

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



## ***Mémoire de Master***

**Domaine :** Sciences de la matière

**Filière :** Physique

**Option :** Physique des matériaux

**Par :**

DJELLOULI Nour El Houda

### **THEME**

---

**Contribution à l'étude des matériaux  
intermétalliques polaires  $K_2CuPn$  ( $Pn=As, Sb$ )  
par une approche DFT**

---

*Soutenu publiquement le 25/06/2019 devant le jury composé de :*

Mr. BENTRIA Bachir

Pr.

Président

Mr. HALIT Mohamed

M.C.A

Examineur

Mr. SOUILEH Kouadri

M.A.A

Examineur

Mr. MAABED Saïd

M.A.A

Promoteur

**Année Universitaire 2018/2019**

## Dédicace

À mon premier commandement

À qui lui demander une étoile qui viendra à moi et me portera le ciel !  
À mes yeux simplement, pour celui qui s'est construit à partir de vous,  
j'étais mon père DJELLOULI.D, mon patron et mon compagnon étaient  
tout

Voici mon père ... en toute honnêteté, vous êtes la beauté papa !! Je  
m'excuse quand vous mentionnez votre nom, m'oubliez et ne m'aidez pas  
sauf si je regarde ses lettres

Il m'a appris que le bien n'a pas besoin d'une récompense.  
A celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, Qui s'est sacrifiée  
pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère.

A ma grande mère.

A mes frères : Mohamed, Mustapha, Alaa.

A mes sœurs : Yakout, Khadidja, Saada.

Ma mère a toujours dit que ton amie était ta fortune  
Merci ma sœur CHOUIAB Fatima.z d'être riche en amitié.

Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient  
toujours à mes côtés Manal, Houda, Hanan, Wiame, Assya et Khadidja.

En ce qui concerne les remerciements, qui sont d'un genre spécial, nous  
le dirigerons vers tous ceux qui nous nous sommes arrêtés sur notre  
chemin ou avons essayé de nous empêcher de marcher. Nous vous dirions  
que si vous n'étiez pas là, nous n'aurions pas ressenti le plaisir de chercher.

Tous ceux qui me sont chers...Merci



**NOUR**

## Remerciements

الحمد لله الذي هدانا لهذا وما كنا لنهتدي لولا ان هدانا الله

Avant tout, je tiens à remercier chaleureusement l'Université de  
**Ammar Telidji de Laghouat.**

Il m'est très difficile d'exprimer en ces quelques lignes toute ma gratitude et reconnaissance à mon encadreur **Mr. MAABED Saïd**, Maitre-Assistant-A à l'Université de Laghouat d'avoir proposé et dirigé ce travail, mais surtout d'avoir ménagé son temps pour mettre à ma disposition tous les moyens nécessaires. Je suis très reconnaissant envers lui pour son aide, ses conseils, sa compétence, mais aussi pour sa bonne humeur et sa haute modeste.

Je remercie vivement, le monsieur **BENTRIA Bachir**, professeur a l'université de Laghouat, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury.

Je remercie également tous les membres de jury, en l'occurrence Messieurs : **HALIT Mohamed**, Maître de Conférences-A et **SOUILEH Kouadri**, Maitre-Assistant-A pour acceptant d'examiner ce travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Mes plus sincères remerciements vont également à Messieurs **M. BOUCHENAF**, **M. HALIT** et **A. BENMAKHLOUF** pour toute leurs conseils, leurs aides techniques et leurs promptitudes à m'accorder tout l'espace que mes calculs m'amenaient à solliciter et une mention spéciale de **I. LEFKIER.**

Nos remerciements vont aussi à tous les enseignants et tout la famille du département.

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



**Merci à tous...**

# Table des matières

<b>Liste d'abréviations</b>	V
<b>Liste des figures</b>	VI
<b>Liste des tableaux</b>	VII
<b>Introduction générale</b>	1
<b>Références bibliographiques</b>	3
<b><u>Chapitre I</u> : Etude bibliographiques</b>	
Introduction	5
I.1 Les phases Zintl et les intermétalliques polaires	5
I.1.1 Définition des phases Zintl	5
I.1.2 Définition des phases intermétalliques polaires	6
I.2 Les intermétalliques polaires $K_2CuPn$ (Pn=As, Sb)	6
I.2.2 Bref historique	6
I.2.2 Description de la structure cristallographique	7
I.3 Les applications des phases Zintl	10
<b>Références bibliographiques</b>	11
<b><u>Chapitre II</u> : Le cadre théorique</b>	
Introduction	13
II.1 Equation de Schrödinger	13
II.1.1 Unités atomiques	14
II.2 Méthodes ab-initio basées sur la détermination de la fonction d'onde	15
II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)	15
II.2.2 L'approximation de Hartree et Hartree-Fock	16
II.2.2.1 L'approximation de Hartree	16
II.2.2.2 L'approximation de Hartree-Fock	17
II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	18
II.3.1 Cadre de la DFT	18
II.3.2 La densité électronique	18
II.3.3 Formulation mathématique de la DFT	19
II.3.3.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	19
II.3.3.2 L'approche de Kohn-Sham (KS)	20
II.3.3.3 La fonctionnelle d'échange et de corrélation	21
1) L'approximation de la densité locale (LDA)	21
2) L'approximation du gradient généralisée (GGA)	21
3) Les fonctionnels hybrides	22
II.3.3.4 Résolutions des équations Kohn-Sham et le cycle auto-Cohérent	23
II.4 Implémentation pratique de la DFT	24
II.4.1 Les systèmes périodique et théorème de Bloch	24
II.4.2 Echantillonnage de la première zone Brillouin	24
II.4.3 La méthode des ondes planes (PW)	24
II.4.3.1 L'énergie de coupure	25
II.4.4 La méthode des pseudo-potentiels (PP)	25
II.5 Présentation de code de calcul CASTEP	26
II.6 Les propriétés élastiques	27
II.6.1 Généralités	27

II.6.2 Anisotropie élastique	30
II.7 Les propriétés optiques	32
II.7.1 La fonction diélectrique	32
II.7.2 L'indice de réfraction	33
II.7.3 Le coefficient d'absorption	33
II.7.4 La réflectivité	33
<b>Références bibliographiques</b>	34
<b><u>Chapitre III</u> : Résultat et discussion</b>	
Introduction	37
III.1 Etude de la convergence	37
III.1.1 Choix de la taille de la base des ondes planes	37
III.1.2 Echantillonnage de la zone de Brillouin (ZB)	39
III.2 Propriétés structurales	40
III.3 Les propriétés élastiques	42
III.3.1 Tenseur des constantes élastique $C_{ij}$	43
III.3.2 Stabilité mécanique	43
III.3.3 Modules d'élasticité macroscopique	43
III.3.4 Anisotropie du comportement élastique	45
III.3.5 La température de Debye	48
III.4 Propriétés électroniques	48
III.4.1 Diagramme de dispersion des bandes d'énergie	48
III.4.2 Densité d'états électronique	50
III.5 Les propriétés optiques	53
III.5.1 La fonction diélectrique	54
III.5.2 L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction	55
III.5.3 La réflectivité	56
III.5.4 Le coefficient de d'absorption	57
<b>Références bibliographiques</b>	58
<b>Conclusion générale</b>	60

## Liste des abréviations

- BFGS:** Algorithme Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno.
- DFT:** Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory).
- DOS:** Densité d'états (Density of states).
- GGA:** Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation).
- GGA-PBE:** Generalized Gradient Approximation Perdew-Burk-Ernzerhof.
- IZB:** Zone irréductible de Brillouin.
- LDA:** Approximation de la densité locale (Local Density Approximation).
- PDOS:** Densité d'états partielle (Partial density of states).
- PP:** Pseudopotentiel (Pseudo-potential).
- PW:** Onde plane (Plane Wave).
- P.W:** Position de Wyckoff.
- SCF:** Cycle auto-cohérent (Self Consistent Field).
- TB –LMTO:** Tight-Binding –Linear Muffin-Tin Orbitals.
- TDOS:** Densité d'états totale (Total density of states).
- US-PP:** Pseudopotentiels ultradoux (Ultrasoft pseudopotential).
- ZB:** Zone de Brillouin (Brillouin zone).

## Liste des figures

<b>Figure I.1:</b> La structure orthorhombique (Cmcm) de $K_2CuAs$ et $K_2CuSb$	8
<b>Figure I.2:</b> Les chaines en zigzag dans la structure orthorhombique (Cmcm) de $K_2CuSb$	8
<b>Figure I.3 :</b> La chaine en zigzag Cu-Pn	9
<b>Figure I.4:</b> La structure Orthorhombique de $K_2CuAs$ et $K_2CuSb$ vue le long de l'axe c (c)	9
<b>Figure I.5:</b> La structure Orthorhombique de $K_2CuAs$ et $K_2CuSb$ vue le long de l'axe b (b)	10
<b>Figure II.1 :</b> Mise en œuvre de l'algorithme de l'approximation de Born-Oppenheimer	16
<b>Figure II.2:</b> Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	23
<b>Figure II.3:</b> Illustration qui schématise le potentiel all-électron, le pseudo-potentiel et leurs fonctions d'ondes correspondantes	25
<b>Figure III.1:</b> Convergence de l'énergie totale en fonction de $E_{cut}$ pour les composés $K_2CuPn$ (Pn=As, Sb)	38
<b>Figure III.2:</b> Convergence de l'énergie totale en fonction de nkpts pour $K_2CuAs$ et $K_2CuSb$	39
<b>Figure III.3:</b> Représentation 3D de la dépendance directionnelle du module de compressibilité (partie gauche) et les intersections de la surface avec les plans (xy), (xz), (yz) (partie droite) pour les composés $K_2CuPn$ (Pn= As, Sb)	47
<b>Figure III.4:</b> Représentation 3D de la dépendance directionnelle du module de Young (partie gauche) et les intersections de la surface avec les plans (xy), (xz), (yz) (partie droite) pour les composés $K_2CuPn$ (Pn= As, Sb)	47
<b>Figure III.5:</b> Première zone de Brillouin pour le réseau orthorhombique (Cmcm) et les points haute symétrie. ( $g_1$ , $g_2$ et $g_3$ sont les vecteurs du réseau réciproque)	49
<b>Figure III.6:</b> Structure des bandes d'énergie pour $K_2CuAs$ et $K_2CuSb$ calculée par GGA_PBE	50
<b>Figure III.7:</b> La densité d'états électroniques totale et partielle des composés $K_2CuPn$ (Pn=As, Sb)	53
<b>Figure III.8:</b> Les spectres des parties imaginaire (a) et réelle (b) de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon incident des composés $K_2CuPn$ (Pn=As, Sb)	55
<b>Figure III.9:</b> Les spectres d'indice de réfraction n (a) et du coefficient d'extinction k (b) en fonction de l'énergie du photon incident des composés $K_2CuPn$ (Pn=As, Sb)	56
<b>Figure III.10:</b> Les spectres de la réflectivité en fonction de l'énergie du photon incident des composés $K_2CuPn$ (Pn=As, Sb)	56
<b>Figure III.11:</b> Les spectres de l'absorption optique en fonction de l'énergie du photon incident des composés $K_2CuPn$ (Pn=As, Sb)	57

