonctionnels hybrides

Les fonctionnels hybrides sont les fonctionnelles DFT « pures » (LDA, GGA) qui traitent le potentiel d'échange-corrélation. Le terme hybride fait référence à l'utilisation combinée de l'énergie d'échange exacte du modèle Hartree-Fock et de l'énergie d'échange-corrélation au niveau DFT. La construction des fonctionnels 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, les méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique de ces énergies avec l'énergie GGA. La plus répandue est la méthode de « Becke à trois paramètres » (B3) ; ainsi, la fonctionnelle **B3LYP** utilise la fonctionnelle **LYP** pour la partie GGA. Les paramètres ont été ajustés pour reproduire les valeurs des énergies d'atomisation. La partie GGA peut être également les fonctionnelles **PW91** et **PW8** [20] ces fonctionnelles sont appelées fonctionnelles hybrides. Elles donnent d'excellents résultats, notamment dans l'étude des complexes organométalliques de métaux de transition.

I.7. Méthodes de calculs

I.7.1. Les ondes planes

Les ondes planes sont les fonctions propres exactes d'un système de gaz d'électrons homogène. C'est le choix naturel de la base dans le cas des métaux simples [21]. Les ondes planes sont orthonormées et indépendantes de l'énergie. Dans le cadre de la théorie de la DFT, la base des ondes planes est associée à des conditions aux limites périodiques. La décomposition en ondes planes des fonctions d'onde consiste à exprimer ces fonctions à partir des séries de Fourier :

$$\varphi_j^k(\vec{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_G C_j^K e^{i(\vec{K} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{I.35})$$

L'utilisation du FFT (Fast Fourier Transform) est aisée et enfin la dérivation (analytique ou numérique) est très facile. Mais il y a deux problèmes qu'on doit faire face : le premier c'est que

pour avoir une représentation correcte de la fonction d'onde électronique on doit utiliser un nombre infini d'ondes planes, ce qui est impossible. Alors le choix de nombre des ondes planes utiliser est tronqué par une énergie de coupure dite cut-off energy E_{Cut} .

$$\frac{1}{2}|K + G|^2 \leq E_{Cut} \quad (I.36)$$

Pour déterminer ce paramétré de calcul très important on doit toujours faire une étude de convergence. Le second problème, c'est que la fonction d'onde d'électrons de valences présente des oscillations rapides près du noyau, alors pour avoir une description exacte de ces oscillations il faut prendre un grand nombre d'ondes planes pour résoudre ce problème, on utilise la méthode du pseudo potentiel.

I.7.2. Méthode du pseudo potentiel

Dans les molécules et les composées solides, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques. Les électrons de cœurs, qui sont sur les couches les plus internes, proches du noyau, sont très peu sensibles à l'environnement. Ils sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes car ils possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. On peut donc regrouper ces 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 [22]. On peut aller plus loin en remplaçant l'interaction des électrons de valence avec l'ensemble (noyaux et électrons de cœur) par un potentiel effectif appelé pseudopotentiel, car il est beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau avec tous les électrons.

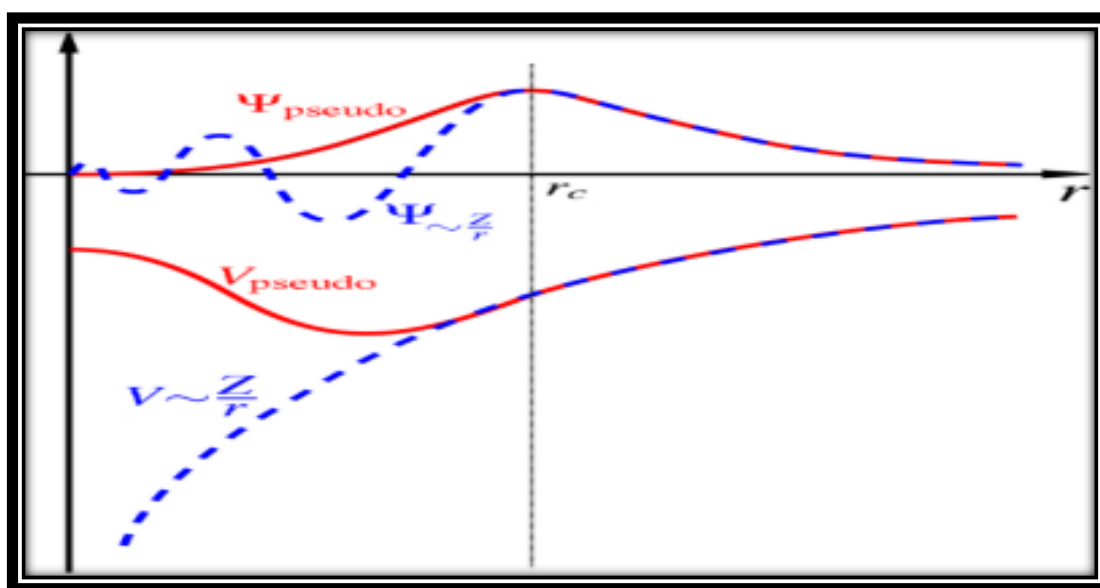


Figure I.3: Illustration schématisée le potentiel de tout-électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes [23].

Le pseudo potentiel doit satisfaire les critères suivants [24] :

Il doit tenir en compte de l'interaction avec le noyau écranté, la répulsion électronique (Hartree), la répulsion due au principe de Pauli et l'interaction échange corrélation

- ❖ L'effet relativiste des électrons de cœur pour les atomes lourds.
- ❖ Il doit assurer la continuité de la fonction d'onde.

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*

I.8. Techniques de calcul

I.8.1. Les systèmes périodiques et théorème de Bloch

Le théorème de Bloch [21] stipule que dans un cristal parfait, à 0°K, les atomes sont arrangés de manière parfaitement périodique, il illustre l'invariance du système par symétrie de translation. Alors on écrit la fonction d'onde comme le produit d'une fonction périodique u_j^k propre au réseau, et d'une onde plane, qui traduit la translation de réseau :

$$\psi_j^k(\vec{r}) = u_j^k(\vec{r}) e^{i(\vec{K} \cdot \vec{r})} \quad (\text{I.37})$$

$$u_j^k(\vec{r}) = \sum u(\vec{G}) e^{i(\vec{G} \cdot \vec{r})} \quad (\text{I.38})$$

On Les vecteurs \vec{G}, \vec{K} sont définis dans l'espace réciproque au sein de la première ZB. 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.

I.8.2. Echantillonnage de la zone de Brillouin

L'intégration de la zone de Brillouin permet de calculer l'énergie de système. Mais en pratique, cette intégrale va être substituée par une somme (les équations I.39 et I.40). L'utilisation d'un maillage très dense (la grille des k-points) assuré des bonnes variations de l'intégrale [25]. La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [26] qui permet d'obtenir une grille uniforme de points k de dimension choisie.

$$E_{tot} = \frac{1}{V} \int_{ZB} E(\vec{K}) d\vec{k} \quad (\text{I.39})$$

$$E_{tot} = \frac{1}{V} \sum_K E(\vec{K}) \quad (\text{I.40})$$

I.8.3. Le code CASTEP

CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package Software) [27] est un logiciel utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité. Ce code permet de donner des informations sur les énergies totales, les forces et les contraintes exercées sur un système atomique. Il peut calculer la géométrie optimale, les structures des bandes, les spectres optiques et les constantes élastiques. Ce logiciel a été développé en 1988 par le professeur K.C, Payne [28] et commercialisé par Accelrys. CASTEP est programme basé sur la mécanique quantique et les calculs sont effectués par l'utilisation de la technique pseudopotentiel et d'ondes planes (PP-PW) pour la résolution de l'équation de Kohn et Sham dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) Ce code sert à simuler l'énergie totale par l'utilisation de l'intégration de spéciale des K points dans la première zone de Brillouin avec une base d'ondes Planes. Pour l'expansion des fonctions d'ondes, la symétrie du système est utilisée pour réduire le nombre de points-k de la cellule primitive. Les forces exercées sur les atomes, le tenseur des contraintes et par conséquent les déplacements atomiques et les variations des paramètres de la maille cristalline sont toujours symétrises.

CASTEP fonctionne sous Windows et Linux. Une l'interface graphique 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.

I.9. Propriétés élastiques du solide

I.9.1. Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques des solides sont de près liés à plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide, 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.

I.9.1.1. Tenseur de contrainte et de formation

Soumettre un cristal idéal (cas du calcul ab-initio) à des contraintes externes afin d'estimer sa résistance à la déformation (dureté). Dans le cas de la déformation élastique réversible montrant une relation linéaire entre le tenseur de contraintes σ_{ij} appliquée et le tenseur de déformation ϵ_{kl} de forme [29].

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (\text{I.41})$$

C_{ijkl} : est un tenseur d'ordre 4 appelé tenseur de rigidité élastique et il définit les constants élastiques du matériau. Le nombre de combinaisons possibles de quatre indices ijkl est de 3^4 est

égale à 81 éléments. Pour des raisons de symétrie de σ_{ij} et ε_{kl} en appliquant la relation de Maxwell $C_{ijkl} = C_{\alpha\beta}$ [29] les éléments se réduisent à 21 éléments indépendants. En outre, la symétrie du solide cristallin réduit notablement ce nombre, Les constantes sont C_{ijkl} notées par une nouvelle notation, à savoir $C_{\alpha\beta}$ [29] que les indices ij ou kl sont abrégés en remplaçant chaque paire d'indices par un seul indice $\alpha\beta$ On loi de Hooke généralisée peut écrire sous la forme matricielle :

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

Le nombre des constantes élastiques indépendantes pour les différents réseaux cristallins est montré dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**. L'inverse de la matrice de rigidité est la matrice de souplesse S_{ij} qui contient le même nombre de constantes S_{ij} .

La structure orthorhombique est caractérisée par neuf constantes élastiques indépendantes 11, 22, 33, 44, 55, 66, 12=C21, 13=C31 23=C32, et toutes les autres constantes sont nulles. Le tenseur des constantes élastiques s'écrit dans ce cas :

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{I.43})$$

Tableau I.2:Le nombre des Cij pour chaque réseau cristallin.

| Réseau cristallin | Nombre de Cij |
|--|---------------|
| <i>Triclinique</i> | 21 |
| <i>Monoclinique</i> | 13 |
| <i>Orthorhombique</i> | 9 |
| <i>Tétraogonal II</i> (4, $\bar{4}$, 4/m) | 7 |
| <i>Tétraogonal I</i> (422, 4mm, $\bar{4}2m$, 4/mmm) | 6 |
| <i>Rhomboédrique II</i> (3, $\bar{3}$) | 7 |
| <i>Rhomboédrique I</i> (32, 3m, $\bar{3}m$) | 6 |
| <i>Hexagonal</i> | 5 |
| <i>Cubique</i> | 3 |

Une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques 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 . La stabilité mécanique d'un système orthorhombique nécessite que leurs constants élastiques indépendants obéissent aux conditions de Born suivantes. [30]

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

Les modules d'élasticités (incompressibilité B , cisaillement G , module de Young E et coefficient de Poisson ν) : sont des grandeurs élastiques qui décrivent les propriétés mécaniques du corps solides. Ils sont tous exprimés en termes des C_{ij} ou S_{ij} . Ces modules d'élasticité (Tableau I.3) sont calculés dans l'approximation de Voigt-Reuss-Hill, 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 I.3: La signification physique de chaque module d'élasticité et son équation en fonction des C_{ij} (méthodes de Voigt et Reuss).

| Modules d'élasticités | Signification physique | Equation |
|------------------------|--|--|
| Compressibilité | Résistance au changement de volume sous pression hydrostatique | $B_v = (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{23})/9$ $B_R = [(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{23} + S_{31})]^{-1}$ |
| Cisaillement | Résistance au mouvement de glissement des plans à l'intérieur du solide | $15C_v = (C_{11} + C_{22} + C_{33}) - (C_{12} + C_{23} + C_{31}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})$ $15G_R = 4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{23} + S_{31}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})$ |
| Young | Résistance à la déformation uni-axiale | $E = \frac{9BG}{3B + G}$ |
| Poisson | Caractérise la traction et la compression du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué. | $\nu = \frac{3B + 2G}{2(3B + G)}$ |

1.9.1.2. Température de Debye et les vitesses d'ondes élastiques :

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

température. la température de Debye peut être dérivée à partir des vitesses d'ondes acoustique isotropes qui sont reliées à leurs tours aux modules d'élasticité isotropes, Elle est définie comme :

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} V_m \quad (\text{I.45})$$

On ; h est la constante de Planck, K_B est la constante de Boltzmann, n est le nombre d'atomes par molécule, est le nombre d'Avogadro, M la masse moléculaire et V_m vitesse moyenne du son donne par :

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{I.46})$$

Dans laquelle V_t et V_l sont respectivement La vitesse de propagation des ondes élastiques transversales et longitudinale S'expriment de manière simple en fonction de gradeurs élastique B et G, elles dépendent aussi de sa densité ρ tel que :

$$V_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{I.47})$$

$$V_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{I.48})$$

1.9.1.3. Anisotropie du comportement 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 $A^U, A_B, A_G, A_l, A_2, A_3$ qui s'exprime en fonction des modules $B_V, B_R, G_V, G_R, C_{ij}$ comme le Tableau I.4.