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1:</b> quelques matériaux de la famille $A_2BPn$	7
<b>Tableau I.2:</b> Les paramètres de maille pour $K_2CuAs$ et $K_2CuSb$	8
<b>Tableau I.3:</b> Les positions atomiques pour $K_2CuAs$ et $K_2CuSb$	8
<b>Tableau I.4:</b> Les distances interatomiques ( $\text{Å}$ ) et l'angle $\theta(^{\circ})$ pour les composés $K_2CuPn$ ( $Pn=As, Sb$ )	9
<b>Tableau II.1:</b> Les unités atomiques utilisés	14
<b>Tableau II.2:</b> Le nombre des constantes élastiques $C_{ij}$ pour chaque système cristallin	28
<b>Tableau II.3:</b> La signification physique de chaque module d'élasticité et son équation en fonction des $C_{ij}$ (méthodes de Voigt et Reuss)	29
<b>Tableau II.4:</b> La signification physique de chaque indice d'anisotropie et son équation correspondante	31
<b>Tableau III.1 :</b> Convergence de l'énergie totale en fonction de $E_{\text{Cut}}$ pour $K_2CuAs$ avec la variation relative de l'énergie	38
<b>Tableau III.2 :</b> Convergence de l'énergie totale en fonction de $nk_{\text{pt}}$ pour $K_2CuAs$ avec la variation relative de l'énergie	40
<b>Tableau III.3:</b> Les paramètres structuraux expérimentaux (Exp) et calculés (Cal): Les paramètres de maille (a, b et c), volume (V) et la densité ( $\rho$ ) pour les composés $K_2CuPn$ ( $Pn=As, Sb$ )	41
<b>Tableau III.4:</b> Les coordonnées atomiques (x,y,z) expérimentaux (Exp) et calculés (Cal) pour les composés $K_2CuPn$ ( $Pn=As, Sb$ ), et position de Wyckoff (P.W)	41
<b>Tableau III.5:</b> Distances interatomiques ( $\text{Å}$ ) et l'angle $\theta(^{\circ})$ pour les composés $K_2CuPn$ ( $Pn=As, Sb$ )	42
<b>Tableau III.6:</b> Les constantes élastiques $C_{ij}$ calculées (en GPa) pour les composés polaires $K_2CuPn$ ( $Pn= As, Sb$ )	43
<b>Tableau III.7 :</b> Modules d'élasticités calculées par GGA-PBE en GPa pour les composés polaires $K_2CuPn$ ( $Pn= As, Sb$ )	44
<b>Tableau III.8:</b> Les indices d'anisotropie calculées pour $K_2CuPn$ ( $Pn= As, Sb$ )	46
<b>Tableau III.9:</b> Température de Debye, vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne pour les composés polaires $K_2CuPn$ ( $Pn= As, Sb$ )	48
<b>Tableau III.10:</b> Population de Mulliken des liaisons atomique dans les matériaux polaires $K_2CuPn$ ( $Pn=As, Sb$ )	52
<b>Tableau III.11:</b> charges transférées pour les matériaux polaires $K_2CuPn$ ( $Pn=As, Sb$ ), issues de l'analyse de population de Mulliken	52

**INTRODUCTION**

**GENERALE**

## Introduction générale

La bordure qui sépare les phases intermétalliques et les phases Zintl est d'une diversité structurale et chimique remarquable. Elle regorge des matériaux semi-conducteurs, des semi-métaux et des métaux avec une combinaison de propriétés exceptionnelles. La possibilité de développer de nouveaux matériaux fonctionnels le long de la bordure Zintl est suscitée par des études récentes qui ont conduit à la découverte d'intermétalliques polaires et des phases Zintl avec un haut potentiel technologique. En effet certains matériaux de cette classe possèdent une magnéto-résistance géante [1], un rendement thermoélectrique intéressant [2] et une supraconductivité à températures élevées [3]. Actuellement, les composés ternaires formés entre les éléments électropositifs (les métaux alcalins  $A=Li, Na$  et  $K$ ) et les pnictogènes du groupe 15 de la classification périodique des éléments ( $Pn=P, As, Sb$  et  $Bi$ ) avec les métaux de transitions du groupe 11 ( $M=Cu, Ag$  et  $Au$ ) ont été le sujet de plusieurs travaux de recherche. En effet, en dehors de leurs structures cristallines simples, ces matériaux semblent différer des règles électroniques simples qui régissent la rationalisation de leurs structures et leurs cohésions.

Étant membre de la famille  $A_2MPn$  ( $A=Li, K, Na$  ;  $M=Cu, Ag, Au$  et  $Pn=As, Sb, Bi$ ),  $K_2CuAs$  et  $K_2CuSb$  ont été synthétisés par Eisenmann et al. [4] 1976. À ces jours, en dehors de leurs structures cristallines, très peu est connu sur ces matériaux. Or, une compréhension explicite de leurs propriétés physiques ouvrira probablement les voies pour des applications technologiques potentielles.

La compréhension des propriétés physiques d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, sa stabilité de phases et de ses diverses propriétés structurales, électroniques, élastiques...etc. Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés des systèmes les plus complexes. Quelques-unes de ces méthodes de calculs, qui utilisent l'outil informatique, reposent sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette dernière a connu de nombreuses réussites dans le domaine de la prédiction des propriétés des matériaux tel que les propriétés structurales, magnétiques, électroniques, élastiques, thermodynamiques et optiques.

En réponse au manque de données sur les deux intermétalliques polaires  $K_2CuAs$  et  $K_2CuSb$  nous menons ici une étude pionnière purement prédictive sur les propriétés physiques à ce jour explorées de ces deux matériaux. Cette étude cherche à construire une base de connaissance sur ces intermétalliques polaires à partir d'une série de simulations ab-initio fiables de leurs propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend, en plus d'une introduction générale et d'une conclusion générale, trois chapitres :

- Le premier chapitre est une synthèse bibliographique sur les phases Zintl et les intermétalliques polaires. Une attention particulière est accordée à la description de structure cristalline des matériaux étudiés.
- Le second chapitre 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 Kohn-Sham. La deuxième partie présente quelques notions fondamentales sur les propriétés élastiques et optiques que nous utilisons plus tard dans cette étude.
- Le dernier chapitre est consacré à la présentation et à l'interprétations des résultats de nos calculs relatifs aux propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques. Ces résultats ont été obtenus en utilisant les méthodes décrites dans le deuxième chapitre
- Nous terminons par une conclusion générale qui résume l'essentiel des points abordés et les résultats prépondérants de ce travail.

## Références bibliographiques

1. Chan, J.Y., et al., *Colossal magnetoresistance in the transition-metal zintl compound  $\text{Eu}_{14}\text{MnSb}_{11}$* . Chemistry of materials, 1997. **9**(12): p. 3132-3135.
2. Chung, D.-Y., et al.,  *$\text{CsBi}_4\text{Te}_6$ : A high-performance thermoelectric material for low-temperature applications*. Science, 2000. **287**(5455): p. 1024-1027.
3. Nagamatsu, J., et al., *Superconductivity at 39 K in magnesium diboride*. nature, 2001. **410**(6824): p. 63.
4. Eisenmann, B., G. Savelsberg, and H. Schäfer, *Zur Darstellung und Kristallstruktur von  $\text{Na}_2\text{CuAs}$ ,  $\text{K}_2\text{CuAs}$  und  $\text{K}_2\text{CuSb}$* . Zeitschrift für Naturforschung B, 1976. **31**(10): p. 1344-1346.

# CHAPITRE I

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

---

---

# **Chapitre I : Etude bibliographique**

## **Introduction**

Cette partie est une revue de la bibliographie sur la famille des phases Zintl (composés intermétalliques polaires)  $A_2BX$ .

Dans cette partie, on s'attache seulement à présenter les intermétalliques polaires de formule  $K_2CuPn$  (Pn : Pnictogènes *As*, *Sb*) qui sont l'objet de cette étude. Nous commencerons tout d'abord par une description générale des phases Zintl et des intermétalliques polaires. 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.

## **I.1 Les phases Zintl et les intermétalliques polaires**

### **I.1.1 Définition des phases Zintl**

En chimie, une phase Zintl est le produit d'une réaction entre un élément électropositif du groupe 1 (un alcalin) ou du groupe 2 (un alcalino-terreux) avec un élément électronégatif (métal de transition ou un élément des groupes 13, 14, 15 ou 16). Le terme Zintl regroupe donc des composés intermétalliques polaires qui contiennent un bloc d'éléments électropositifs et un bloc d'éléments électronégatifs. 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 Muller [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].

En général, les phases Zintl sont des composés qui: sont fragiles à point de fusion élevé, sont diamagnétiques ou présentent un paramagnétisme indépendant de la température, et sont des semi-conducteurs à faibles gaps ( $E_g < 1$  eV) [1, 2].

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

### I.1.2 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 [3].

## I.2 Les intermétalliques polaires $K_2CuPn$ ( $Pn=As, Sb$ )

### I.2.1 Bref historique

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

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

En 2010, Sung-Jin Kim et al [11] ont synthétisé les deux intermétalliques polaires  $Na_2AuBi$  et  $K_2AuBi$ . Les calculs TB-LMTO montrent que ces deux matériaux sont des semi-conducteurs à gaps indirectes de 0.5 et  $\sim 1$  eV. L'analyse des courbes des densités d'états totale DOS et partielle PDOS montra une interaction covalente entre les atomes  $Au$  et  $Pn$ .

A notre connaissance actuelle, Ce fut l'un des rares travaux théoriques consacrés à l'étude de ces composés et il n'existe aucune autre étude sur leurs propriétés électronique, optiques et élastiques. Le **Tableau I.1** donne un aperçu sur les matériaux appartenant à cette famille.

*Tableau I.1: quelques matériaux de la famille  $A_2BPn$ .*

$A_2BX$	Groupe d'espace (N°)	Structure	Z
$Na_2AuAs$	Cmcm (63)	Orthorhombique	4
$Na_2AuSb$	Cmcm (63)	Orthorhombique	4
$Na_2AuBi$	Cmcm (63)	Orthorhombique	4
$K_2AuSb$	Cmcm (63)	Orthorhombique	4
$K_2AuBi$	Cmcm (63)	Orthorhombique	4
$Na_2CuAs$	Cmcm (63)	Orthorhombique	4
$K_2CuAs$	Cmcm (63)	Orthorhombique	4
$K_2CuSb$	Cmcm (63)	Orthorhombique	4
$Na_2AgAs$	C222 <sub>1</sub> (20)	Orthorhombique	4
$Na_2AgSb$	Cmcm (63)	Orthorhombique	4
$K_2AgAs$	C222 <sub>1</sub> (20)	Orthorhombique	4
$K_2AgBi$	C222 <sub>1</sub> (20)	Orthorhombique	4

### I.2.2 Description de la structure cristallographique

Les intermétalliques polaires  $K_2CuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ) cristallisent dans :

- ◆ La structure orthorhombique ( $a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ).
- ◆ Le groupe d'espace est Cmcm (N°:63).
- ◆ La multiplicité de la maille est (Z=4). La maille conventionnelle de cette structure contient 16 atomes (8 atomes de potassium  $K$ , 4 atomes de cuivre  $Cu$  et 4 atomes (d'arsenic  $As$  ou d'antimoine  $Sb$ )).
- ◆ L'agencement des atomes est le suivant :
  - a) Les atomes de potassium  $K$  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).
  - b) Les atomes de cuivre  $Cu$  occupent le site **4b** ( $0, 1/2, 0$ ), au milieu des arrêts dans le plan ( $ab$ ) de la maille conventionnelle.
  - c) Les atomes d'arsenic  $As$  ou d'antimoine  $Sb$  occupent le site **4c** ( $0, y, 1/4$ ), caractérisé par la coordonné  $y$  libre.

La **Figure I.1** et les **Tableaux I.2, I.3** donnent un aperçu sur la structure orthorhombique et les paramètres structuraux des deux composés  $K_2CuAs$  et  $K_2CuSb$ .

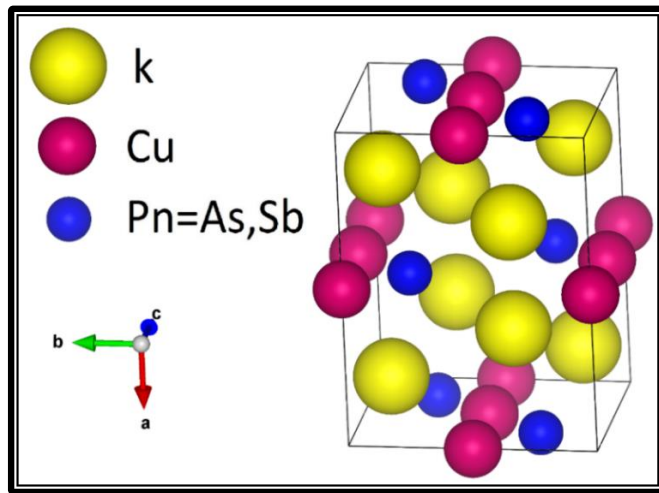


Figure I.1 : La structure orthorhombique ( $Cmcm$ ) de  $K_2CuAs$  et  $K_2CuSb$ .

Tableau I.2: Les paramètres de maille du  $K_2CuAs$  et  $K_2CuSb$ .

Paramètres de maille (Å)	$K_2CuAs$	$K_2CuSb$
<b>a</b>	10.020	10.500
<b>b</b>	7.560	7.930
<b>c</b>	5.890	6.230
$\alpha = \beta = \gamma$	$90^\circ$	$90^\circ$

Tableau I.3: Les positions atomiques du  $K_2CuAs$  et  $K_2CuSb$ .

Positions atomiques (Å)	K	Cu	As	K	Cu	Sb
<i>x</i>	0.331	0	0	0.331	0	0
<i>y</i>	0.354	0.50	0.261	0.349	0.50	0.253
<i>z</i>	0.25	0	0.25	0.25	0	0.25

- ◆ L'existence des chaînes en zigzag de deux liaisons linéaires  $Cu-Pn$  le long de l'axe  $c$  [8].

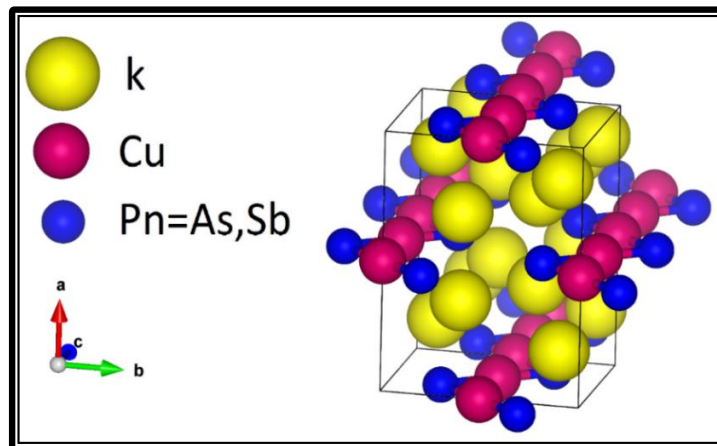
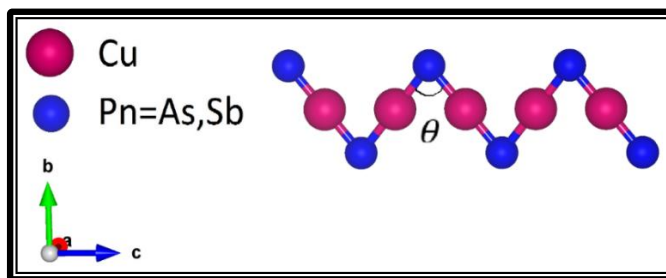


Figure I.2: Les chaînes en zigzag dans la structure orthorhombique ( $Cmcm$ ) de  $K_2CuAs$  et  $K_2CuSb$ .

La structure  $K_2CuAs$  ( $K_2CuSb$ ) contiennent des chaînes en zigzag **Cu-As** (**Cu-Sb**), dans lesquelles les atomes de cuivre *Cu* sont liés linéairement aux pnéctogènes (*Pn*) du tableau périodique. Ces chaînes sont bien séparées les unes des autres par les atomes du métal alcalin environnants.

Cette chaîne se compose de deux doubles liaisons *Cu-Pn-Cu* collinaires ayant l'atome *Pn* (*As/Sb*) en commun séparés par un angle aigu (**Figure I.3**). Les distances interatomiques qui caractérisent ces chaînes et l'angle entre *Cu-Pn-Cu* dans les deux composés sont énumérés dans le **Tableau I.4**.

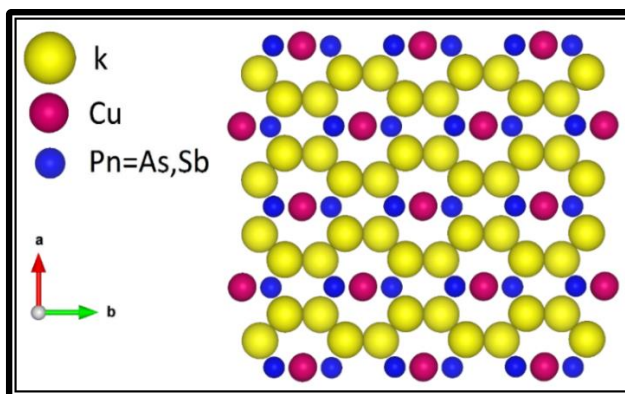


**Figure I.3 :** La chaîne en zigzag Cu-Pn.

**Tableau I.4:** Distances interatomiques ( $Å$ ) et l'angle  $\theta$  ( $^\circ$ ) pour les composés  $K_2CuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ).

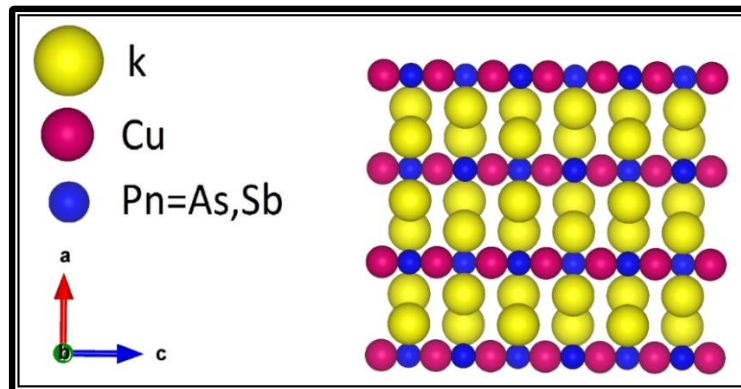
	Longueur de la liaison ( $Å$ )		L'angle $\theta$ ( $^\circ$ )
	Cu-Pn	Cu-Cu	Cu-Pn-Cu
$K_2CuAs$	2.333	2.945	78.263
$K_2CuSb$	2.506	3.115	76.868

La structure Orthorhombique de  $K_2CuAs$  ( $K_2CuSb$ ) est construite des ions du potassium  $K^+$  qui forment de grands tunnels parallèles à l'axe *c*, ces tunnels sont occupés par les chaînes en zigzag  $[CuPn]^{-2}$  (**Figure I.4**). Les chaînes sont constituées d'un arrangement alterné d'atomes de cuivre et d'atomes pnictogènes (*As* ou *Sb*), où les atomes de cuivre forment des chaînes linéaires avec les anions d'arsenic *As* ou d'antimoine *Sb*.