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

| <i>Indices d'anisotropie</i> | <i>Signification physique</i> | <i>Equation</i> |
|---|---|---|
| <i>L'indice d'anisotropie Universel</i> | Pour un système isotrope $U=0$, tandis que de toute déviation de zéro indique le degré d'anisotropie | $A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6$ |
| <i>Pourcentage d'anisotropie en compressibilité</i> | 0% indique un comportement isotrope tandis que de tout | $A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} 100\%$ |
| <i>Pourcentage d'anisotropie en cisaillement</i> | Écart établie à l'étendue de l'anisotropie élastique | $A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} 100\%$ |
| <i>Coefficients d'anisotropies en cisaillement</i> | 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 : V, R , les indices se réfèrent respectivement à Voigt, Reuss, et U le coefficient d'anisotropie en cisaillement pour les plans $\{100\}$ entre les directions 011 et 010 , A_2 est le coefficient d'anisotropie en cisaillement pour les plans $\{010\}$ entre les directions 101 et 001 , et A_3 est le coefficient d'anisotropie en cisaillement pour les plans $\{001\}$ entre les directions 110 et 010 . Dans un matériau isotrope, le module de Young et la compressibilité restent les mêmes quelle que soit la direction de la contrainte. C'est-à-dire, si on présente graphiquement ces modules sous forme d'une surface fermée (3D) en fonctions de la direction de la contrainte, on obtient une forme parfaitement sphérique. Dans ce concept, chaque point de la surface est repéré par son vecteur position dont le module donne une mesure de la grandeur élastique et sa direction correspond à celle de la contrainte de sollicitation. Une forme déformée indique un certain degré d'anisotropie. A titre d'exemple, les dépendances directionnelles du module de Young et de la compressibilité linéaire sont données par [31] :

$$E = \left[l_1^4 s_{11} + 2l_1^2 l_2^2 s_{12} + 2x l_1^2 l_3^2 s_{12} + l_2^4 s_{22} + 2l_2^2 l_3^2 s_{33} + l_3^4 s_{33} + l_2^2 l_3^2 s_{44} + l_1^2 l_3^2 s_{55} + l_1^2 l_2^2 s_{66} \right]^{-1} \quad (I.49)$$

$$\beta = (s_{11} + s_{12} + s_{13}) l_1^2 + (s_{12} + s_{22} + s_{23}) l_2^2 + (s_{13} + s_{23} + s_{33}) l_3^2 \quad (I.50)$$

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

$$\begin{cases} l_1 = \cos(\varphi) \sin(\theta) \\ l_2 = \sin(\varphi) \sin(\theta) \\ l_3 = \cos(\theta) \end{cases} \quad (\text{I.51})$$

I.9.2. Les propriétés optiques

I.9.2.1. La fonction diélectrique

La fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ 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 : [32]

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (\text{I.52})$$

En réalité, les deux parties réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ 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 [29].

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{I.53})$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\epsilon_1(\omega') - 1}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{I.54})$$

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

I.9.2.2. L'indice de réfraction

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

$$n = \frac{c}{v} \quad (\text{I.55})$$

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.

$$\tilde{n} = n + ik \quad (\text{I.56})$$

La partie réelle de n , à savoir n , est la même que l'indice de réfraction en incidence normale. La partie imaginaire de n , à savoir k , est appelé le coefficient d'extinction. Les deux grandeurs sont liées à la fonction diélectrique par les deux relations suivantes [33]:

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} + \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{I.57})$$

1.9.2.3. Le coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption () 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 () par la relation suivante [34].

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (\text{I.58})$$

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

I.10. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les principes généraux de la théorie de la Fonctionnelle de la densité. D'autre part, nous avons mis en évidence les simplifications requises pour pouvoir appliquer cette théorie. Nous avons commencé par l'approximation de Born Oppenheimer, Hartree et Hartree_Fock pour résoudre l'équation de Schrödinger. Ainsi qu'aux équations de Kohn-Sham et les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, à savoir celle de la densité locale (LDA) et celle du gradient généralisé (GGA).et les fonctionnels hybrides, les qui améliore la description du système étudié dans certains cas.

Références bibliographiques

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B .136. 864 .1969.
- [2] E.Schrodinger. (erste mitteilung).Anm.Phys.79. 361 .1926.
- [3] M. Born and J.R.Oppenheimer.Ann.phys.87.457 .1927.
- [4] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 .1928.
- [5] S. Matar,Approches Monoélectronique ,Institut de chimie de matière condense du Bordeaux.14 sep 2004.
- [6] V. Fock, Z. Phys. 61, 126.1930.
- [7] J. C. Slater. Phys Rev. 34, 1293.1929.
- [8]H. Hellmann, Elnfuhrene in die Quantenchemle. Franz Deuticke, Leipzig .1937.
- [9] L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Sos. 23, 542 .1927.
- [10] E.Z. Fermi, Phys. 48,73.1928.
- [11] D.C.Langreth, J.P.Perdew, *the exchange-correlation energy of a metallic surface, Solid state Communications* .17, 1425-1429.1975.
- [12] Eisenmann, B., G. Savelsberg, and H. Schäfer, *Zur Darstellung und Kristallstruktur von Na₂CuAs, K₂CuAs und K₂CuSb. Zeitschrift für Naturforschung B,31(10): p. 1344- 1346,1976.*
- [13] P. Hohenberg. W. Kohn, Phys. Rev.B 136: 864, 1964.
- [14] W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. 140, B1133 .1965.
- [15] O. SEBAA, Thèse de Doctorat. « *Étude ab-initio de l'effet de substitution des éléments d'alcalino-terreux sur les propriétés structurales électroniques et magnétiques dans le composé FeAs₂ : cas de l'alliage CaFe₂As₂* », université .Sidi bel Abbes, PP18, .2019.
- [16] L.J.Sham, W.Kohn, Phys.Rev 145 ,561.1966.
- [17] J. haines, J. Leger, G. Bocquillon. Annu. Rev. Mater. Res. 31, 1 .2001.
- [18] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. A. Perderson, D. J. Singh and C. Fiolhais, phys Rev. B.46, 6671 .1992.
- [19] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev.Let.77,3865 .1996.
- [20] S.F. Pugh, P.M. 45: p. 823.1954.
- [21] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics. Saunders College Publishing, Florida, 1976.
- [22] U. Von Barth, C.D. Gelatt. Phys. Rev. B, 21, p 2222,1980.
- [23] W. E. Pickett, *Pseudopotential Methods in Condensed Matter Applications. Elsevier, Science Publishers.*
- [24] A. Gueddouh, «*Étude ab-initio des Borures de Fer par les méthodes FP-LAPW (Fullpotential Linearized Augmented Plane Waves) et Pseudo Potentiels*», in Amar Telidji – LAGHOUAT. 2009.

- [25] B. Lagoun, *Thèse de Doctorat «Calcul ab-initio des propriétés physiques de quelques nouveaux matériaux potentiels pour l'optique non linéaire quadratique»*, Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen. 2015.
- [26] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B.* 13 (12), 5188. 1976
- [27] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard; P.J. Hasnip S. J. Clark, M. C. Payne, "First principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code ", *J. Phys: Condens. Matter*, 14, 2717 -2743 .2002.
- [28] M.C-Payne, M.P.Teter, D.C-Allan, T.A.Arias, J. D. Joannopoulos, « *Iterative Minimisation Techniques for Ab_initio Total Energy Calculations : Molecular Dynamics* »
- [29] E. Dieulesaint, D. Royer. *Ondes élastiques dans les solides. Application au traitement du signal.* Ed. Masson, Paris 6, p 407 .1974.
- [30] F. Mouhat, F.-X. Coudert, *Phys Rev.B.* 90, 224104 .2014.
- [31] 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*, 46(4): p. 463-469, 2005.
- [32] F. Wooten: *Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York and London, 1972.
- [33] S. Saha , T. Sinha, and A. Mookerjee, *Structural and optical properties of paraelectric SrTiO₃. Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(14): p. 3325, 2000
- [34] F. Goubin, *Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques: application à la recherche d'absorbants UV inorganiques de deuxième génération.* Université de Nantes, 2003

Chapitre II :

Etude

Bibliographique

Chapitre II : Etude bibliographique

II.1. Introduction

Cette partie est une revue de la bibliographie sur la famille des phases Zintl A_2BX où A est un métal alcalin, B est un métal de transition et X est un élément du 13^{ème} au 16^{ème} group du tableau périodique des éléments. Dans cette partie, on s'attache seulement à présenter les composés Zintl de formule $A_2Cu P$ (A : Na, K) qui sont l'objet de cette étude. Nous commencerons tout d'abord par une description générale des phases Zintl. Nous exposons ensuite un bref historique relatant la découverte de ces matériaux et les travaux qui leur sont consacrés et on s'intéresse ensuite à leurs propriétés structurales où nous allons présenter une description détaillée de leur structure cristallographique.

II.2. Les phases Zintl

II.2.1. Définition des phases Zintl

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. Ce terme a d'abord été utilisé par F. Laves Pour indiquer un sous ensemble de composés dans la classe générale des intermétalliques. Nommé d'après Eduard Zintl, un scientifique allemand qui a été le premier à préparer systématiquement et à caractériser structurellement ces phases. Schaëfer, Eisenmann et [1] 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]

II.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

constituants 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 [2].

II.2.3. Les phases Zintl A_2CuP ($A=Na, K$)

II.2.3.1. Bref historique

En 1974, Eisenmann et al. [3] ont préparé et déterminé la structure cristalline de nouveaux composés ternaires $ACuX$ avec ($A=Ca, Sr$ et $X=Sb, Bi$). Ces composés sont compatibles avec la structure de type NiAs (Ni_2In). Deux ans plus tard, ils ont synthétisé des composés ternaires de formule générale A_2BX où A est un métal alcalin, B est un métal de transition et X est un élément du 15^{ème} groupe du tableau périodique. Ils ont obtenus trois composés intermétalliques polaires Na_2CuAs , K_2CuAs et K_2CuSb [4]. La diffraction des rayons X montra qu'ils cristallisent dans la structure orthorhombique du groupe d'espace $Cmcm$ où les deux éléments B et X forment une chaîne en zigzag le long de l'axe c . En 1977, Savelsberg et Schäfer [5] ont synthétisé d'autres nouveaux matériaux ayant les mêmes propriétés structurales, il s'agit des composés K_2AgX ($X=As, Sb$ et Bi) et Na_2CuP . En 1979, Schuster et al. [6] 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 [7] 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 . Plus, respectivement en 1985 et 1997, Eisenmann [8,9] obtint deux autres composés de cette même famille K_2CuP et K_2AgP . En 2010, Sung-Jin Kim et al. [10] ont synthétisé les intermétalliques polaires de formule A_2AuBi ($A = Na, K$) et K_2AuSb qui cristallisent aussi dans la structure orthorhombique Na_2CuAs . Les calculs TB-LMTO montrent que Na_2AuBi et K_2AuBi sont des semi-conducteurs à gaps indirectes respectivement 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 A 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 électroniques, optiques et élastiques.

II.2.3.2. Description de la structure

Les matériaux Zintl A_2CuP ($A=Na, K$) cristallisent dans La structure orthorhombique ($a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) du groupe d'espace est $Cmcm$ ($N^\circ:63$). La maille conventionnelle reconnut une 4 molécule de types A_2CuP ($A : Na, K$). Elle comporte au totale 16 atomes : 8 atomes de (potassium K ou sodium Na), 4 atomes de cuivre Cu et 4 atomes phosphores P .

Les atomes de (potassium K ou sodium Na) occupent le site 8g ($x, y, 1/4$), caractérisé par les deux coordonnées x et y libres (ne sont pas fixés par le groupe d'espace $Cmcm$). Les atomes de

cuivre Cu occupent le site 4b (1/2, 0,0) dans Na₂Cu P et (0,1/2,0) dans K₂CuP, au milieu des arrêts dans le plan (ab) de la maille conventionnelle. Les atomes phosphores P occupent le site 4c (0, y, 1/4), caractérisé par la coordonné y libre. La Figure II.1et Tableau II.1, Tableau II.2 : donnent un aperçu sur la structure orthorhombique et les paramètres structuraux des deux composés K₂CuP et Na₂CuP.