**Figure I.4:** La structure Orthorhombique de  $K_2CuAs$  et  $K_2CuSb$  vue le long de l'axe *c* (*c*).

Les atomes de potassium forment des "rubans" unidimensionnels alignés le long de l'axe  $c$ , ces rubans sont bien séparés les uns des autres par des feuillées qui contiennent les chaînes en zigzag  $[\text{CuPn}]^{-2}$  (**Figure I.5**).



**Figure I.5:** La structure Orthorhombique de  $\text{K}_2\text{CuAs}$  et  $\text{K}_2\text{CuSb}$  vue le long de l'axe  $b$  ( $b$ ).

### I.3 Les applications des phases zintl

À ce jour, les intermétalliques polaires restent un domaine de recherche riche à explorer. Les raisons résident à la fois dans leurs prérogatives pour les applications technologiques et les défis théoriques soulevées -parfois sans réponses concluantes- pour expliquer la complexité de leurs structures cristallines. De nombreuses phases Zintl et intermétalliques polaires présentent de nouvelles propriétés. Ces composés sont donc prometteurs pour de nombreuses applications, par exemple [3]:

- Supraconducteurs.
- Matériaux thermoélectriques.
- Matériaux pour stockage de l'hydrogène.
- Matériaux magnétocaloriques améliorés.

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

## Références bibliographiques

1. Nandhakumar, I., N.M. White, and S. Beeby, *Thermoelectric materials and devices*. 2016: Royal Society of Chemistry.
2. Appel, F., et al., *Intermetallic compounds—principles and practice*. Progress, 2002. **3**: p. 617.
3. Wang, F., *Rationalizing the structures of Zintl and polar intermetallic phases*. 2011.
4. Eisenmann, B., G. Cordier, and H. Schäfer, *CaCuSb (Bi) und SrCuSb (Bi)-Ternäre Phasen im „aufgefüllten“ NiAs-(Ni<sub>2</sub>In)-Typ/CaCuSb (Bi) and SrCuSb (Bi)-Ternary Phases in the „Filled“ NiAs-(Ni<sub>2</sub>In)-Structure*. Zeitschrift für Naturforschung B, 1974. **29**(7-8): p. 457-459.
5. Eisenmann, B., G. Savelsberg, and H. Schäfer, *Zur Darstellung und Kristallstruktur von Na<sub>2</sub>CuAs, K<sub>2</sub>CuAs und K<sub>2</sub>CuSb*. Zeitschrift für Naturforschung B, 1976. **31**(10): p. 1344-1346.
6. G. Savelsberg, H.S., Zeitschrift für Naturforschung B, 1977: p. 745.
7. Schuster, H.-U., C. Mues, and W. Jung, *Darstellung und Kristallstruktur des Na<sub>2</sub>AgSb/Preparation and Crystal Structure of Na<sub>2</sub>AgSb*. Zeitschrift für Naturforschung B, 1979. **34**(2): p. 354-355.
8. Mues, C. and H.-U. Schuster, *Na<sub>2</sub>AuAs, Na<sub>2</sub>AuSb, K<sub>2</sub>AuSb-drei neue A<sub>2</sub>BX-Verbindungen mit BX-Kettenstruktur/Na<sub>2</sub>AuAs, Na<sub>2</sub>AuSb, K<sub>2</sub>AuSb-Three New A<sub>2</sub>BX Compounds with a BX Chain Structure*. Zeitschrift für Naturforschung B, 1980. **35**(8): p. 1055-1058.
9. Eisenmann, B. and M. Somer, *Neue ternäre Alkaliphosphide mit Kupfer, Zink und Cadmium: K<sub>2</sub>CuP, NaZnP und K<sub>4</sub>CdP<sub>2</sub>/On New Ternary Alkali Metal Phosphides: K<sub>2</sub>CuP, NaZnP and K<sub>4</sub>CdP<sub>2</sub>*. Zeitschrift für Naturforschung B, 1985. **40**(11): p. 1419-1423.
10. Savelsberg, G.S., H. Z. N aturforsch. Teil B 1978. **33**: p. 711.
11. Kim, S.J., G.J. Miller, and J.D. Corbett, *Zigzag chains of alternating atoms in A<sub>2</sub>AuBi (A= Na, K) and K<sub>2</sub>AuSb. Synthesis, structure, and bonding*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2010. **636**(1): p. 67-73.

# CHAPITRE II

## LE CADRE THÉORIQUE

---

---

## Chapitre II : Le cadre théorique

### Introduction

Dans ce chapitre on s'intéresse au fondement de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode fait partie des méthodes ab-initio qui constituent un outil puissant pour prédire les propriétés physiques et chimiques des matériaux. Elle est basée principalement sur la résolution des équations de la mécanique quantique et en particulier l'équation de Schrödinger. La résolution de cette dernière équation reste très difficile, ce qui conduit à présenter de multiples approximations de manière à rendre la résolution de cette équation maîtresse plus facile.

### II.1 Équation de Schrödinger

Au 17<sup>ème</sup> siècle, Isaac Newton formule la mécanique classique dont les lois régissent le déplacement des objets macroscopiques. Au début du 20<sup>ème</sup>, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne décrivent pas correctement le comportement de très petites particules comme les électrons, les noyaux d'atomes et les molécules. En fait, leur comportement est régi par les lois de la mécanique quantique, précisément par l'équation fondamentale de cette dernière, dite l'équation de Schrödinger [1] qui s'écrit sous la forme :

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

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

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

Où :

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

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

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

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

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

$E$  : L'énergie totale du système (valeur propre).

$\Psi$  : La fonction d'onde du système qui dépend des coordonnées des noyaux et des électrons (fonction propre),  $\psi : \psi \left[ \left\{ \vec{R}_i \right\}, \left\{ \vec{r}_i \right\} \right]$  avec  $\left\{ \vec{R}_i \right\} = \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N$  représente l'ensemble des coordonnées des noyaux, et  $\left\{ \vec{r}_i \right\} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}$  représente l'ensemble des coordonnées des électrons.

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

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

Dont :  $\hbar = h/2\pi$  et  $h$  : constante de Planck,  $m_e$  : masse de l'électron,  $e$  : la charge de l'électron,  $M$  masse du noyau,  $r_{ij}$  : distance entre l'électron  $i$  et l'électron  $j$  (distances inter-électrons),  $R_{IJ}$  : la distance entre le noyau  $I$  et le noyau  $J$  (inter-noyaux),  $|\vec{r}_i - \vec{R}_I|$  la distance entre l'électron  $i$  et le noyau  $I$  (électron-noyau),  $Z_I$  et  $Z_J$  correspondent au numéro atomique des noyaux  $I$  et  $J$  et Le produit  $4\pi\epsilon_0$  représente la permittivité du vide. Les opérateurs laplacien  $\nabla_i^2$  et  $\nabla_I^2$  comportent des dérivations par rapport aux coordonnées de  $I^{\text{ème}}$  noyau et  $i^{\text{ème}}$  électron.

### II.1.1 Unités atomiques

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

**Tableau II.1:** Les unités atomiques utilisés.

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

Avec  $4\pi\epsilon_0 = 1$

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

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

Toutes les propriétés observables du système électrons-noyaux sont contenues dans cette équation. Il suffit donc de la résoudre pour avoir accès aux états du système et à ses propriétés physiques.

Mais, une solution exacte de cette équation n'est possible que dans de très rares cas, car cette équation contient  $3(z+1)N$  variables. Puisque un  $cm^3$  d'un solide cristallin contient  $10^{22}$  atomes, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée. On commence par la première approximation qui est celle de Born-Oppenheimer.

## II.2 Méthodes ab initio basées sur la détermination de la fonction d'onde

### II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)

Selon Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967), le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparée est le premier niveau d'approximation qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette approximation, aussi connue sous le nom « approximation adiabatique de BO » [2] est basée sur la grande différence de masse entre les électrons et noyaux.

Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons se déplacent dans le solide beaucoup plus rapidement que les noyaux. Donc, le mouvement des noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est pratiquement nulle. Ainsi, l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante [3].

Alors on peut écrire la fonction d'onde du système sous forme de produit de deux fonctions d'ondes ; une pour les noyaux et l'autre pour les électrons qui est la fonction d'onde électronique [4].

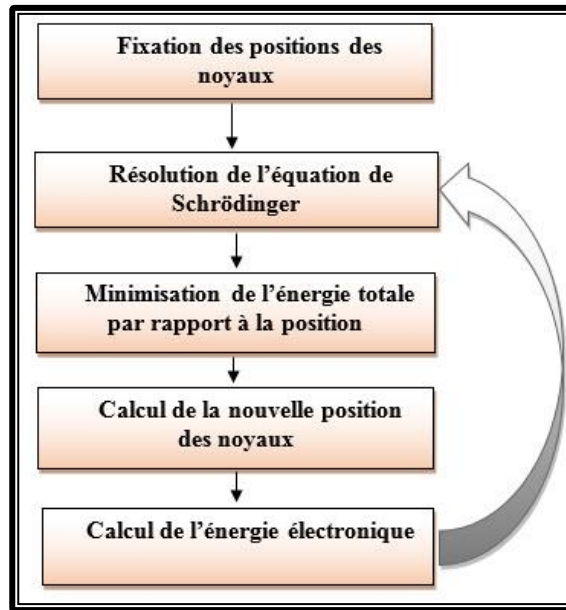
$$\Psi \left[ \left\{ \vec{R}_I \right\}, \left\{ \vec{r}_i \right\} \right] = \Psi_e \left[ \left\{ \vec{R}_I \right\}, \left\{ \vec{r}_i \right\} \right] \times \Phi_N \left[ \left\{ \vec{R}_I \right\} \right] \quad (\text{II.5})$$

Avec  $\Psi_e \left[ \left\{ \vec{R}_I \right\}, \left\{ \vec{r}_i \right\} \right]$  est la fonction d'onde électronique.