Tableau II.1:Les paramètres de maille du A₂CuP (A=Na,K).

| Paramètres de maille (Å) | Na ₂ Cu P | K ₂ Cu P |
|---------------------------|----------------------|---------------------|
| a | 8.67000 | 9.83900 |
| b | 6.98000 | 7.39700 |
| c | 5.30000 | 5.79500 |
| $\alpha = \beta = \gamma$ | 90° | 90° |

Tableau II.2:Les positions atomiques du A₂CuP (A=Na,K).

| Positions atomiques (Å) | Na | Cu | P | K | Cu | P |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| X | 0.327 | 0.500 | 0.000 | 0.331 | 0.000 | 0.000 |
| Y | 0.358 | 0.000 | 0.240 | 0.357 | 0.500 | 0.267 |
| Z | 0.250 | 0.000 | 0.250 | 0.250 | 0.00 | 0.250 |

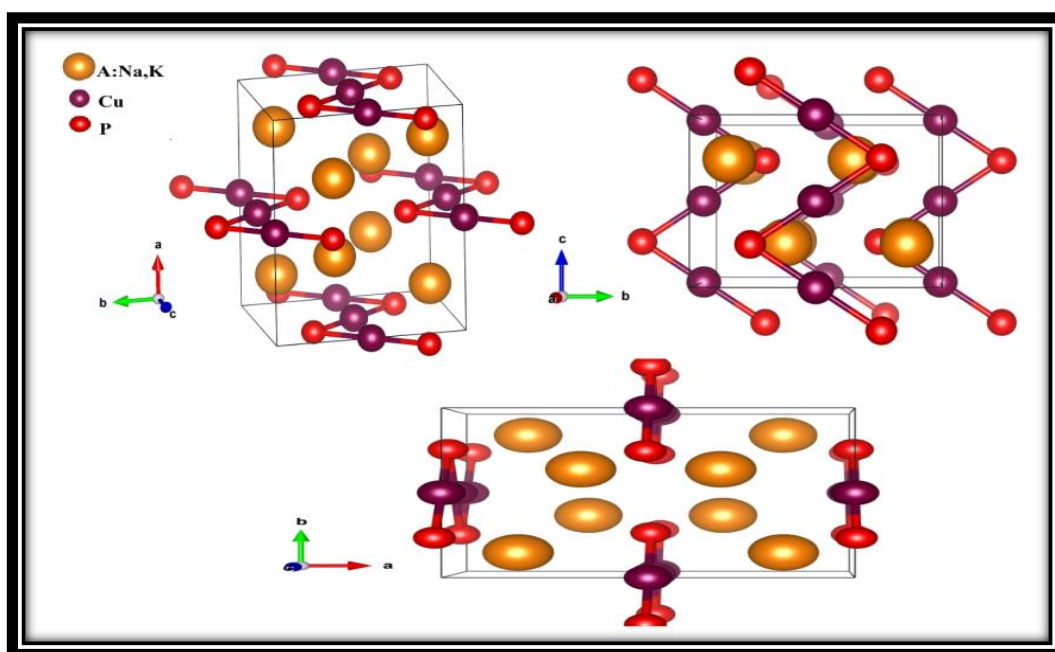


Figure II.1:La structure orthorhombique (Cmcm) de composé A₂CuP (A=Na,K).

La chaîne atomique en zigzag se compose de doubles liaisons P_Cu_P collinaires ayant l'atome de phosphore en commun séparés par un angle θ (de 72.3720° dans le cas de Na₂CuP et La longueur de la liaison Cu_P est égal 2.24421Å, un angle de 80.2697° dans le cas K₂CuP et La longueur de la liaison Cu_P égal 2.24756Å.

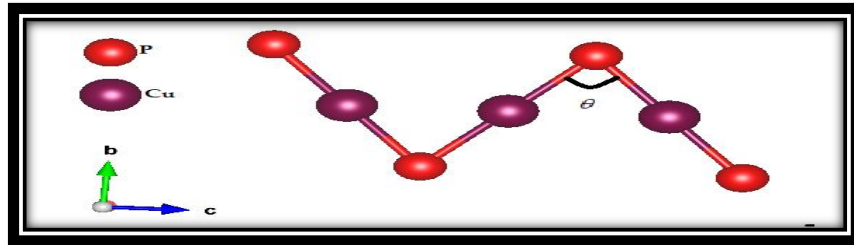


Figure II.2: La chaîne zigzag Cu-P.

II.3. Conclusion

Dans ce chapitre ont été présentés une recherche bibliographique sur les phases Zintl A_2CuP ($A : Na, K$). Ces composés sont donc prometteurs pour de nombreuses applications, par exemple :

- ❖ Supraconducteurs.
- ❖ Matériaux thermoélectriques.
- ❖ Matériaux pour stockage de l'hydrogène.

Il est donc important d'étudier leurs propriétés physiques inexplorées pour en déduire de nouvelles applications potentielles.

Références bibliographiques

- [1] I. Nandhakumar, N.White, S. Beeby, *Thermoelectric materials and devices*, Royal Society of Chemistry, RSC Energy and Environment Series 17, Gld.2017.
- [2] Wang, F., *Rationalizing th structures of Zintl and polar intermetallic phases*. 2011.
- [3] B. Eisenmann, G. Cordier, H. Schäfer, *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1974, pp. 457.
- [4] B. Eisenmann, G. Savelsberg, H. Schäfer, *Zeitschrift für Naturforschung B*, pp. 1344. 1976.
- [5] G. Savelsberg, H. Schäfer, *Zeitschrift für Naturforschung B*, pp. 745. 1977.
- [6] H.-U. Schuster, C. Mues, W. Jung, *Zeitschrift für Naturforschung B*, pp. 354.1979.
- [7] C. Mues, H.-U. Schuster, *Zeitschrift für Naturforschung B*, pp. 1055. 1980.
- [8] Savelsberg, G., Schafer, H. Z. N aturforsch. Teil B 33: 7 1 1. 1978.
- [9] Eisenmann, B., & Somer, M. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 40(11), 1419 1423.1985.
- [10] K. Sung-Jin, M. Gordon J., C. John D,*Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 636 .67-73.2010.
- [11] E. Dieulesaint, D. Royer. *Ondes élastiques dans les solides. Application au traitement du signal*. Ed. Masson, Paris 6,pp. 407. 1974.
- [12] F. Mouhat, F.-X. Coudert, *Physical Review B*. 90, 224104 2014.
- [13] Hosseini, S., T. Movlarooy, and A. Kompany, *First-principles study of the optical properties of PbTiO 3. The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 46(4): pp. 463-469.2005.
- [14] F. Wooten: *Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York and London, 1972.
- [15] Saha, S., T. Sinha, and A. Mookerjee, *Structural and optical properties of paraelectric SrTiO3. Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(14): pp. 3325. 2000.
- [16]Goubin, F., *Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques: application à la recherche d'absorbeurs UV inorganiques de deuxième génération*. Université de Nantes.2003.

Chapitre III:
Résultats et
discussions

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter et discuter les différents résultats de nos calculs concernant les propriétés structurales, élastiques et optiques, électroniques des deux composés polaires A_2CuP ($A : Na, K$). Nous rappelons ici qu'à ce jour, les résultats issus de cette étude pour la majeure partie des propriétés scrutées ne pas de répliques expérimentales pour être validées. Nous espérons ainsi, que notre étude fournira un encadrement pour les études postérieures.

III.2. Méthode et choix des paramètres de calcul

III.2.1. Détails de calculs

Les calculs des différentes propriétés citées précédemment sont basés sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche du pseudo potentiel (PP) associé à celui des ondes planes (PW) implémentés dans le code CASTEP [1]. L'interaction électrons ions a été traitée dans l'approximation du cœur gelé avec un pseudopotentiel à nombre conservé de type OTFG (On The Fly Generated pseudopotential nom conserving) pour lequel les états de valences considérées sont : $K : 3s^2 3p^6 4s^1$, $P : 3s^2 3p^3$, $Cu : 3d^{10} 4s^1$, $Na : 2s^2 2p^6 3s^1$.

Pour modéliser les effets d'échange et corrélation électroniques, nous travaillerons principalement dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA) tel qu'elle a été paramétrée par Perdew-Burk-Ernzerhof (PBE) [2]. Avant d'entamer ces calculs pour nos matériaux, nous avons commencé par une étude de convergence, pour choisir les meilleures les paramètres des calculs.

III.3. Etude de convergence

III.3.1. Choix de la taille de la base des ondes planes

Pour obtenir les bonnes valeurs de l'énergie cinétique de coupure E_{cut} , on varie l'énergie (E_{cut}) de 700 eV à 1500 eV avec un pas de 100eV pour chacune de ces valeurs, on détermine l'énergie totale et on trace la courbe de l'évolution de l'énergie totale en

fonction de l'énergie de coupure Figure III.1, pour les deux systèmes K_2CuP et Na_2CuP , l'énergie totale convergée est obtenue pour une énergie de coupure E_{cut} de 1200 eV avec pseudo potentiel (OTFG à nombre conservé). Le Tableau III.1, donne une idée sur la qualité des calculs effectués via la marge d'erreur relative de l'énergie totale du système Na_2CuP en fonction de E_{cut} .

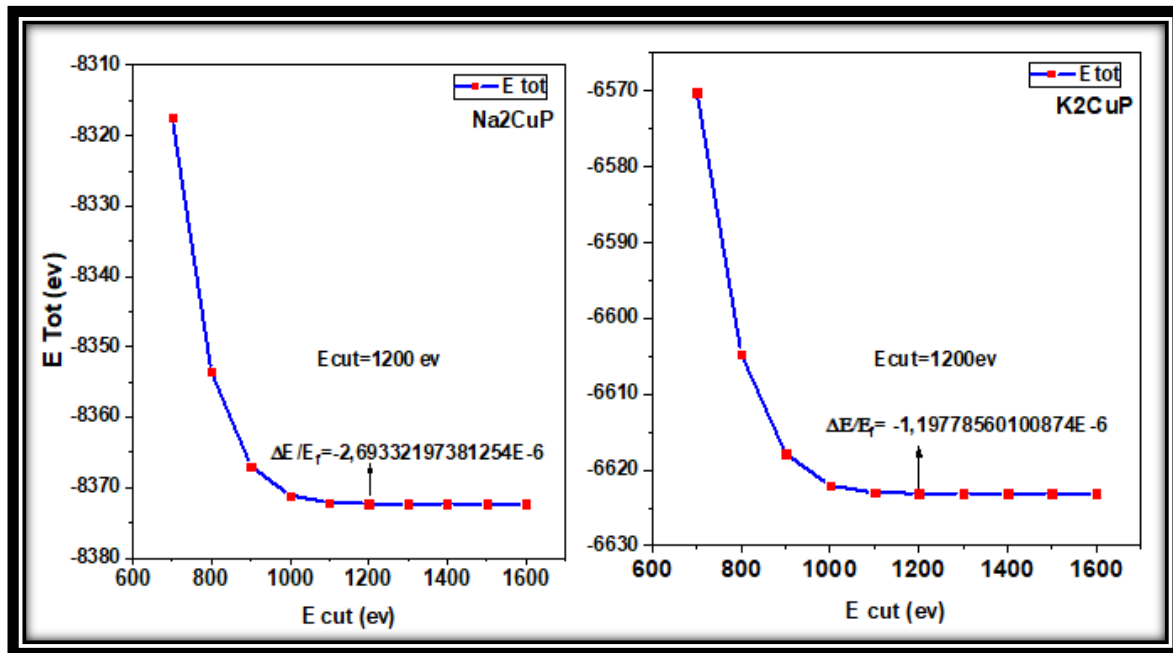


Figure III.1: L'étude de convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cut} pour les composés A_2CuP ($A : Na, K$)

Tableau III.1: Convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cut} pour $Na_2 Cu P$ avec la variation relative de l'énergie

| E_{cut} (ev) | Enrgie tot (ev) | $\Delta E_{Tot} / E_F$ |
|----------------|-----------------|--------------------------|
| 700 | -8317,432659336 | -0,00656 |
| 800 | -8353,587225247 | -0,00224 |
| 900 | -8366,966001381 | $-6,3907 \cdot 10^{-4}$ |
| 1000 | -8371,111217057 | $-1,43961 \cdot 10^{-4}$ |
| 1100 | -8372,124622428 | $-2,29183 \cdot 10^{-5}$ |
| 1200 | -8372,293950656 | $-2,69353 \cdot 10^{-6}$ |
| 1300 | -8372,306061791 | $-1,24696 \cdot 10^{-6}$ |
| 1400 | -8372,308411271 | $-9,66336 \cdot 10^{-7}$ |
| 1500 | -8372,31326459 | $-3,8665 \cdot 10^{-7}$ |
| 1600 | -8372,316501744 | 0 |

III.3.2. Échantillonnage de la zone de Brillouin (ZB)

Après avoir fixé la valeur d' E_{cut} , nous suivons les mêmes procédures de convergence pour déterminer le nombre de points K dans la première Zone de Brillouin, on varie les nombres de points K de $2 \times 2 \times 2$ à $12 \times 12 \times 12$ ainsi pour chacune de ces valeurs, on calcule l'énergie totale et on trace la courbe de l'évolution de l'énergie totale en fonction de N_{kpts} , pour les deux matériaux considérés dans cette étude, l'énergie totale convergée est obtenue pour une grille d'échantillonnage non décalée de $6 \times 6 \times 6$, soit 36 points k dans la zone irréductible de Brillouin (IZB). Cela donne une variation relative de l'énergie totale de l'ordre de 10^{-9} pour K_2CuP et de l'ordre de 10^{-7} pour Na_2CuP .

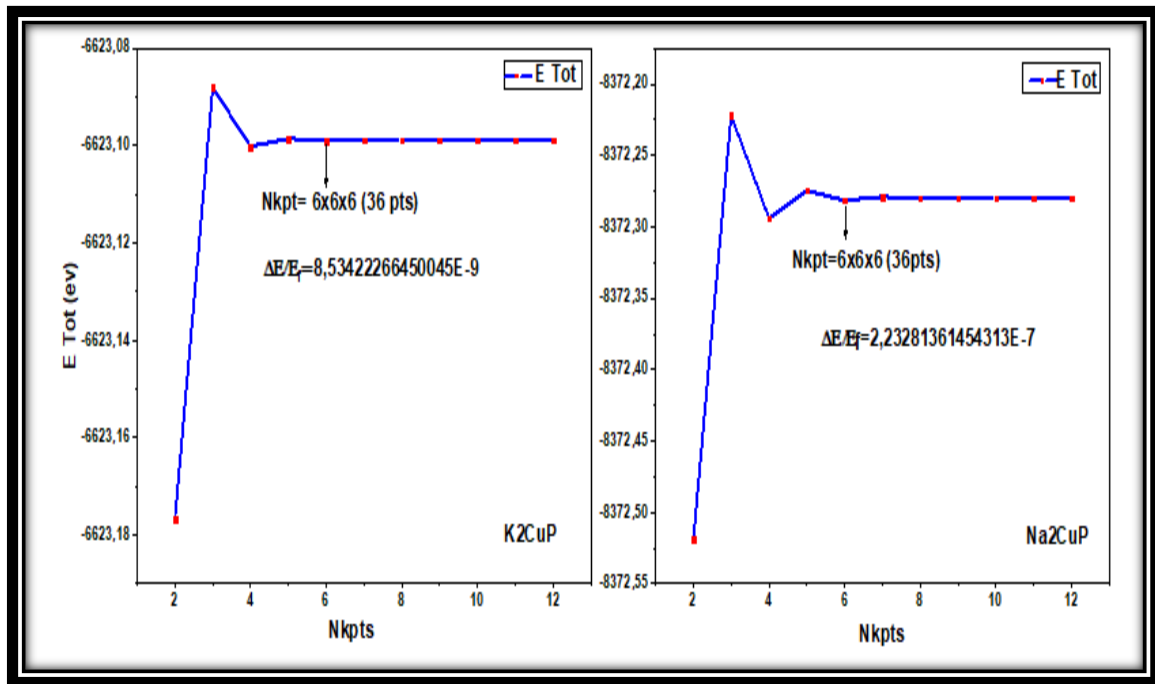


Figure III.2: L'étude de convergence de l'énergie totale en fonction de Nkpts pour A_2CuP (Na,K).