L'hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme [4]:

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.6})$$

En première approximation la résolution par Born-Oppenheimer peut se traduire par l'organigramme suivant :



**Figure II.1** : Mise en œuvre de l'approximation de Born-Oppenheimer [5].

Cette approximation réduit d'une façon significative le degré de complexité mais aussi la nouvelle fonction d'onde du système dépend de  $N$  corps alors que d'autres approximations supplémentaires s'imposent pour pouvoir résoudre effectivement cette équation.

## II.2.2 L'approximation de Hartree et Hartree-Fock

### II.2.2.1 L'approximation de Hartree

L'approximation de Douglas Hartree (1927) [6] consiste à supposer que le déplacement de chaque électron dans le champ moyen (électronique et nucléaire) est indépendant. Ce traitement permet d'exprimer la fonction d'onde électronique du système comme un produit des fonctions d'onde mono électroniques  $\Psi_i(\vec{r}_i)$ .

$$\Psi_e[\{\vec{R}_I\},\{\vec{r}_i\}] = \prod_{i=1}^{N_e} \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.7})$$

Et l'équation de Schrödinger à un électron sera donné par :

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

Les équations du système à résoudre seront données par :

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{R}, \vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right) \Psi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.9})$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique de l'électron, le second représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux, le troisième

terme est le potentiel que subit l'électron (potentiel de Hartree). L'algorithme général suivit pour résoudre ces équations est dit auto cohérent ou SCF (Self Consiste Field).

Les conséquences de cette approximation sont : [4]

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

## II.2.2 L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree ne présente pas encore une solution de l'équation de Schrödinger. En effet, pour que le système décrit soit physiquement acceptable, les électrons doivent obéir au principe d'exclusion de Pauli.

Pour corriger tout ça, Hartree et Fock [7] ont proposé d'exprimer la fonction d'onde multiélectronique sous forme d'un déterminant de Slater[8] :

$$\Psi_e = \Psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} = \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_1) \\ \Psi_1(\vec{r}_2) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_1(\vec{r}_N) & \Psi_2(\vec{r}_N) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.10})$$

Où chaque fonction d'onde  $\Psi_i$  est dite spin orbital, car elle est composée de deux parties : une fonction d'orbitale spatial et l'autre est une fonction de spin (up où down).

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

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

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

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{N_e} \left\langle \Psi_i \left| \hat{h} \right| \Psi_i \right\rangle + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \left[ \iint \frac{|\Psi_i(\vec{r}_i)|^2 \cdot |\Psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} dx_i dx_j - \iint \frac{\Psi_i(\vec{r}_i) \cdot \Psi_j^*(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \cdot \Psi_j(\vec{r}_i) \cdot \Psi_i^*(\vec{r}_j) dx_i dx_j \right] \quad (\text{II.11})$$

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

Les conséquences de l'approche de Hartree-Fock peuvent être résumé aux points suivants: [4]

- ◆ Elle obéit au principe de Pauli
- ◆ Il n'y a pas de self interaction
- ◆ Elle introduit l'effet d'échange

- ◆ Elle ne tient pas compte de la corrélation électronique.

## II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (que l'on appellera en anglais Density Functional Theory) est devenue, au fil des dernières décennies, un outil théorique qui a pris une place très importante parmi les méthodes utilisées pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques des systèmes complexes, particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons [9]. La DFT est une reformulation du problème quantique à  $N$  corps et comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise uniquement la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock.

### II.3.1 Cadre de la DFT

L'objectif principal de DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de  $3N$  variables (où  $N$  est le nombre total de particules du système), la densité est fonction de trois variables. Il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant que mathématiquement que conceptuellement.

La DFT nous permet de résoudre l'équation de Schrödinger à  $N$  corps en ne faisant intervenir que l'observable  $n(\vec{r})$ , définie dans l'espace physique  $R^3$  qui se substitue à un espace de configurations à  $3N$  variables dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock). Le formalisme de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [10].

Avant d'aborder les fondements de la DFT, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique  $n(\vec{r})$ .

### II.3.2 La Densité électronique

Les électrons sont définis comme étant des particules indiscernables et indissociables. Au tour de cette réalité, un électron ne peut être localisé au tant qu'une particule individuelle. Chaque particule possède une probabilité de présence dans un élément de volume.

La densité électronique  $n(\vec{r})$ , est la probabilité de trouver l'un des  $N$  électrons dans l'élément de volume  $d\vec{r}$ . Donc, elle est définie comme l'intégrale multiple sur les coordonnées d'espace et de spin de tous les électrons [9].

$$n(\vec{r}) = N \int \dots \int \left| \Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \right|^2 d\sigma_1 d\sigma_2 dr_2 dr_N \quad (\text{II.12})$$

## II.3.3 Formulation mathématique de la DFT

### II.3.3.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

La DFT est développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn en 1964 sur la base de leurs théorèmes reposant sur l'idée d'une description du potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$ , à travers lequel, l'énergie totale est exprimée comme fonctionnelle unique de la densité  $n(\vec{r})$  ; la grandeur adoptée comme variable de base de la DFT.

La DFT est basée sur deux théorèmes fondamentaux [10]:

Le premier montre la relation bijective entre la densité électronique et le potentiel extérieur (créé par les noyaux) et la seconde stipule que la densité électronique du système à l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie totale du système.

#### 1) Premier théorème (Théorème de l'existence)

Pour tout système d'électrons en interaction dans un potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$ , ce potentiel est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique de l'état fondamental.

Dans cette théorie, l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique:

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

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

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

Avec :

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

Où  $F_{HK}[n(\vec{r})]$  est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn (une fonctionnelle universelle de la densité électronique, elle est dite universelle, car elle est commune pour tout système électronique, puisqu'elle ne dépend que de la densité ) et le terme  $\int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r}$  représente l'interaction noyaux-électrons.

#### 2) Deuxième théorème (principe variationnel)

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

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

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

### II.3.3.2 L'approche de Kohn-Sham (KS)

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

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

$E$  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.

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

$E_0$  est la contribution électronique à l'énergie totale de l'état fondamental du système réel,  $T_0$  est l'énergie cinétique du système réel,  $V_0$  est le potentielle du système réel qui résulte de deux contributions ; le potentiel externe et le potentiel de Hartree-Fock donc  $V_0 = V_{HF} + V_{ext}$ .

La différence entre ces deux équations :

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

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

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

Avec :

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

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

On introduit ce dernier dans l'équation II.19, on obtient une nouvelle forme de l'énergie réel comme:

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

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn s'écrit :

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

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

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

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

### II.3.3.3 La fonctionnelle d'échange et corrélation

#### 1) L'approximation de la densité locale (LDA)

Dans l'approximation LDA (Local Density Approximation) [13], la densité électronique est supposée localement constante et homogène. De ce fait, l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point  $r$ , négligeant toute influence de l'inhomogénéité du système (on considère que la densité varie suffisamment très lentement à l'intérieur du système). La fonctionnelle d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

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

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

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

Il existe de nombreuses paramétrisations de  $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ , par exemple celle proposée par Barth et Hedin, ou encore de Perdew, Zunger. La plus précise est probablement celle issues des simulations Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [14]. Comme nous l'avons dit précédemment, l'approche LDA est fondée sur le modèle du gaz d'électrons homogène (correspondant assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal). Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires (les systèmes réels) sont inhomogènes, dans laquelle la densité électronique possède une variation spatiale. Pour cette raison, d'autres fonctionnelles ont été développées de manière à prendre en compte de cette variation.

#### 2) L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour améliorer certains nombres de problème de la LDA, la méthode GGA consiste à introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, on parle du gradient de la densité qui permet de prendre en compte la variance de la densité au voisinage de chaque point.

L'énergie d'échange-corrélation donc, s'écrit en fonction de la densité électronique et de son gradient et s'exprime sous la forme suivante :

$$\mathcal{E}_{xc}^{GGA} [n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] = \int \mathcal{E}_{xc}^{GGA} [n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.29})$$

La GGA donne de bons résultats et permet: d'améliorer nettement bien les énergies de cohésion et les paramètres de maille des cristaux et d'accroître de façon significative la précision des calculs. De nombreuses fonctionnelles GGA ont été développées, parmi les plus connues, on peut citer la fonctionnelle Perdew-Burk-Ernzerhof "PBE" [15].

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

### 3) Les fonctionnels hybrides

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

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

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

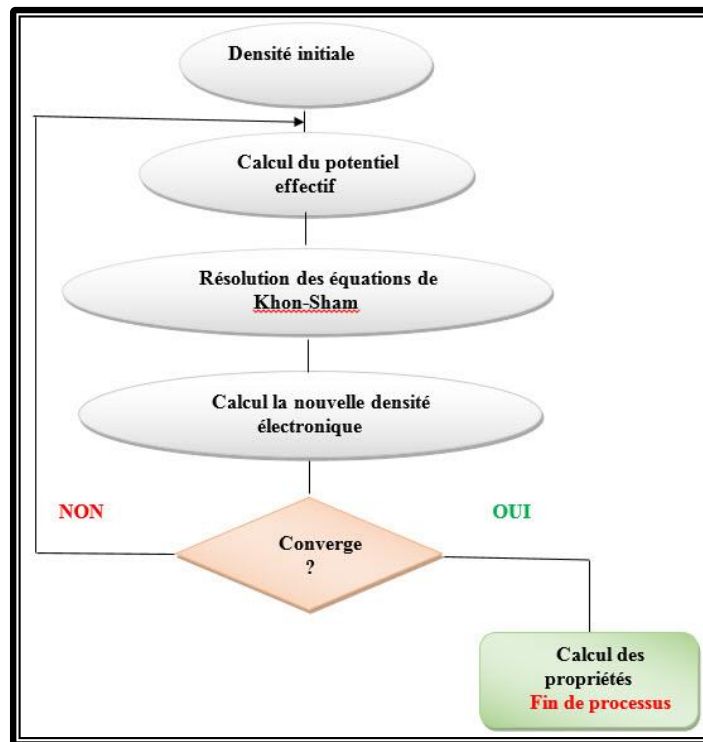
### II.3.3.4 Résolution des équations de Kohn-Sham et le cycle auto-Cohérent

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

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

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

La résolution des équations de Kohn et Sham se résume à la détermination des coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant le cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la **Figure II.2** :



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

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

## II.4 Implémentation pratique de la DFT

### II.4.1 Les systèmes périodiques et le théorème de Bloch

Le théorème de Bloch est une conséquence de la périodicité du potentiel cristallin, il illustre l'invariance du système par symétrie de translation. La fonction d'onde est alors écrite comme le produit d'une fonction périodique,  $u_j^k$  propre au réseau, et d'une onde plane, qui traduit la translation de réseau.