Les tests de convergence pour les deux composés étudiés, nous permettent de choisir comme paramètres de calcul les valeurs: $E_F = 1200$ eV et une grille d'échantillonnage de 6x6x6 soit 36 points k ce qui correspond à une séparation de 0.05 \AA^{-1} . Le choix de ces paramètres permet d'optimiser la précision en fonction des ressources informatiques disponibles.

Tableau III.2: Convergence de l'énergie totale en fonction de Nkpts pour Na_2CuP avec la variation relative de l'énergie

| Nkpts | Enrgie tot (ev) | $\Delta E_{Tot}/E_F$ |
|----------|-----------------|-------------------------------|
| 2x2x2 | -8372,51866317 | $2,85473142070424 * 10^{-5}$ |
| 3x3x3 | -8372,221901346 | $-6,89844682284799 * 10^{-6}$ |
| 4x4x4 | -8372,293950672 | $1,70725305230551 * 10^{-6}$ |
| 5x5x5 | -8372,274443568 | $-6,22710207260018 * 10^{-7}$ |
| 6x6x6 | -8372,281526446 | $2,23281361454313 * 10^{-7}$ |
| 7x7x7 | -8372,278853571 | $-9,5971591074425 * 10^{-8}$ |
| 8x8x8 | -8372,279964444 | $3,67130593508515 * 10^{-8}$ |
| 9x9x9 | -8372,279516313 | $-1,68125058502858 * 10^{-8}$ |
| 10x10x10 | -8372,27970855 | $6,1486240898998 * 10^{-9}$ |
| 11x11x11 | -8372,27961695 | $-4,79224322062743 * 10^{-9}$ |
| 12x12x12 | -8372,279657072 | 0 |

III.4. Propriétés physiques du composé A_2CuP (Na,K)

III.4.1. Propriétés structurales

L'étude des propriétés structurales est un point de départ à cause de leurs importances dans la compréhension d'autres propriétés élastiques, optiques et électroniques. Après avoir désigné les paramètres de calculs, nous procédons à l'optimisation de la géométrie d'équilibre du système

étudié. Cette étape nous permet d'obtenir une structure relaxée et plus stable qui correspond à une énergie totale minimale (donc l'état d'équilibre pour le système). Cela consiste à annuler les forces d'Hellmann Feynman [3,4] qui s'exercent sur les atomes du solide. Dans cette étude, la structure des composés polaires A_2CuP (A ; Na, K) est optimisée en variant l'ensemble des paramètres de maille a , b et c et les positions atomiques (x , y , z), tout en respectant la symétrie du système. Dans CASTEP, cette optimisation est réalisée de manière auto-cohérente par l'algorithme LBFGS. Nous avons déterminé avec succès la structure optimale pour ces composés, en utilisant les critères suivants: Tolérance en énergie : 5.0×10^{-6} eV/atome. Forces maximales : 0,005 eV/Å, et stress maximal : 0,01 GPa. Déplacement maximal : 5.0×10^{-4} Å. Les résultats obtenus (paramètres structuraux, positions atomiques, volumes et densités) des deux matériaux, sont présentés dans les **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et Tableau III.4 avec les données expérimentales disponibles [5] à titre de comparaison.

Tableau III.3: Les paramètres structuraux expérimentales (Exp) et calculés (Cal): Les paramètres de maille (a , b et c) volume (V) et la densité (ρ) pour les composés A_2CuP ($A=Na, K$).

| Système | K_2CuP | | | Na_2CuP | | |
|------------------------------|-----------------|---------|--------|-----------------|---------|--------|
| | Cal | Exp [5] | d% | Cal | Exp [5] | d% |
| Groupe d'espace, Z | Cmcm (No.63), 4 | | | Cmcm (No.63), 4 | | |
| Symétrie | Orthorhombique | | | Orthorhombique | | |
| Paramètres de maille | $a=9,971$ | 9,839 | 0.132 | $a=8,751$ | 8,670 | 0.081 |
| | $b=7,449$ | 7,397 | 0.052 | $b=6,979$ | 6,980 | -0.001 |
| | $c=5,812$ | 5,795 | 0.016 | $c=5,273$ | 5,300 | -0.02 |
| a/c | 1.715 | 1.697 | 0.018 | 1.659 | 1.635 | 0.024 |
| b/c | 1.281 | 1.276 | 0.005 | 1.323 | 1.316 | 0.007 |
| Volume | 431,787 | 421,755 | 10.032 | 322,120 | 320,738 | 1.382 |
| Densité (g/cm ³) | 2.65688 | 2.72008 | -0.063 | 2.89712 | 2.90960 | -0.012 |

Les résultats obtenus avec l'approximation GGA- PBE sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales disponibles pour les deux composés. Les écarts relatifs des valeurs obtenues pour les paramètres de maille (a, b, c), la densité et les rapports a/c et b/c par rapport aux résultats expérimentaux sont calculés par l'expression suivante :

$$d = (V_{Exp} - V_{Cal}) / V_{Cal} \times 100 \quad (III.1)$$

La déviation maximale entre les paramètres de maille calculés et ceux déterminés expérimentalement est de l'ordre de 1.32%. Les erreurs sur le volume calculé, la densité et les rapports a/c et b/c pour les deux matériaux est à moins de 0.30%, 1.04% et 0.39% respectivement.

Tableau III.4: Les coordonnées atomiques (x,y,z) expérimentales (Exp) et calculées (Cal) pour les composés A_2CuP ($A=Na, K$), et position de Wyckoff (P.W).

| | Atome | P.W. | X | | Y | | Z | |
|--------------------------|-------|------|---------|---------|---------|---------|------|--------|
| | | | Cal | Exp[5] | Cal | Exp[5] | Cal | Exp[5] |
| Na₂CuP | Na | 8g | 0.32626 | 0.32730 | 0.35666 | 0.35880 | 0.25 | 0.25 |
| | Cu | 4b | 0.5 | 0.5 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | P | 4c | 0 | 0 | 0.23933 | 0.24050 | 0.25 | 0.25 |
| K₂CuP | K | 8g | 0.33118 | 0.33170 | 0.35412 | 0.35730 | 0.25 | 0.25 |
| | Cu | 4b | 0 | 0 | 0.5 | 0.5 | 0 | 0 |
| | P | 4c | 0 | 0 | 0.26836 | 0.26770 | 0.25 | 0.25 |

Tableau III.5: Représente les distances interatomiques (Å) et l'angle pour les composés A_2CuP ($A=Na, K$)

| | | Distance (Å) | | Angle Cu_P_Cu | |
|--------------------------|-------|--------------|---------|---------------|---------|
| | | Cal | Exp[5] | Cal | Exp[5] |
| Na₂CuP | Na_Cu | 3.30028 | 3.28321 | | |
| | Cu_Cu | 2.63665 | 2.6500 | 71.8529 | 72.3720 |
| | Cu_P | 2.24684 | 2.24421 | | |
| | Na_P | 2.97045 | 2.95539 | | |
| K₂CuP | K_Cu | 3.76805 | 3.72346 | | |
| | Cu_Cu | 2.90645 | 2.89750 | 80.2059 | 80.2697 |
| | Cu_P | 2.25599 | 2.24756 | | |
| | K_P | 3.36356 | 3.33021 | | |

La structure des composés A_2CuP ($A=Na, K$) est particulièrement caractérisée par les chaînes en zigzag le long de l'axe c. La chaîne se compose d'une double liaison linéaire P-Cu-P ayant l'atome Cu en commun, et séparées par un angle aigu dont le sommet est l'atome pnéctogène.

III.4.2. Propriétés élastiques

III.4.2.1. Les constantes élastiques

Les constantes élastiques des solides relient entre les propriétés mécaniques et le comportement dynamique des cristaux. Elles donnent des informations importantes à propos de la nature des forces exercées dans les solides et sur la nature des liaisons entre les plans atomiques voisins. Le caractère de l'anisotropie des liaisons interatomiques et la stabilité mécanique de la structure peuvent également être déduits par la simple connaissance de ces constantes [6]. Dans ce travail, nous avons déterminé ces constantes à partir d'ajustements linéaires contraintes-déformations selon la loi de Hooke après optimisation de la géométrie, les critères adoptés dans ce processus d'optimisation sont : (i) Tolérance en énergie : $4 \cdot 10^{-6}$ eV/atome, (ii) Forces maximales : 0.01 eV/Å , (iii) Déplacement maximal : $4 \cdot 10^{-4}$ Å. Le tenseur de la rigidité de la structure orthorhombique

comporte 9 composantes qui sont : C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} et C_{23} . Les résultats de calcul des C_{ij} des composés A_2CuP ($A : Na, K$) sont illustrés dans le Tableau III.6

Tableau III.6: Les constantes élastiques C_{ij} calculées par GGA-PBE en GPa pour les composés polaires A_2CuP ($A = Na, K$).

| | C_{11} | C_{22} | C_{33} | C_{44} | C_{55} | C_{66} | C_{12} | C_{13} | C_{23} |
|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Na_2CuP | 71.14 | 69.09 | 62.65 | 36.76 | 13.22 | 11.33 | 8.33 | 7.52 | 32.68 |
| K_2CuP | 43.91 | 40.06 | 30.17 | 21.95 | 7.20 | 5.59 | 7.43 | 7.20 | 22.11 |

D'après les résultats de Tableau III.6 les valeurs de C_{11} , C_{22} , C_{33} sont plus grandes que les autres constants élastiques, ceci montre clairement que les matériaux considérés résistent mieux à la compression qu'au cisaillement. De plus les faibles valeurs de C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} et C_{23} indiquent que la stabilité mécanique de ces matériaux est principalement limitée par leurs faibles résistances au cisaillement.

III.4.2.2. Stabilité mécanique

Les résultats obtenus confirment les conceptions de la stabilité mécanique de Na_2CuP et K_2CuP dans la structure orthorhombique (voir les critères de Born dans le Chapitre I). Alors ces composés sont considérés mécaniquement stables.

III.4.2.3. Modules d'élasticité effectifs :

Les modules d'élasticités (élasticité isostatique B, cisaillement G, module de Young E et coefficient de Poisson) sont calculés dans l'approximation de Voigt-Reuss-Hill, 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 (voir dans le chapitre I), Nos résultats concernant ces grandeurs élastiques et le rapport B/G des composés A_2CuP ($A = Na, K$) dans l'approximation Voigt-Hill-Reuss, sont présentés dans le Tableau III.7.

Tableau III.7: Modules d'élasticités calculées par GGA-PBE en GPa pour les composés polaires A_2CuP ($A = Na, K$)

| | B_R | B_V | B_H | G_R | G_V | G_H | B_H/G_H | E | ν |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|
| Na_2CuP | 32.85 | 33.33 | 33.09 | 17.81 | 22.55 | 20.18 | 1.63 | 50.32 | 0.24 |
| K_2CuP | 20.37 | 20.85 | 20.61 | 8.69 | 12.11 | 10.40 | 1.98 | 26.71 | 0.28 |

Les faibles valeurs du module de cisaillement G comparées au module de compression B confirment que les matériaux considérés résisteraient mieux à une compression hydrostatique qu'à des contraintes de cisaillement. Le module de Young E qui est défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation (traction ou compression) uniaxiale, est habituellement utilisé pour fournir une mesure de la rigidité du solide. On remarque que le module de Young de Na_2CuP est

plus grand que module de Young de K_2CuP , on déduit alors que Na_2CuP est plus rigide. Le coefficient de Poisson ν , mesure la stabilité du cristal au cisaillement et prend des valeurs entre 0 et 0.5. Pour les systèmes où règnent des interactions interatomiques centrales, la valeur minimale de ν est de l'ordre de 0.25 [7] (i.e. cristaux ioniques $\nu = 0.25$ ou matériaux métalliques $\nu = 0.33$ [8]), cette valeur est souvent considérée comme une indication du caractère ionique important des liaisons interatomiques. Pour le composé Na_2CuP nous avons ($\nu = 0.24$) ce qui montre que les forces interatomiques dans ce système sont raisonnablement d'une nature centrale, alors que K_2CuP ($\nu = 0.28$) indiquant ainsi un caractère central dominant des forces interatomiques. Dans les deux cas, la nature ionique des liaisons doit être envisagée. Le rapport B_H/G_H donne une idée sur la ductilité d'un matériau. Lorsque ce rapport est supérieur à 1.75, on peut considérer le matériau comme ductile sinon on peut le classer comme fragile [9]. Les valeurs obtenues montrent que Na_2CuP ($B_H/G_H = 1.63$) doit être classé fragile tandis que K_2CuP ($B_H/G_H = 1.98$) serait classé ductile, et il résisterait mieux aux chocs thermiques.

III.4.2.4. Température de Debye

La température de Debye θ_D est la température à laquelle les vibrations des atomes dans le solide atteignent leur maximum de modes possibles. La valeur θ_D peut évoluer fortement d'un matériau à l'autre, principalement en fonction de la rigidité et de la densité de celui-ci. Plus la liaison chimique est rigide, plus la vitesse acoustique est grande et plus θ_D sera élevée [10].

Le Tableau III.8 : présente les résultats des calculs des vitesses de propagation longitudinale V_L , transversale V_t et moyenne V_m des ondes acoustiques élastiques isotropes et la température de Debye θ_D .

Tableau III.8: Température de Debye, vitesse de propagation des ondes longitudinales, transversales et moyennes pour A_2CuP ($A=Na, K$)

| | v_L (m/s) | v_t (m/s) | v_m (m/s) | θ_D (K) |
|-----------|-------------|-------------|-------------|----------------|
| Na_2CuP | 4550,718 | 2639,228 | 2928,877 | 320,537 |
| K_2CuP | 3602,27 | 1978,47 | 2205,50 | 218,908 |

Les faibles températures de Debye calculées, suggèrent que les deux matériaux ont de faibles conductivités thermiques et des faibles capacités calorifiques, elles seraient aussi un bon indicateur de la faible température de fusion de ces matériaux.

III.4.2.5. Anisotropie du comportement élastique

Pour étudier l'anisotropie du comportement élastique des deux intermétalliques polaires Na_2CuP et K_2CuP , nous avons calculé l'indice d'anisotropie universel A^u , le pourcentage d'anisotropie élastique en compression A_B et en cisaillement A_G , et les indices d'anisotropies en cisaillement A_1 , A_2 et A_3 (voir le Tableau I.4 dans chapitre I). Le calcul de ces paramètres permet de quantifier le degré d'anisotropie élastique dans nos matériaux et d'avoir une idée sur ces origines. Les valeurs obtenues sont données dans le Tableau III.9.

Tableau III.9: Les indices d'anisotropie calculées pour $A_2\text{CuP}$ ($A=\text{Na}, P$)

| | A^u | $A_B\%$ | $A_G\%$ | A_1 | A_2 | A_3 |
|-------------------------|-------|---------|---------|-------|-------|-------|
| Na_2CuP | 1.34 | 0.725 | 11.74 | 1.238 | 0.796 | 0.625 |
| K_2CuP | 1.98 | 1.16 | 16.45 | 1.471 | 1.107 | 0.323 |

Pour les deux systèmes L'indice d'anisotropie universel calculée ($A^u \neq 0$) indique que les matériaux considérés sont élastiquement anisotropes. Plus encore, le K_2CuP présente un degré d'anisotropie élastique plus important. Nous avons aussi calculé le pourcentage d'anisotropie en compression et en cisaillement tel que le pourcentage d'anisotropie élastique en cisaillement A_G est très grande que le pourcentage d'anisotropie élastique en compression A_B . Cela traduit une forte anisotropie en cisaillement dans les deux cas. L'anisotropie en cisaillement dans les plans principaux peut être caractérisée par les facteurs d'anisotropie (A_1 , A_2 et A_3) est intimement liée au mouvement des dislocations et à la création et la propagation des fissures.

Les Figure III.3 et Figure 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 la Figure III.3 on peut facilement voir que le module de compressibilité est anisotrope pour les deux matériaux. On peut voir clairement que l'axe c dans le cas K_2CuP et l'axe a dans le cas Na_2CuP est le plus compressible, mettant en évidence la souplesse des liaisons mise en jeu le long des chaînes en zigzag suivant ces axes. De plus pour les deux matériaux, l'axe b se montre comme étant le plus résistant à la compression, indiquant ainsi la rigidité des liaisons le long de cet axe.

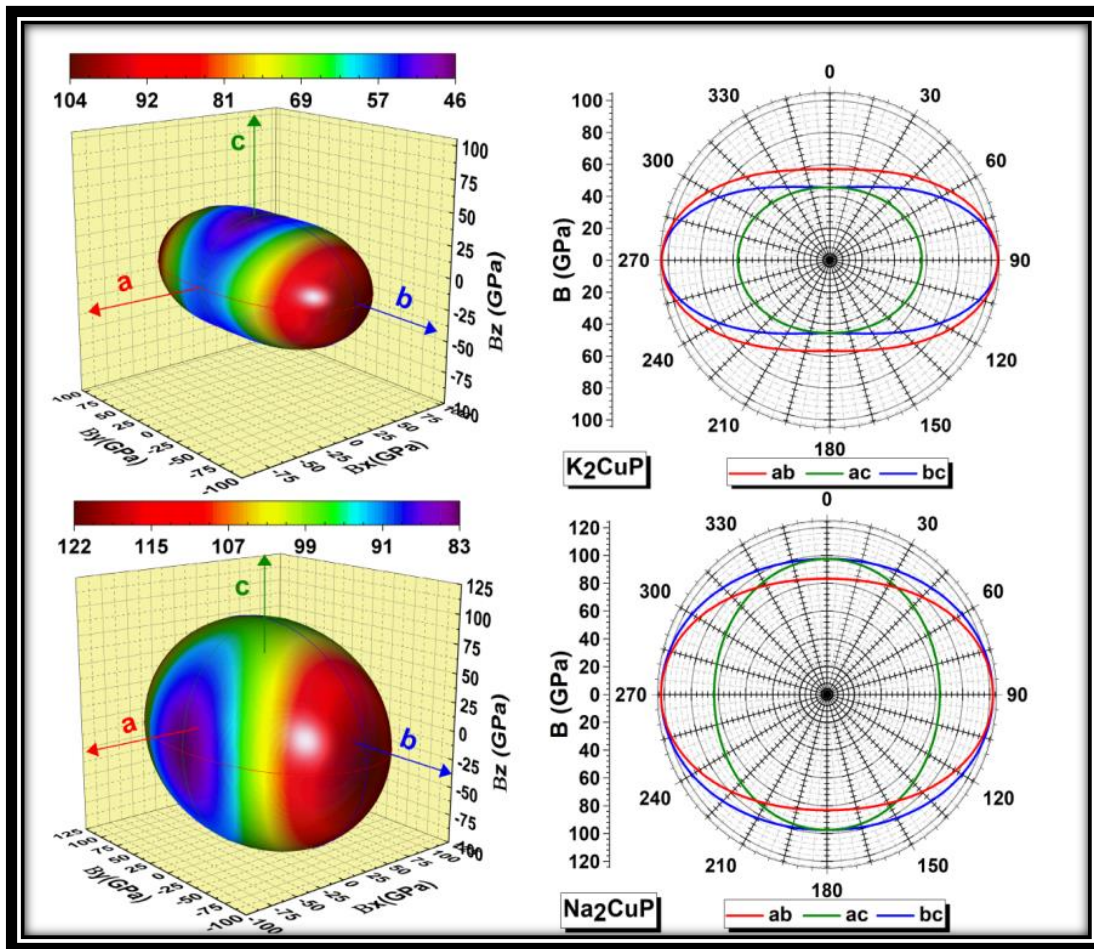


Figure III.3 : Représentation 3D de la dépendance du modules de compressibilité (partie gauche) et les intersections de la surface avec les plans (xy) , (xz) , (yz) (partie droite) pour les composés A_2CuP ($A=Na,K$).

Les deux matériaux possèdent un comportement anisotrope du module de Young. Les deux surfaces obtenues, dévient considérablement de la forme sphérique idéale confirmant ainsi le caractère anisotrope du module de Young pour les deux matériaux. Nous présentons sur les panneaux droits de la Figure III.4 des coupes transversales de la surface 3D dans les trois plans principaux On peut conclure à partir de ces diagrammes que le maximum de E est obtenu lorsque le matériau est sollicité suivant les bissecteurs du plan (bc) ou parallèlement à l'axe a . Tandis que le minimum est obtenu lorsque le matériau est sollicité suivant les bissecteurs des plans (ab) et (ac) .

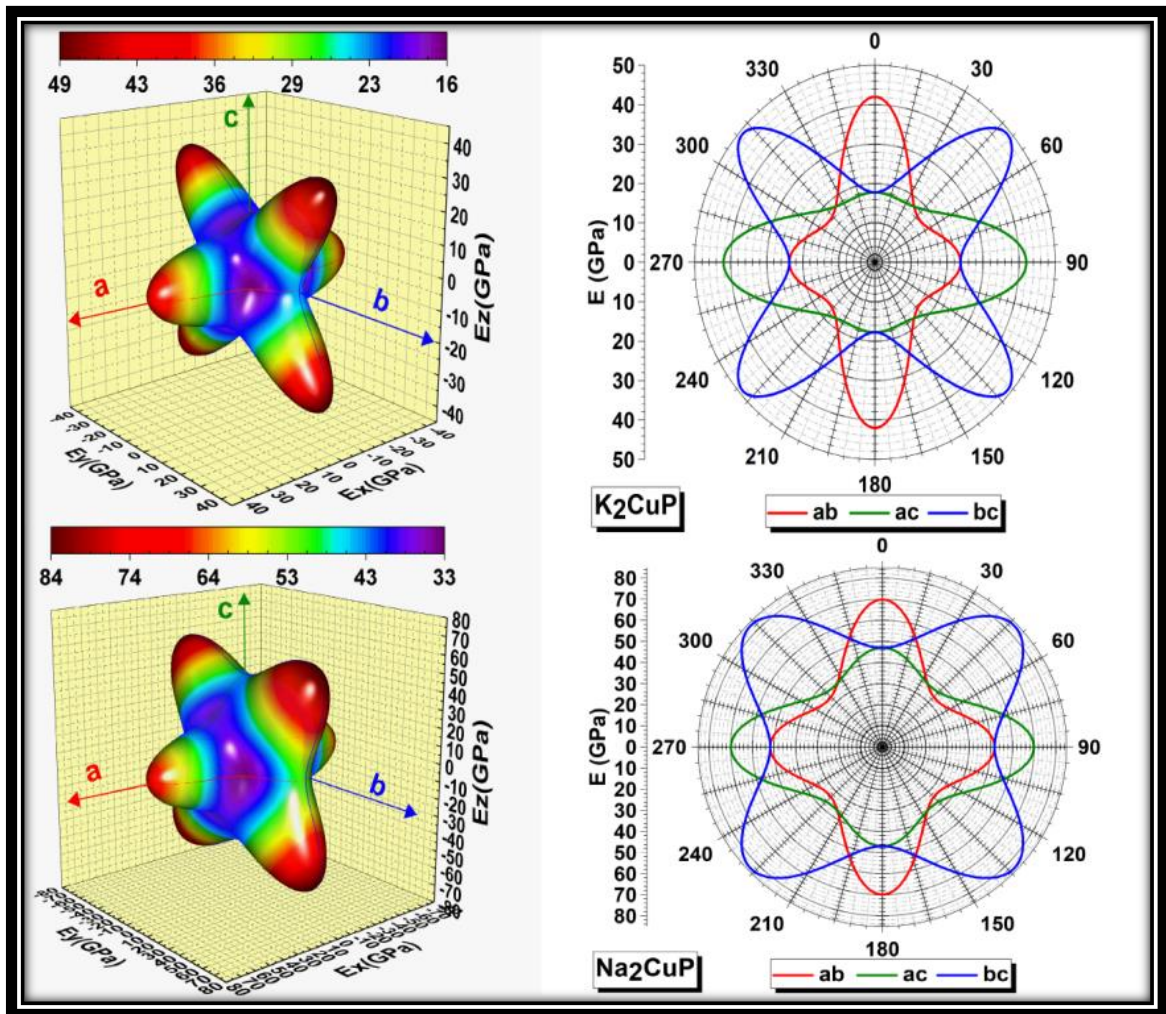


Figure III.4: Représentation 3D de la dépendance du modules de Young E (partie gauche) et les intersections de la surface avec les plans (xy) , (xz) , (yz) (partie droite) pour les composés A_2CuP ($A=Na, K$)

III.4.3. Propriétés électroniques

Dans ce travail, l'étude des propriétés électroniques a été réalisé en utilisant l'approximation GGA-PBE avec une grille d'échantillonnage plus dense de points k ($15 \times 15 \times 15$) ce qui correspond à 512 points pour une valeur de séparation maximale de 0.001 \AA^{-1} suivant les axes.

III.4.3.1. Diagramme de dispersion des bandes d'énergie

Les solides ont une structure de bandes qui révèle les valeurs propres associées aux bandes de conduction et de valence suivant des directions spécifiques dans la zone de Brillouin d'une structure particulière de cristal. Pour donner une idée sur les utilisations potentielles et la notion de conductivité électrique du matériau il faut déterminer la bande interdite (le gap d'énergie).