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

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

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

### II.4.2 Échantillonnage de la zone de Brillouin

En théorie, les équations de Kohn et Sham doivent être résolues pour chaque vecteur d'onde de la zone de Brillouin. À chaque état atomique correspond une bande d'énergie dans le solide, que l'on peut décrire en un point  $k$ . D'un point de vue numérique, il n'est pas possible de résoudre les équations mono électroniques en un nombre infini de points  $k$  et les solutions doivent être intégrées sur un nombre fini de points  $k$  dans la zone de Brillouin. Un échantillonnage de la zone de Brillouin s'impose donc comme une approximation raisonnable à ce problème. Ainsi, les bandes d'énergies calculées de manière self-consistante deviennent plus précises si l'équation de Kohn-Sham est échantillonnée par un grand nombre de points  $k$ .

### II.4.3 La méthode des ondes planes (PW)

L'ensemble des ondes planes est une base de projection des fonctions d'ondes. On les retrouve dans de nombreux codes: CASTEP, CPIC4D, Abinit, VASP ...etc.

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 :

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

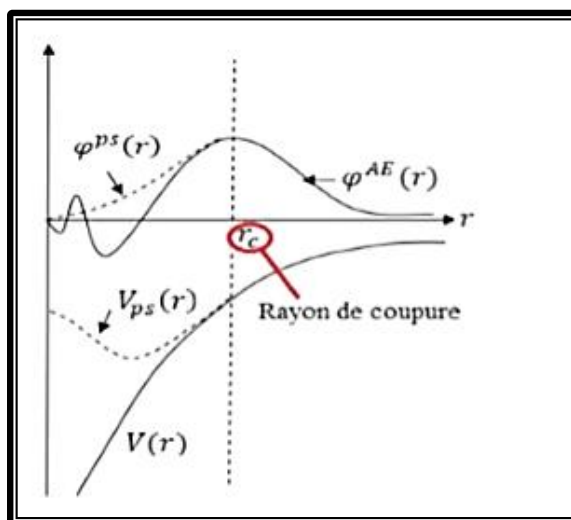
### II.4.3.1 L'énergie de coupure

Les orbitales de Kohn-Sham sont décomposées sur une base d'ondes planes. Cette décomposition n'est toutefois exacte qu'à condition que cette base contienne une infinité de fonctions (on parle alors d'une base complète). En pratique, les bases sont souvent tronquées, ce qui est à l'origine de l'erreur sur l'énergie totale du système  $E_{Tot}$  et sur les propriétés simulées. L'énergie de coupure représente un critère d'arrêt correspondant à la minimisation de l'erreur commise sur la détermination de la fonction d'onde exacte du système. L'ensemble d'ondes planes est limité à une sphère dans l'espace réciproque qui est représenté en termes d'énergie de coupure [17],  $E_{cut}$ , tel que :

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

### II.4.4 La Méthode des pseudo-potentiels (PP)

Dans les molécules et les composés solides, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques, les électrons du cœur, qui sont sur les couches les plus profondes et proches du noyau, sont très peu sensible à l'environnement, en outre elles sont difficiles à représenter sur une base d'onde planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. On peut donc regrouper les électrons du cœur avec les noyaux, pour former des ions rigides, dont les états électroniques resteront inchangés quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé ; c'est l'approximation du cœur gelé. On peut aller plus loin en remplaçant l'interaction des électrons de valence avec l'ensemble par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau avec tous les électrons, c'est ce potentiel effectif qu'on appelle un pseudo potentiel, voir la **Figure II.3**.



**Figure II.3:** Illustration qui schématise le potentiel all-électron, le pseudo-potentiel et leurs fonctions d'ondes correspondantes [17].

La **Figure II.3** montre les variations de la fonction d'onde et du potentiel dans les deux régions atomiques en fonction de distance ( $r$ ) du noyau, et la corrélation qui existe entre les deux méthodes tout-électron (full potentiel FP) et pseudo-électron (pseudo potentiel et PP) à partir d'une certaine distance du cœur, cette distance est connue sous le nom rayon de coupure  $r_0$ , à l'intérieur d'un rayon de coupure la fonction d'onde est remplacée par une pseudo-fonction d'onde conçue pour simplifier les calculs; à l'extérieur de cette sphère, la fonction d'onde exacte et la pseudo-fonction doivent coïncider dans le calcul d'un état atomique donné.

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

Le pseudo potentiel doit satisfaire les critères suivants [18]:

- ✓ 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.*

## II.5 Présentation du code de calcul CASTEP

L'ensemble des calculs présentés dans ce manuscrit ont été réalisés en utilisant le code de modélisation numérique appelé CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [19]. Ce code été développé à l'origine en 1988 par Payne et *al.* Il s'agit d'un code de calcul ab-initio et il fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation numériques nommé Materials Studio (MS) qui est commercialisés par Dassault systèmes Biovia©. CASTEP est développé dans le groupe de la théorie de la matière condensée à l'Université de Cambridge, Royaume-Uni. C'est un programme qui emploie la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour simuler les propriétés des solides. CASTEP peut prédire les propriétés physiques, y compris les constantes élastiques, les propriétés structurales, les diagrammes de bande d'énergie, les densités d'états électroniques, les densités de charge et les propriétés optiques ainsi que les propriétés vibrationnelles et thermodynamiques.

Ce code sert à simuler l'énergie total par intégration spéciale des points dans la première zone de Brillouin avec une base d'ondes planes pour l'expansion des fonctions d'ondes. La sommation

dans cette zone s'effectuée sur un ensemble finit de points  $k$  produit par la méthode de Monkhorst et Pack.

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.

## II.6 Les propriétés élastiques

En 1678 et pour la première fois, Robert Hooke a proposé le concept de la relation élastique force-déformation (relation entre déformations et contraintes). D'après cette loi deux aspects sont importants : la linéarité et l'élasticité. La linéarité traduit le fait que l'allongement est proportionnel à la force. L'élasticité exprime que cet effet est réversible et permet donc de revenir à l'état initial tel un ressort soumis à de faible forces.

### II.6.1 Généralités

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

En théorie de l'élasticité linéaire, il existe une relation linéaire entre  $\sigma$  et  $\varepsilon$  donnée par la loi de Hooke généralisée :

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

Ou  $i, j, k, l = 1, 2, 3$  et  $C_{ijkl}$  est un tenseur d'ordre 4 appelé tenseur de rigidité élastique et il définit les constantes élastiques du matériau .On peut définir de façon réciproque le tenseur des constantes de déformabilités (tenseur des souplesses)  $S_{ijkl}$  par la relation suivante :

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

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

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

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

*Contraintes*
*Constantes d'élasticité*
*Déformation*

L'inverse de la matrice de rigidité est la matrice de souplesse  $S_{ij} = (C_{ij})^{-1}$  qui contient le même nombre de constantes. Le nombre des constantes élastiques indépendantes  $C_{ij}$  nécessaires à la description du comportement élastique d'un solide cristallin dépend de sa symétrie. Le **Tableau II.2** expose le nombre de constants élastiques indépendants pour chaque système cristallin.

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

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

La structure orthorhombique (on prend comme exemple parce que les matériaux que nous sommes en train d'étudier cristallisent dans cette structure) est caractérisée par neuf

constantes élastiques indépendantes  $C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}, C_{12}, C_{13}$  et  $C_{23}$ , et toutes les autres constantes sont nulles. Le tenseur des constants élastiques s'écrit dans ce cas :

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

Une condition nécessaire à **la stabilité mécanique** est que la matrice des constants 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  $C_{ij}$ .

La stabilité mécanique d'un système orthorhombique nécessite que leurs constants élastiques indépendants obéissent aux conditions de Born suivantes [20]:

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

**Les modules d'élasticités** (incompressibilité B, cisaillement G, module de Young E et coefficient de Poisson  $\nu$ ) sont des grandeurs élastiques qui décrivent les propriétés mécaniques du corps solide. Ils sont tous exprimés en termes des  $C_{ij}$  ou  $S_{ij}$ . Les modules d'élasticité sont calculés dans trois approches, celui de Voigt qui donne la limite supérieure, celui de Reuss qui donne la limite inférieure et en fin l'approche de Hill qui est la moyenne des deux.

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

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

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

**La température Deby  $\theta_D$**  : est un paramètre important qui détermine les propriétés thermodynamiques des matériaux (la chaleur spécifique et la température de fusion...etc.).

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

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

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

**La vitesse de propagation des ondes élastiques** transversales  $v_t$  et longitudinale  $v_l$  dans un solide ainsi que la vitesse moyenne du son  $v_m$  s'expriment de manière simple en fonction des gradeurs élastique  $B$  et  $G$ , elles dépendent aussi de sa densité  $\rho$  tel que :

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

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

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

## II.6.2 Anisotropie élastique

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

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

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

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

Une autre manière utile et plus directe d'identifier l'anisotropie élastique consiste à représenter graphiquement un diagramme de surface tridimensionnelle de la dépendance directionnelle des modules élastiques. Chaque point de cette surface est repère par son vecteur position dont le module représente la valeur de la grandeur élastique mesurée dans la direction donnée par les cosinus directeurs en coordonnées sphériques de ce vecteur. La dépendance directionnelle du module de Young et de la compressibilité dans le cas d'un matériau à symétrie orthorhombique est donnée par [21]:

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

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

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

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

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

## II.7 Les propriétés optiques

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

### II.7.1 La fonction diélectrique

La fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega, k)$  d'un matériau décrit sa réponse optique lorsqu'il est soumis au champ électrique oscillant d'une onde électromagnétique. Cette grandeur physique dépend sensiblement de la structure des bandes d'énergie du matériau considéré et elle est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de valence et les bandes de conduction. Elle est constituée d'une partie réelle et d'une autre imaginaire, et elle est donnée par [21] :

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

La partie imaginaire de la fonction se calcule dans l'approximation du dipôle à partir de la matrice des transitions entre les états de valence occupés et les états de conduction à l'aide de la formule suivante :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2\pi e^2}{m_e^2 \omega^2 \varepsilon_0} \sum_{c,v} \int_{BZ} \left| \langle \Psi_k^c | u \cdot r | \Psi_k^v \rangle \right|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - \hbar\omega) dk^3 \quad (\text{II.48})$$

En réalité, les deux parties réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  et imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique ne sont pas indépendantes l'une de l'autre. En effet, chacune peut être déduite connaissant l'autre en utilisant la relation de Kramers-Kronig [22].