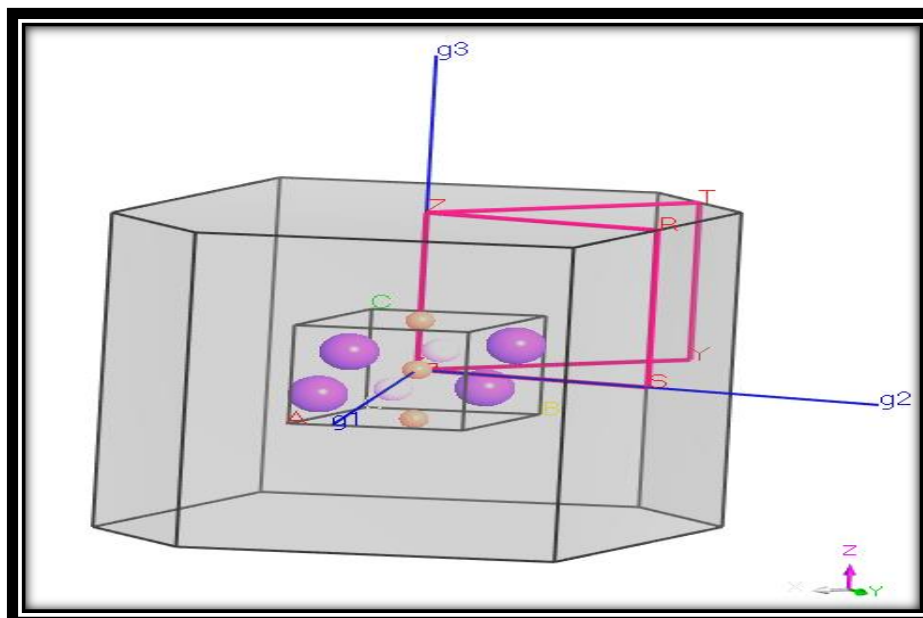


Figure III.5: Première zone de Brillouin pour le réseau orthorhombique ($Cmcm$) et les points k de haute symétrie. ($g1$, $g2$ et $g3$ sont les vecteurs du réseau réciproque)

Figure III.5, représente illustre la zone de Brillouin de la maille élémentaire orthorhombique avec les principaux points de haute symétrie correspondants.

$G(0, 0, 0)$. $Z(0, 0, 1/2)$. $T(-1/2, 1/2, 1/2)$. $S(0, 1/2, 0)$. $R(0, 1/2, 1/2)$. $Y(-1/2, 1/2, 0)$. $Z(0, 0, 1/2)$.

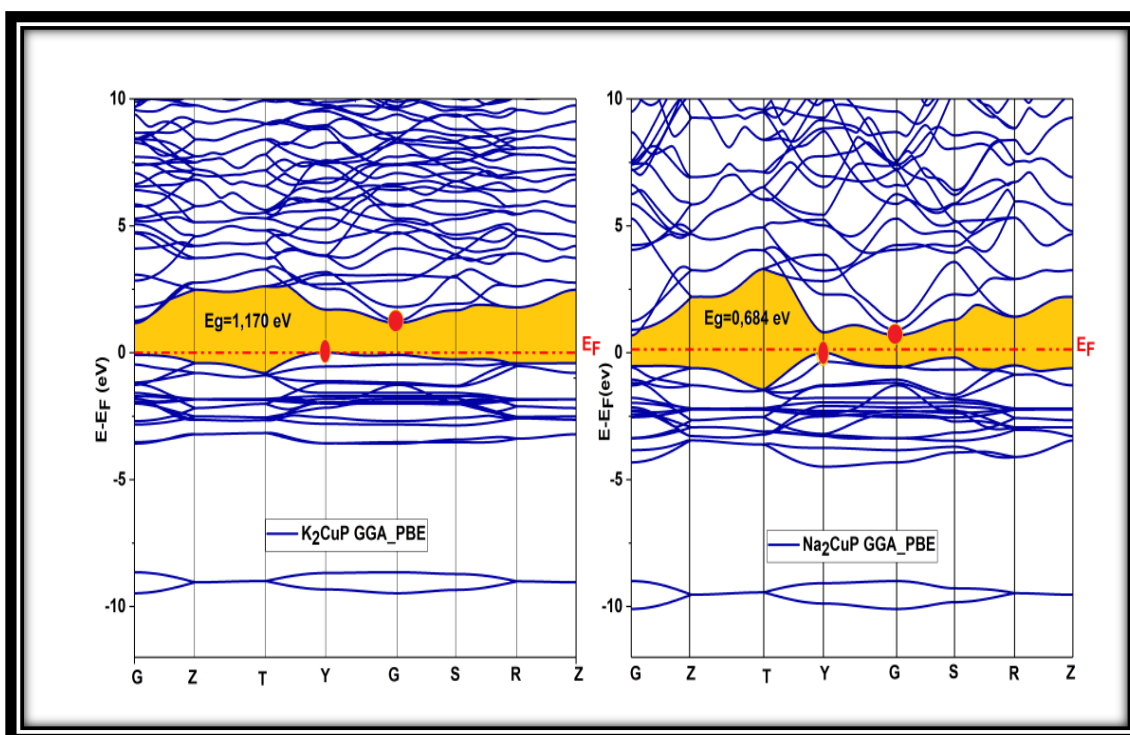


Figure III.6: Structure des bandes d'énergie du A_2CuP ($A=Na, K$) calculée par GGA_PBE.

L'analyse des diagrammes des bands structure montre que nos martiaux sont

- ❖ Des semi-conducteurs à faibles gaps, qui sont de 1.170eV pour K_2CuPet de 0.684 eV pour Na_2CuP .

- ❖ Le gap est un indirect pour les deux matériaux, par évidence du maximum de la bande de valence situé au point G et du minimum de la bande de conduction au point L
- ❖ Au voisinage du niveau de Fermi, le spectre de la bande de conduction est plus dispersif qu'en dessous (bande de valence). Ceci implique une faible masse effective des électrons et par conséquent une bonne conductivité électronique.

III.4.3.2. Densité d'état électronique

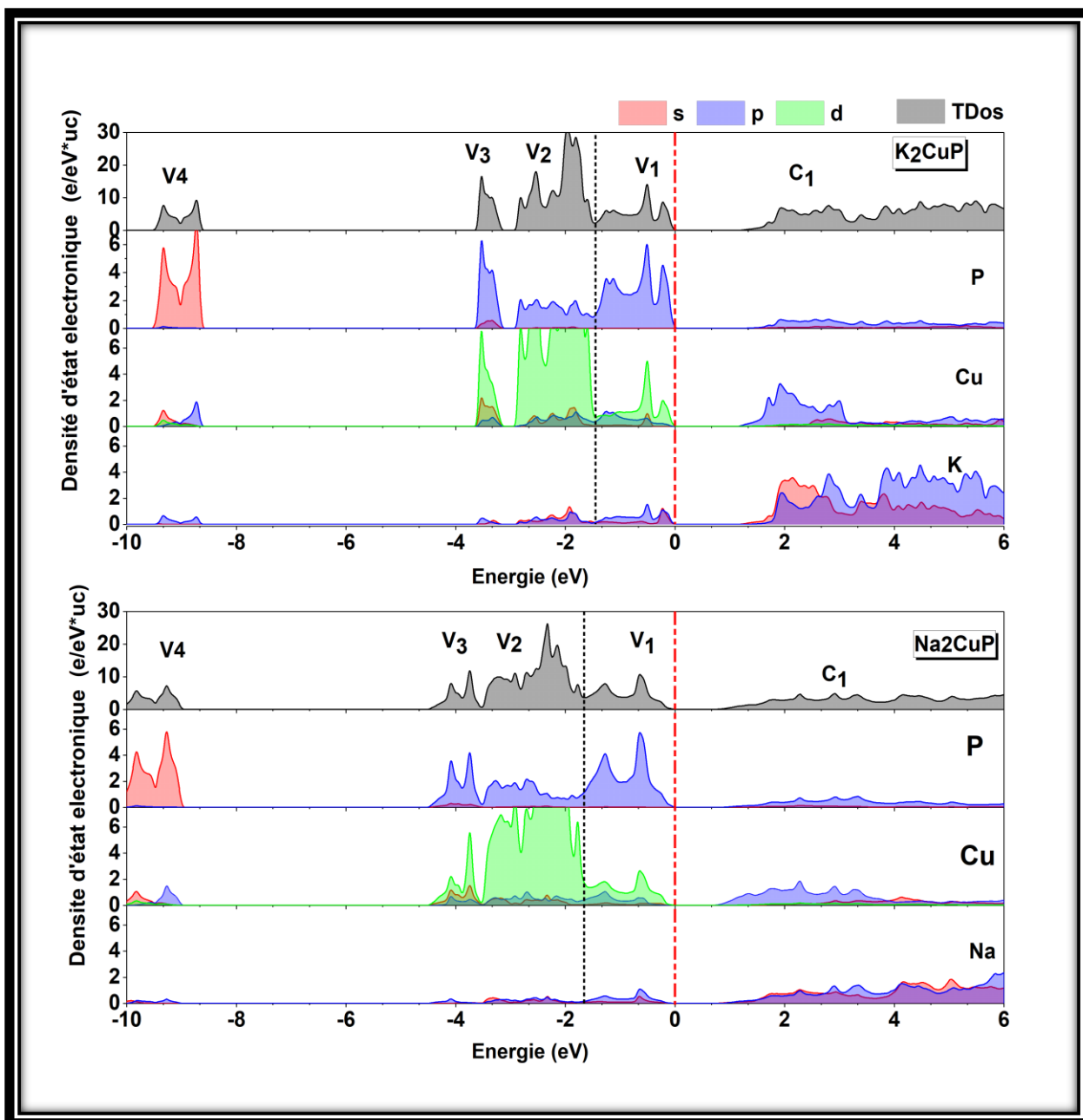


Figure III.7: La DOS totale et partielles du A_2CuP ($A : Na, K$) dans l'approximation GGA_PBE

Les spectres des densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) ces composées caractérisent par deux structures (Figure III.7). Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.

Le premier sous-dessous d' E_F (La bande de valence) est constitué de quatre parties séparées (V_1 , V_2 , V_3 et V_4).

- ❖ La première région noté V_1 localisée juste en dessous du niveau de Fermi à environ -1.65, (-1.45) pour Na_2CuP , (K_2CuP) respectivement. Cette région est principalement dominée par un pic intense des états P-p
- ❖ La deuxième région noté V_2 est principalement dominée par un pic intense des états Cu-3d (Les contributions des atomes Cu est pratiquement identiques).
- ❖ La troisième (le pic noté V_3) est une mixture des états Cu-d, Cu-s et P-p et une contribution marginale des états P-s.
- ❖ La quatrième région noté V_4 , localisée entre -10.12eV, (-9.48 eV) et -8.99 eV (-8.61eV) pour Na_2CuP (K_2CuP), est principalement dominée par les états P-s.

La deuxième au-dessus d' E_F (la bande de conduction) est constituée d'une seule et unique partie C_1 . Elle est dominée par l'état s et p des atomes constituant le composé $Na_2CuP(K_2CuP)$.

III.4.3.3. Analyse des populations de Mulliken

L'analyse des populations de Mulliken est l'analyse de la distribution de charge en terme de population des orbitales moléculaires. Elle permet d'avoir une idée sur la nature des liaisons entre les atomes. Pour les matériaux Na_2CuP , K_2CuP , on a calculé les valeurs de population qui sont présentées dans le Tableau III.10.

Tableau III.10:Analyse population de Mulliken des liaisons atomiques et charges transférées dans les matériaux polaires A_2CuP ($P=Na, K$).

| | | S(e) | P(e) | d(e) | Totale (e) | Charge(e) |
|-----------|---------|------------|------|----------|------------|-----------|
| Na_2CuP | Na | 2.13 | 6.21 | 0.00 | 8.34 | 0.66 |
| | Cu | 0.86 | 1.09 | 9.75 | 11.70 | -0.70 |
| | P | 1.68 | 3.95 | 0.00 | 5.63 | -0.63 |
| K_2CuP | K | 2.17 | 6.12 | 0.00 | 8.30 | 0.70 |
| | Cu | 0.92 | 1.05 | 9.77 | 11.74 | -0.74 |
| | P | 1.69 | 3.98 | 0.00 | 5.66 | -0.66 |
| GGA-PBE | Liaison | Population | | Longueur | | |
| Na_2CuP | P_Cu | 0.77 | | 2.24687 | | |
| | Cu_Cu | 0.53 | | 2.63666 | | |
| | Na_Cu | -0.27 | | 3.20113 | | |
| | Na_P | 0.05 | | 3.11655 | | |
| K_2CuP | P_Cu | 0.85 | | 2.25601 | | |
| | Cu_Cu | 0.33 | | 2.90646 | | |
| | P_K | 0.45 | | 3.36358 | | |
| | K_Cu | -0.30 | | 3.45029 | | |

L'analyse des populations de Mulliken Tableau III.10 indique les états d'oxydations fictifs $Na_2^{+0.66} Cu^{-0.70} P^{-0.66} (K_2^{+0.70} Cu^{-0.74} P^{-0.66})$. Cela indique que :

- Dans Na_2CuP , chaque atome de Na (l'unité cationique) transfère une charge égale (0.66×2) électrons vers l'unité polyanionique (CuP)
- Dans K_2CuP chaque atome de K (l'unité cationique) transfère une charge égale (0.70×2) électrons vers l'unité polyanionique (CuP)
- L'atome de cuivre reçoit 0.70 (0.74) électrons de la charge transférée depuis les atomes du phosphore P reçoit 0.63 (0.66) dans Na_2CuP (K_2CuP).

Dans une liaison ionique pure l'état d'oxydation du potassium K ou sodium Na est +1, celle du phosphore P est -1 et celle de cuivre Cu est -1. Cela donne les états d'oxydations formelles $\text{Na}_2^{+1} \text{Cu}^{-1} \text{P}^{-1}$ ($\text{K}_2^{+1} \text{Cu}^{-1} \text{P}^{-1}$). Donc les liaisons établies entre les atomes dans ces deux systèmes ne sont pas purement ioniques.