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

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{II.50})$$

Où  $\omega$  est la fréquence et  $P$  la partie principale de l'intégrale de Cauchy.

## II.7.2 L'indice de réfraction

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

$$n = \frac{c}{v} \quad (\text{II.51})$$

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

$$n = n + ik \quad (\text{II.52})$$

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 [23] :

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

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{II.54})$$

## II.7.3 Le coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  indique la fraction de l'énergie perdue par l'onde quand elle traverse le matériau. Il peut être défini en fonction du coefficient d'extinction  $k(\omega)$  par la relation suivante [24] :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (\text{II.55})$$

Où  $\lambda$  représente la longueur d'onde de la lumière dans le vide.

## II.7.4 La réflectivité

La réflexion d'un rayonnement sur une surface est décrite par le coefficient de réflexion ou de la réflectivité. Ceci est habituellement désigné par le symbole  $R(\omega)$  et est définie comme le rapport de l'intensité réfléchie à l'intensité incidente sur la surface [25], cette propriété définit les couleurs des métaux. La réflectivité est calculée à partir de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction par la relation suivante [21]:

$$R(\omega) = \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1} \quad (\text{II.56})$$

## Références bibliographiques

1. Schrödinger, E., *Quantisation as a problem of characteristic values*. E. Ann. Phys, 1926. **79**: p. 361-376.
2. R. G. Parr, W.Y., *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. 1989, Oxford University Press, Oxford.
3. Rasmussen, T.D., et al., *Force field modeling of conformational energies: importance of multipole moments and intramolecular polarization*. International Journal of Quantum Chemistry, 2007. **107**(6): p. 1390-1395.
4. LAGOUN, B., *CALCUL ab-initio DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE QUELQUES NOUVEAUX MATERIAUX POTENTIELS POUR L'OPTIQUE NON LINEAIRE QUADRATIQUE*.
5. Aicha, B., *Étude de deux méthodes de premier principe appliquées aux Heuslers* in *Département de Génie Physique 2014, UNIVERSITE d'ORANDES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE d'ORAN (USTO-MB)*
6. Hartree, D.R. *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods*. in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1928. Cambridge University Press.
7. Fock, V., „*Self-consistent*” *field with interchange for sodium*. Z. Phys, 1930. **62**: p. 795-805.
8. Slater, J.C., *The theory of complex spectra*. Physical Review, 1929. **34**(10): p. 1293.
9. Gross, E. and R. Dreizler, *Density functional theory: an approach to the quantum many-body problem*. 1990, Springer, Berlin.
10. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. Physical review, 1964. **136**(3B): p. B864.
11. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical review, 1965. **140**(4A): p. A1133.
12. Martin, R.M., *Electronic structure: basic theory and practical methods*. 2004: Cambridge university press.
13. Sham, L. and W. Kohn, *One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas*. Physical Review, 1966. **145**(2): p. 561.
14. Ceperley, D.M. and B. Alder, *Ground state of the electron gas by a stochastic method*. Physical Review Letters, 1980. **45**(7): p. 566.
15. Perdew, J.P., *k. Burke, m. ernzerhof*. Phys. Rev. Lett, 1996. **77**: p. 3865.
16. Marsman, M., et al., *Hybrid functionals applied to extended systems*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2008. **20**(6): p. 064201.

17. Saad, F., *Etude ab initio de la coadsorption de Li et H sur des surfaces et des agrégats de platines*. 2013, Université Mouloud Mammeri.
18. Gueddouh, A., *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.
19. Segall, M., et al., *First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002. **14**(11): p. 2717.
20. Wu, Z.-j., et al., *Crystal structures and elastic properties of superhard Ir N<sub>2</sub> and Ir N<sub>3</sub> from first principles*. Physical Review B, 2007. **76**(5): p. 054115.
21. Hosseini, S., T. Movlarooy, and A. Kompany, *First-principles study of the optical properties of PbTiO<sub>3</sub>*. The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems, 2005. **46**(4): p. 463-469.
22. 尾中龍猛, F. Wooten: *Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York and London, 1972, 260 ページ, 23.5×16cm, 4,660 ¥. 日本物理學會誌, 1973. **28**(9): p. 803-804.
23. Saha, S., T. Sinha, and A. Mookerjee, *Structural and optical properties of paraelectric SrTiO<sub>3</sub>*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2000. **12**(14): p. 3325.
24. Goubin, F., *Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques: application à la recherche d'absorbeurs UV inorganiques de deuxième génération*. 2003, Université de Nantes.
25. Dupeux, M., *AIDE-MEMOIRE SCIENCE DES MATERIAUX*, © Dunod. REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, 2004.

# CHAPITRE III

## RESULTATS ET DISCUSSION

---

---

## Chapitre III : Résultats et discussion

### Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter et discuter les résultats de nos calculs sur les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des intermétalliques polaires  $K_2CuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ) effectués dans le cadre de la DFT (Density Functional Theory). Les calculs ont été menés avec le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [1] en utilisant la méthode des ondes planes (PW) et celle des pseudo-potentiels (PP) ultra-doux [2] de type OTFG (On The Fly Generated pseudopotential) pour lequel les états de valences considérés sont : pour le potassium  $K: 3s^2 3p^6 4s^1$ , pour le cuivre  $Cu: 3d^{10} 4s^1$ , pour l'arsenic  $As: 4s^2 4p^3$  et  $Sb: 5s^2 5p^3$  pour l'antimoine. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par Perdew-Burk-Ernzerhof (PBE) [3]. Les paramètres des calculs menés dans cette étude prédictive sur l'ensemble des propriétés physiques considérées ont été soigneusement examinés.

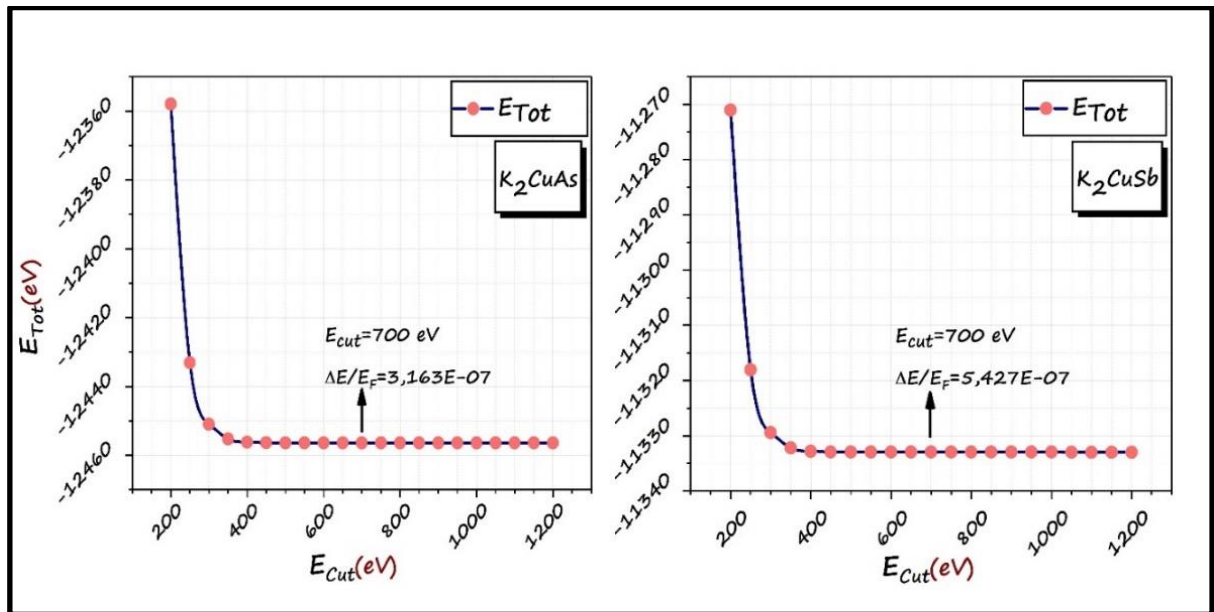
### III.1 Étude de la convergence

Avant de calculer les propriétés physiques du système dans son état fondamental, il faut optimiser la géométrie d'équilibre du système avec un bon choix des paramètres de convergence. Ainsi, la taille de la base des ondes planes sur laquelle sont développés les pseudo-fonctions d'onde de Kohn et Sham (l'énergie de coupure  $E_{Cut}$ ) et l'échantillonnage de la première zone de Brillouin (le nombre de points  $k$ ) sont optimisés.

#### III.1.1 Choix de la taille de la base des ondes planes

Les orbitales de Kohn-Sham sont décomposées sur une base d'ondes planes. Cette décomposition n'est toutefois exacte qu'à condition que cette base contienne une infinité de fonctions (on parle alors d'une base complète). En pratique, les bases sont souvent tronquées, ce qui est à l'origine de l'erreur sur l'énergie totale du système  $E_{Tot}$  et sur les propriétés simulées. En effet, plus la base est petite, plus l'erreur est importante. La taille de la base est donnée par l'énergie cinétique de l'onde plane dont la fréquence est la plus élevée, cette énergie est notée  $E_{Cut}$  pour cut-off energy (énergie de coupure).

Une taille de base est considérée suffisante lorsque l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure atteint **un plateau**. Pour une énergie suffisamment basse, on dit que le calcul est convergé en  $E_{Cut}$  ou par rapport à la taille de la base.