La Figure III.8 représentent la différence de densité électronique pour les deux composés K_2CuP (partie gauche) et Na_2CuP (partie droite) qui permet d'envisager la liaison entre P et Cu . On peut voir clairement la nature covalente de la liaison P-Cu . En effet, sur cette figure, qu'il y a une interaction entre les charges de P et Cu , tel que ces deux atomes mettent en commun une partie de leur charge de valence (zone rouge commune le long de la liaison Cu-P), donc à partir de ces résultats et l'analyse des populations électroniques de la liaison P-Cu (Figure III.9), on déduit que la liaison Cu-P des chaines en zigzag le long de l'axe c , est d'un caractère covalent fort, tandis que les faibles populations de la liaison Na-Cu et K-Cu confirment sa nature nom ionique.

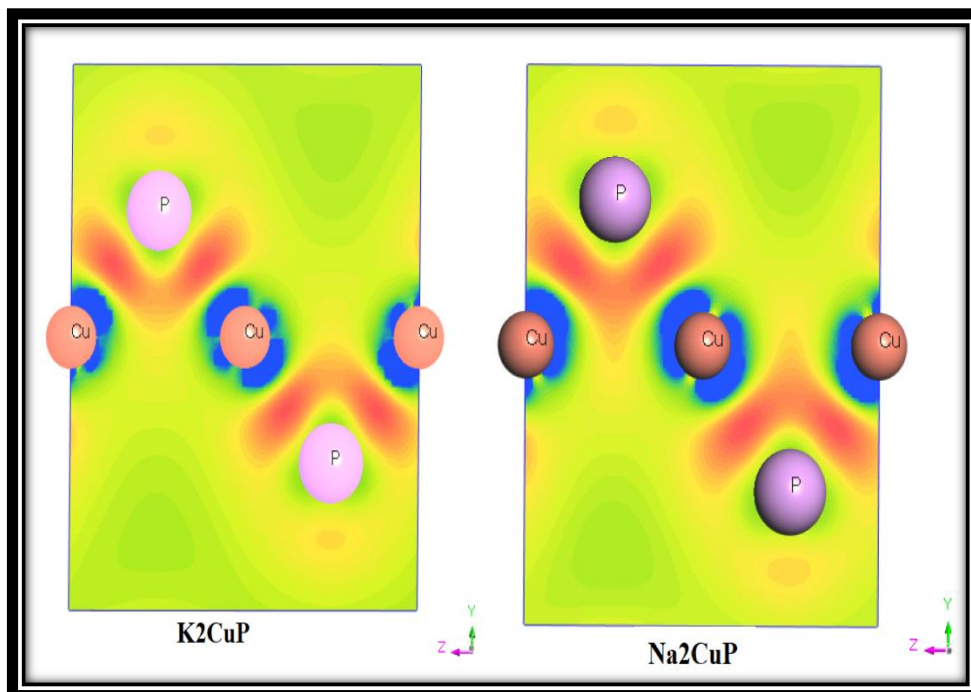


Figure III.8 : La différence de densité électronique pour les deux composés K_2CuP (partie gauche) et Na_2CuP (partie droite).

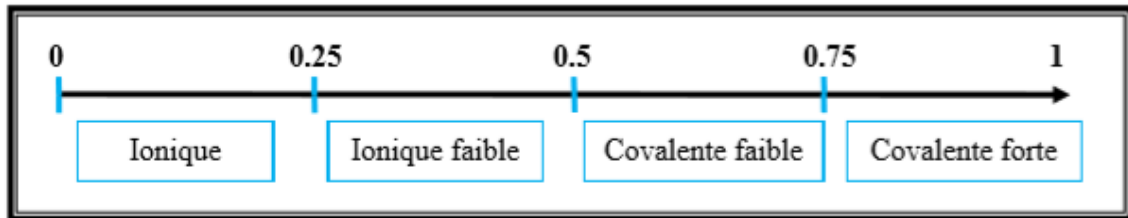


Figure III.9: La classification de la nature des liaisons selon l'analyse des populations de Mulliken.

III.4.4. Propriétés optiques :

Les paramètres optiques d'un matériau se déduisent par la simple connaissance de sa fonction diélectrique. Cette grandeur peut être estimée par un calcul ab-initio et cela donne accès à d'autres paramètres physiques tel que l'indice de réfraction n , le coefficient d'extinction k , et le coefficient d'absorption α . Afin d'apporter un éclairage simple sur la réponse optique de nos matériaux vis-à-vis un rayonnement électromagnétique, nous avons calculé les paramètres optiques suivant les trois directions de propagations de l'onde incidente [100], [010] et [001] par l'approximation GGA-PBE moyennant une grille d'échantillonnage plus dense des points k $15 \times 15 \times 15$, pour une séparation maximale de 0.05 \AA^{-1} suivant les trois axes principaux du réseau réciproque et correspondant à 512 points k .

III.4.4.1. La fonction diélectrique

Elle est constituée d'une partie réelle $\text{Re}\varepsilon(u,a)$ et d'une autre imaginaire $\text{Im}\varepsilon(u,a)$, les deux parties réelle et imaginaire sont liées l'une à l'autre via par la relation de Kramers-Kornig (voir Chapitre I).

La Figure III.10. Donne l'évolution des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour les composés Na_2CuP , (K_2CuP) dans la gamme d'énergie [0 eV et 15 eV] pour les trois polarisations parallèles aux axes [100], [010] et [001]. On observe que la réponse optique pour un rayonnement polarisé parallèlement à la direction [001] diffère sensiblement de celle obtenue pour une polarisation parallèle aux directions [100] et [010]. Cela indique clairement que les deux matériaux étudiés sont optiquement anisotrope et que les deux directions [100] et [010] sont optiquement équivalentes.

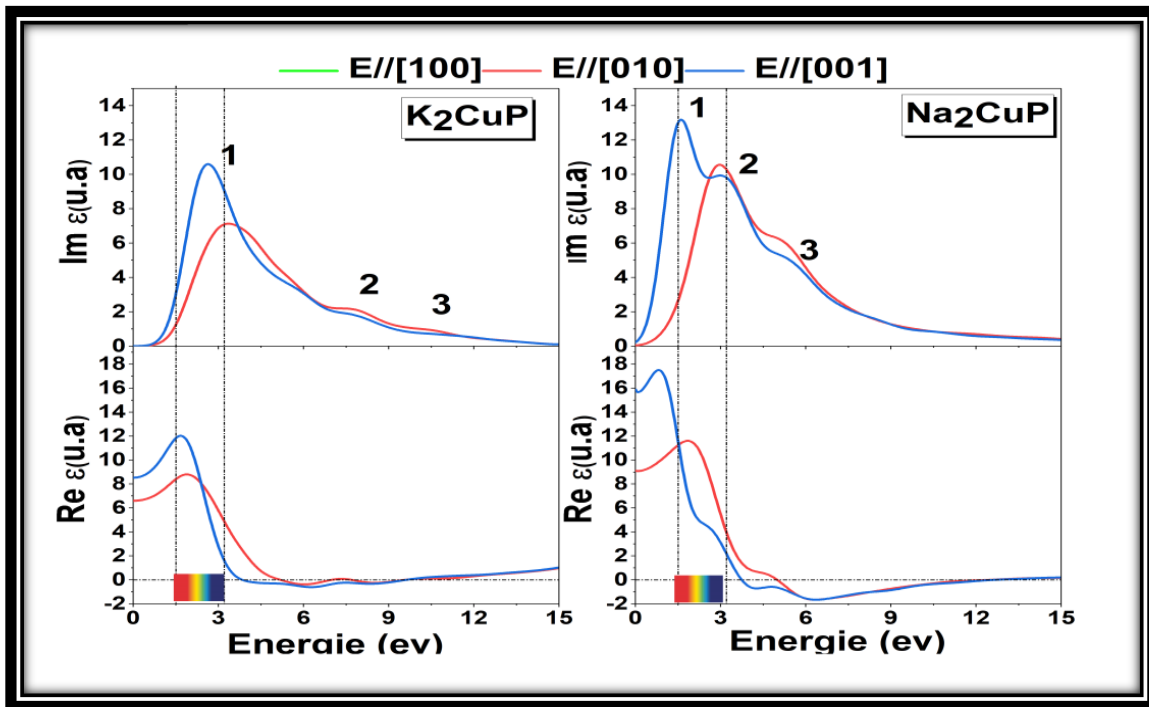


Figure III.10: Les spectres des parties imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon incident des composés $A_2\text{CuP}$ ($A=\text{Na}, \text{P}$).

La Figure III.10. Illustre la dépendance spectrale de la partie réelle de la fonction diélectrique. Pour une fréquence nulle : $\text{Re } \epsilon(0)$ est un paramètre important. Sa valeur calculée est 9.11 (6.60) suivant la direction [100] et 15.88 (8.53) suivant la direction [001] pour Na_2CuP (K_2CuP), puis elle augmente rapidement pour atteindre un maximum dans le domaine spectral s'étale entre IR vers visible. Par la suite $\text{Re}(\epsilon)$ diminue rapidement pour devenir négative dans la région des UV.

Les différentes structures que l'on observe dans le spectre de la partie imaginaire la fonction diélectrique, peuvent être interpréter à travers la structure de bande ou les courbes TDOS du matériau considéré Na_2CuP (K_2CuP). Les pics le plus intenses notés '1' et '2' probablement dues aux transitions suivantes :

1^{er} pic : Cu-d vers Cu-p et P-p vers Na-s (K-s) pour Na_2CuP et K_2CuP .

2^{eme} pic : P-p vers Na-s (K-p), Cu-p vers Na-s(K-p), pour Na_2CuP et K_2CuP .

Le troisième pic noté '3' est due aux transitions : P-p vers Na-s (K-s), Cu-d vers Na-p(K-p) pour Na_2CuP et K_2CuP , on observe que la partie imaginaire de la fonction diélectrique atteint un maximum dans le visible puis elle diminue progressivement pour atteindre un minimum dans l'extrême UV traduisant ainsi la faible absorption de ces matériaux dans ce domaine spectral.

III.4.4.2. L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction

La réfraction d'un milieu peut être décrite par une seule quantité appelée l'indice de réfraction complexe $\tilde{n}(u.a)$. Cette quantité peut être obtenue facilement car on connaît les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique.

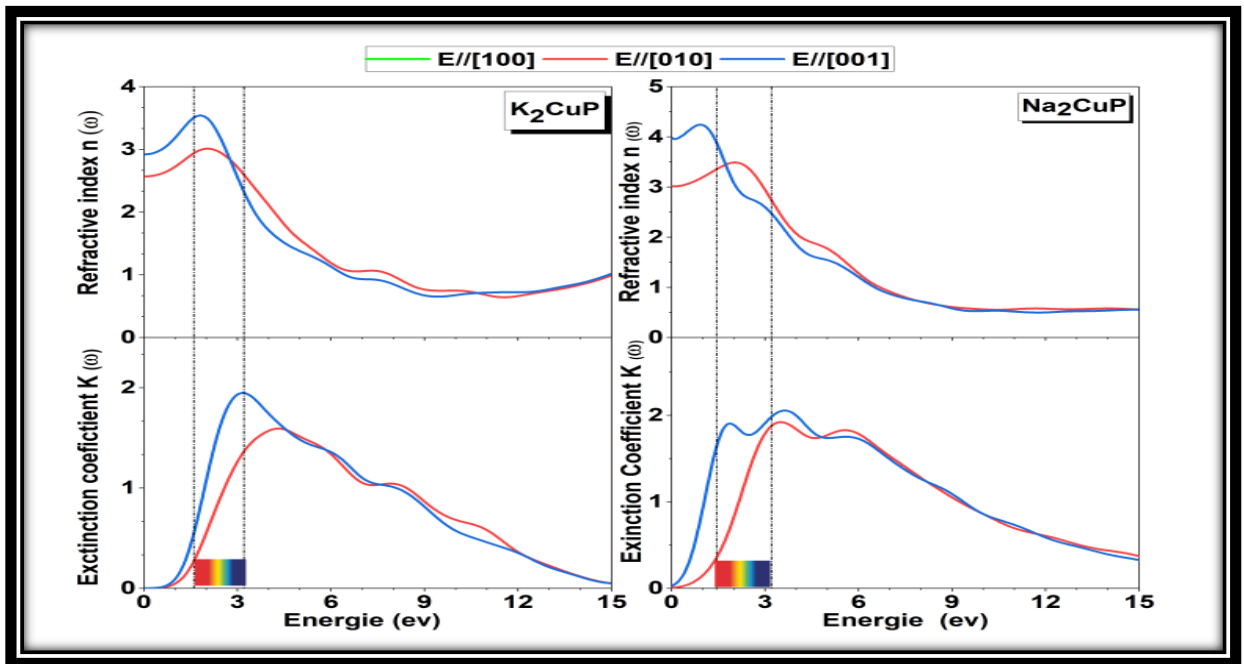


Figure III.11: Les spectres d'indice de réfraction n (a) et le coefficient d'extinction k (b) en fonction de l'énergie du photon incident des composés A_2CuP ($A=Na, K$).

La Figure III.11 donne l'évolution des parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction pour les composés Na_2CuP , (K_2CuP) telle que la valeur statique de n calculée dans notre approche par GGA-PBE est de 3.01 (2.56) suivant les directions de propagations [100] et de 3.98 (3.92) suivant les directions de propagations [001]. L'indice de réfraction est relativement élevé dans l'infrarouge, le visible et dans l'UV proche. Il augmente pour atteindre sa valeur maximale de 3.49 (3.01) a environs 2.02eV(2.01eV) suivant les directions de propagations [100], et 2.243, (3.54) a environs 0.91eV,(1.80eV) suivant les directions de propagations [001]. Dans la région des UVs, l'indice de réfraction diminue avec l'augmentation de l'énergie du rayonnement incident pour atteindre ces valeurs minimales dans l'UV lointain.

Le coefficient d'extinction k décrit l'atténuation du rayonnement électromagnétique lorsqu'il traverse un milieu matériel. La Figure III.11. Il reste nul jusqu'à environ 0.6 eV pour k_2CuP . Ceci traduit l'absence de transitions inter-bandes dans cette région spectrale, puis il s'élève jusqu'à sa valeur maximal 2.05, (1.95) pour Na_2CuP (K_2CuP) dans la direction de propagation [001]. k diminue progressivement d'une manière monotone dans la région spectrale qui correspond aux UVs.

II.4.4.3 Le coefficient d'absorption

Le spectre d'absorption de nos matériaux est représenté dans la Figure III.12 On observe qu'à basse énergies l'absorption des deux matériaux Na_2CuP (k_2CuP) est pratiquement nul. Ce comportement associé à leur faible réflectivité dans ce domaine spectral, traduit le fait que nos matériaux sont transparents aux rayonnements infrarouge. La valeur du seuil d'absorption correspond une énergie d'environ de 0.60 eV, (0.95eV) pour Na_2CuP (K_2CuP). Dans le domaine du

spectre ultraviolet, l'absorption de augmente rapidement jusqu'à atteindre une valeur maximale (absorption local) de $1.75 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ($1.37 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$) ce qui correspond à une énergie de 6.31eV (8.29eV) pour une polarisation parelle à la direction [100] et $1.70 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ($1.32 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$) à une énergie de 6.46ev (6.20eV) suivant la direction [100]. En outre, on note que les deux matériaux sont caractérisés par une large bande d'absorption qui s'étale de domaine visible vers l'extrême UV, suggérant ainsi que ces matériaux sont optiquement actifs dans ce domaine spectral.

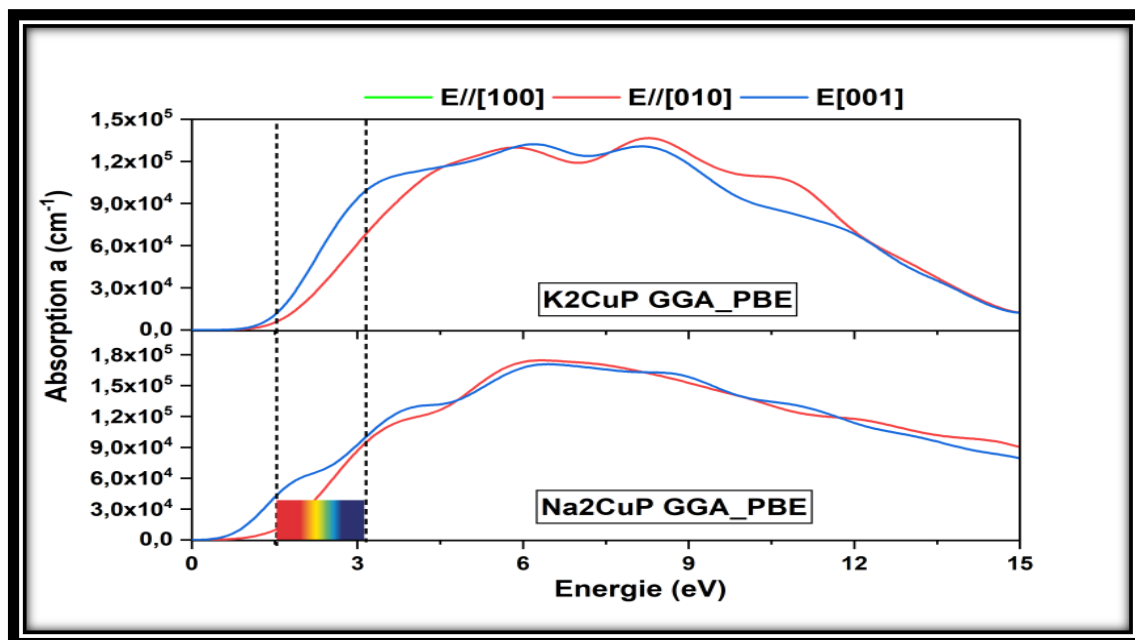


Figure III.12: Les spectres de l'absorption optique en fonction de l'énergie du photon incident des composés A_2CuP ($A=Na, K$).

III.5. Conclusion

Dans ce chapitre les propriétés structurales, électroniques et optiques des deux composés A_2CuP ($A : Na, K$) ont été présentés et discutés, Nos calculs DFT moyennent que la méthode des ondes planes et l'approche des pseudo-potentiels avec l'approximation GGA-PBE pour le traitement de l'échange corrélation, reproduisent fidèlement les données expérimentaux disponibles dans la littérature. L'étude des propriétés élastiques de ces deux systèmes a met en évidence leur stabilité mécanique, leur souplesse et leur faible résistance à l'usure. Ils possèdent une anisotropie élastique prononcée. et les calculs des rapports B/G montrent que Na₂CuP doit être classé comme un matériau fragile tandis que K₂CuP doit être ductile.

Les diagrammes des bandes d'énergie indiquent que les matériaux étudiés sont tous des semi-conducteurs à gaps indirectes. L'analyse des populations de Mulliken montre que la liaison Cu_P est d'un caractère covalent fort. La réponse optique a été calculée pour un large domaine spectral allant de l'infrarouge à l'ultraviolet. Les résultats obtenus indiquent que les matériaux considérés sont susceptibles d'absorber efficacement le rayonnement d'ultra-violet.

Références bibliographiques

- [1] 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.
- [2] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* 100, 136406, 2008.
- [3] H. Hellmann. Franz Deuticke, Leipzig, 1937.
- [4] R. Feynman, *Phys. Rev.* 56, 340 .1939.
- [5] C. Mues, H. U. Schuster, *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie* (33,1978-41,1986) 35, 1055-1058 .1980.
- [6] D. Errandonea, F. J. Manjón, "Pressure effects on the structural and electronic properties of ABX_4 scintillating crystals," *Progress in Materials Science*, vol. 53, pp. 711-773, 2008
- [7] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnádi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov, L. Hultman. *Phy. Rev. B* 79, 125122.2009
- [8] J. haines, J. Leger, G. Bocquillon. *Annu. Rev. Mater. Res.* 31, 1.2001.
- [9] S.F. Pugh, *P.M.*, 45: p. 823.1954
- [10] HADDADI Khelifa, *Thèse de Doctorat, Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type $XN\text{Ca}_3$* , Université Ferhat Abbas de Sétif.

Conclusion

Générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude ab-initio sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des composés Zintl de la forme A_2CuP ($A : Na, K$), qui se cristallisent dans la structure orthorhombique et appartiennent au groupe $Cmcm$ ($N^\circ:63$). Les propriétés scrutées dans notre étude, ont été prédites pour la première fois en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudopotentiels ondes planes comme sont implémentés dans le code CASTEP. Les diverses propriétés étudiées ont été calculées en utilisant l'approximation du gradient généralisée de Perdew-Burke Ernzerhof GGA_PBE pour le traitement de l'énergie d'échange corrélation. Dans un premier temps, une optimisation de la géométrie moléculaire a été réalisée, puis les propriétés structurelles, élastiques et électroniques et optiques de deux matériaux Na_2CuP , K_2CuP respectivement ont été calculés. Les résultats de notre étude peuvent être résumés comme suit :

- ❖ Les paramètres de réseau calculés avec GGA PBE pour A_2CuP ($A : Na, K$) sont en bon accord avec les mesures expérimentales existantes.
- ❖ Les constantes élastiques C_{ij} des A_2CuP ($A : Na, K$) avec GGA PBE répondent au critère de stabilité mécanique. Nos calculs ont montré que les deux composés sont plus résistifs à la compression uniaxiale comparés au cisaillement.
- ❖ Les valeurs obtenues pour le coefficient de Poisson ont révélé la présence de la liaison ionique ce qui est en accord avec les résultats extraits de l'étude de la structure électronique de ces systèmes.
- ❖ En calculant les rapports B/G et basant sur la suggestion de Pugh, on a montré que K_2CuP doivent être classés comme matériau ductile, et Na_2CuP comme matériau fragile.
- ❖ La dépendance directionnelle des modules de Young et de la compressibilité linéaire et les indices d'anisotropie calculés indiquent que la réponse élastique de nos matériaux devrait être anisotrope.
- ❖ Les faibles températures de Debye calculées, suggèrent que les deux matériaux ont de faibles conductivités thermiques et des faibles capacités calorifiques.
- ❖ Les calculs effectués sur la structure électronique et les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) montrent que ces phases Zintl sont des semi-conducteurs à faibles gaps avec un gap indirect.
- ❖ Par l'analyse des populations de Mulliken, l'analyse des spectres de densités d'états atomiques (PDOS) et l'étude de la différence de densité électronique entre les atomes des composés. Nous avons montré que les liaisons chimiques entre $Cu-P$ sont covalentes fortes.

- ❖ Les paramètres optiques calculés pour une large gamme spectrale, montrent que ces deux composés sont transparents dans l'infrarouge et ils sont actifs dans le domaine du spectre ultraviolet avec une large bande d'absorption optique.

En raison de l'absence d'études antérieures (expérimentales ou théoriques) sur les différentes propriétés physiques de ces matériaux, nos résultats 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 أجرينا هنا دراسة نظرية للخصائص الفيزيائية لمركبات الـ Zintl A_2CuP ($A=K,Na$) في اطار نظرية الدالية لكثافة وباستعانة بمفاهيم اشباه الكمونات و الامواج المستوية المدرجة في برنامج CASTEP ضمن التقريب المعمم لطاقة التبادل والارتباط. أظهرت النتائج في ضل المقاربة النظرية المعتمدة أن الخصائص البنيوية المتحصل عليها في تتوافق جيد مع النتائج التجريبية السابقة المتوفرة . تبين من خلال دراستنا هذه ان المركب Na_2CuP ذو طبيعة هشّة و أن K_2CuP ذو طبيعة طيعة و سهل الانضغاط. كما ان كلا المركبان يملكان درجة عالية من عدم تماثلية المناحي . أظهرت الخصائص الإلكترونية أن هذه المواد أشباه موصلات ذات فجوات طاقة غير مباشرة ومتفاوتة القيم. تحليل موليكان ودراسة تباين توزيع الكثافة الشحنة بين ذرة Cu و P اظهرتا ان الرابطة بين Cu و P تساهمية صرفة . وفي دراستنا للخصائص الضوئية تبين لنا ان هذه المركبات نشطة ضوئيا في مجال الاشعة فوق بنفسجية وشفافة في مجال الاشعة الفوق حمراء.

الكلمات المفتاحية نظرية الدالية لكثافة, أشباه الكمونات, الأمواج المستوية, بتقريب التدرج المعمم , الخصائص البنيوية, الخصائص المرورية, الخصائص الالكترونية, الخصائص الضوئية, أشباه الموصلات, اطوار Zintl

Résumé : Nous avons mené ici une étude théorique des propriétés physiques des composés Zintl A_2CuP ($A = Na, K$) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, en utilisant le concept des pseudopotentiels et d'ondes planes dans le cadre de l'approximation du gradient généralisée de l'énergie d'échange et de corrélation telle qu'implémentée dans le code CASTEP. Dans l'approche adoptée, les résultats ont montré que les propriétés structurales obtenues sont en bon accord avec les résultats expérimentaux antérieurs disponibles. Cette étude a permis de constater que le Na_2CuP est fragile tandis que le K_2CuP est ductile et facilement compressible. De plus, les deux composés montrent une grande anisotropie élastique. Les propriétés électroniques ont montrées que ces matériaux sont des semi-conducteurs à gapes indirectes modérées de valeurs variables. L'analyse des populations de Mullikan et les cartes de déférence de densité électronique ont montré que la liaison Cu-P est hautement covalente. Dans notre étude des propriétés optiques, nous avons trouvé que ces composés sont optiquement actifs dans le spectre ultraviolet et transparents dans la région IR.

Mots clés: Théorie fonctionnelle de la densité, pseudopotentiels, ondes planes, approximation du gradient généralisé, propriétés structurales, propriétés élastiques, propriétés optiques, semiconducteurs, phases Zintl.

Abstract : Here, we conducted a theoretical study of the physical properties of the ternary Zintl compounds A_2CuP ($A=Na, K$) within the framework of the density functional theory, using the concepts of pseudopotentiels and plane waves within the generalized gradient approximation of exchange and correlation energy as implemented in the CASTEP code. In light of the adopted theoretical approach, the results showed that the obtained structural properties are in good agreement with the available previous experimental results. It was found through this study that Na_2CuP is brittle while K_2CuP is ductile and easily to compressible. In addition, both compounds show high extend of of elastic anisotropy. The electronic properties showed that these materials are semiconductors with moderate indirect band gaps of varying values. Mullikan population analysis and electron density deference maps showed that the Cu-P bond is highly covalent. In our study of the optical properties, we found that these compounds are optically active in the ultraviolet spectrum and transparent in the IR region.

Keywords: density Functional theory, pseudopotentials, plane waves, generalized gradient approximation, structural properties, elastic properties, optical properties, semiconductors, Zintl phases.