**Figure III.1:** L'étude de convergence de l'énergie totale en fonction de  $E_{cut}$  pour les composés  $K_2CuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ).

**Tableau III.1 :** Convergence de l'énergie totale en fonction de  $E_{Cut}$  pour  $K_2CuAs$  avec la variation relative de l'énergie.

$E_{Cut}$ (eV)	Energie totale (eV)	$\Delta E_{Tot}/E_{Tot}$
200	-12357,91541	7.905423E-03
250	-12433,13803	1.8665442E-03
300	-12450,96301	4.355532E-04
350	-12455,22029	9.3778386E-05
400	-12456,16664	1.7805321E-05
450	-12456,3441	3.558816E-06
500	-12456,36948	1.5213077E-06
550	-12456,37599	9.9868434E-07
600	-12456,38032	6.510715E-07
650	-12456,38307	4.3030129E-07
<b>700</b>	<b>-12456,38449</b>	<b>3.1630356E-07</b>
750	-12456,38539	2.4405148E-07
800	-12456,38608	1.8865821E-07
850	-12456,38671	1.3808176E-07
900	-12456,38724	9.5533309E-08
950	-12456,38767	6.1012869E-08
1000	-12456,38798	3.6126041E-08
1050	-12456,38818	2.0070023E-08
1100	-12456,38829	1.1239213E-08
1150	-12456,38836	5.6196064E-08
1200	-12456,38843	0

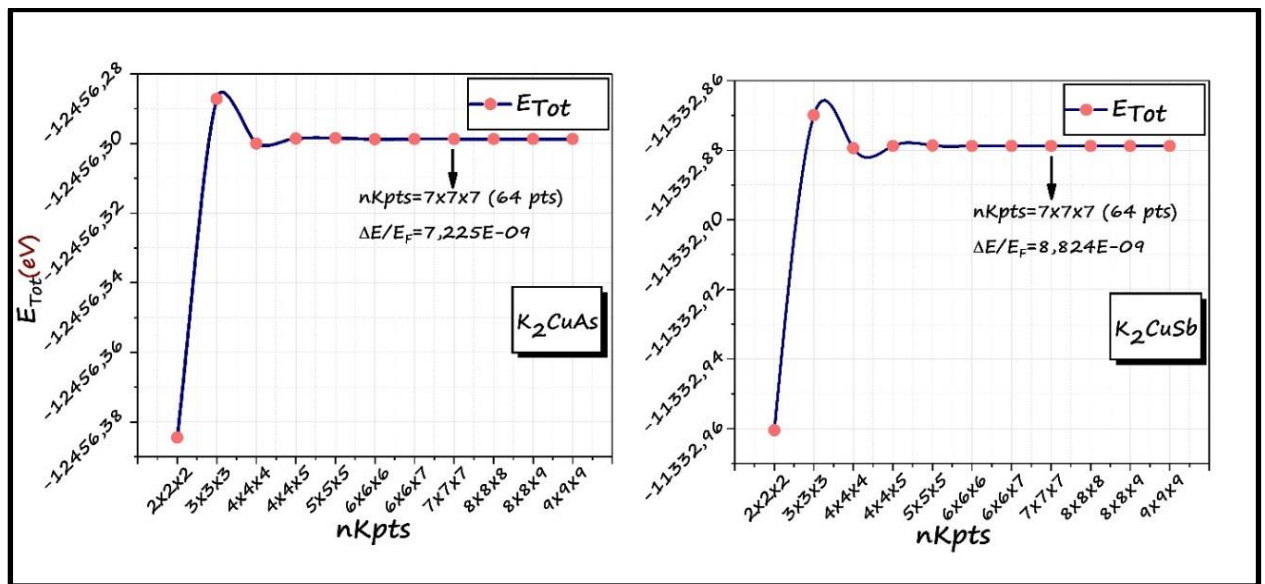
Pour les intermétalliques polaires  $K_2CuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ), la convergence par rapport à la taille de base et satisfaisante ( $(E_F - E_i)/E_F \leq 10^{-6}$ ) pour une énergie de coupure  $E_{cut} = 700$  eV avec un pseudo potentiel ultra-doux (ultrasoft). Ceci est représenté sur la **Figure III.1**, le **Tableau III.1** donne une idée sur la qualité des calculs effectués dans le cas du potassium cuivre arsenide  $K_2CuAs$  via la marge d'erreur relative de l'énergie totale du système en fonction de  $E_{cut}$ .

### III.1.2 Échantillonnage de la zone de Brillouin (ZB)

Afin d'obtenir les propriétés telles que l'énergie totale, la densité de charge, etc., il est impérieux d'intégrer sur les points  $k$  dans la zone de Brillouin. Le calcul est nécessairement effectué sur un ensemble fini de points  $k$  pertinents pour présenter correctement les états fictifs dans l'espace réciproque. Avec le code CASTEP, l'intégrale sur la première ZB est approchée par une somme discrète (finie) sur un ensemble spécial de points  $k$  en utilisant la méthode standard de Monkhorst et Pack [4].

Après la détermination de l'énergie de coupure, on fixe ce paramètre à sa valeur optimale et on fait varier le nombre de points  $k$ . Pour chacune de ces valeurs, on calcule l'énergie totale. On dit que l'énergie totale est convergée par rapport au nombre de points  $k$  lorsque l'énergie totale atteint un plateau.

Pour les deux matériaux considérés dans cette étude, l'énergie totale convergée est obtenue pour une grille d'échantillonnage non décalée de  $7 \times 7 \times 7$ , soit 64 points  $k$  dans la zone irréductible de Brillouin. Cela donne une variation relative de l'énergie totale de l'ordre de  $10^{-9}$ .



**Figure III.2** : L'étude de convergence de l'énergie totale en fonction de  $nkpts$  pour  $K_2CuAs$  et  $K_2CuSb$ .

**Tableau III.2 :** Convergence de l'énergie totale en fonction de  $nkpt$  pour  $K_2CuAs$  avec la variation relative de l'énergie.

<b>nkpts</b>	<b>Energie totale (eV)</b>	<b><math>\Delta E_{Tot}/E_{Tot}</math></b>
2X2X2	-12456,38449	-6.878448E-06
3X3X3	-12456,28723	9.2965015E-07
4X4X4	-12456,30003	-9.794242E-08
4X4X5	-12456,29858	1.8464554E-08
5X5X5	-12456,29847	2.7295427E-08
6X6X6	-12456,29878	2.4084201E-09
6X6X7	-12456,29872	7.2252602E-09
<b>7X7X7</b>	<b>-12456,29872</b>	<b>7.2252601E-09</b>
8X8X8	-12456,29873	6.4224535E-09
8X8X9	-12456,29878	2.4084201E-09
9X9X9	-12456,29881	0

Les tests de convergence pour les deux composés étudiés, nous permettent de choisir comme paramètres de calcul les valeurs :  $E_{cut}=700$  eV et une grille d'échantillonnage de  $7 \times 7 \times 7$  soit 64 points  $k$  ce qui correspond à une séparation de  $0.025 \text{ \AA}^{-1}$ . Le choix de ces paramètres permet d'optimiser la précision en fonction des ressources informatiques disponibles.

### III.2 Propriétés structurales

Dans une étude DFT, l'analyse et l'exploration des propriétés physiques d'un matériau passe nécessairement par une optimisation de sa structure cristalline. Avant de calculer les propriétés que l'on cherche, il faut tout d'abord optimiser la structure pour obtenir une structure relaxée et plus stable qui correspond à une énergie totale minimale. Cela consiste à minimiser le stress et les forces dites de Hellmann Feynman[5, 6] exercées sur chaque atome du solide.

Dans cette étude, la structure des composés polaires  $K_2CuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ) 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 par l'algorithme Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [7].

En partant des structures expérimentales déterminées par Essenmain et al. [8] et en adoptant les critères suivants pour l'optimisation ; (i) Tolérance en énergie :  $5 * 10^{-6}$  eV/atome, (ii) Forces maximales :  $0.01 \text{ eV/\AA}$ , (iii) Stress maximale :  $0.02 \text{ GPa}$ . (iv) Déplacement maximale :  $5 * 10^{-4} \text{ \AA}$ , nous avons déterminé avec succès géométrie optimale de ces composés.

Les **Tableaux III.3** et **III.4** donnent une comparaison entre les paramètres structuraux, les positions atomiques, les volumes et les densité obtenues dans cette étude et les résultats disponible [8] dans la littérature.

**Tableau III.3 :** Les paramètres structuraux expérimental (Exp) et calculer (Cal): paramètres de maille ( $a$ ,  $b$  et  $c$ ), volume ( $V$ ) et la densité ( $\rho$ ) pour les composés  $K_2CuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ).

Systeme	$K_2CuAs$			$K_2CuSb$		
Le nom chimique	Depotassium cuivre arsenide			Depotassium cuivre antimonide		
groupe d'espace, Z Symetrie	Cmcm (No.63), 4 Orthorhombique			Cmcm (No.63), 4 Orthorhombique		
Parametres de maille ( $\text{\AA}$ )	Cal.	Exp.[8]	d(%)	Cal.	Exp.[8]	d(%)
a	10.129	10.020	1.09	10.643	10.500	1.36
b	7.623	7.560	0.83	7.958	7.930	0.35
c	5.947	5.890	0.97	6.296	6.230	1.06
a/c	1.703	1.701	0.12	1.690	1.685	0.30
b/c	1.281	1.283	-0.16	1.263	1.272	-0.71
Volume( $\text{\AA}^3$ )	459.2	446.2	2.93	533.3	518.7	2.82
Densite $g/cm^3$	3,133	3,225	-2.85	3,281	3,373	-2.73

**Tableau III.4 :** Les coordonnées atomiques ( $x,y,z$ ) expérimental (Exp) et calculer (Cal) pour les composés  $K_2CuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ), et position de Wyckoff (P.W).

	atome	P. W	x		y		z	
			Cal.	Exp.[8]	Cal.	Exp.[8]	Cal.	Exp.[8]
$K_2CuAs$	K	8g	0.331	0.331	0.352	0.354	0.25	0.25
	Cu	4b	0	0	0.5	0.5	0	0
	As	4c	0	0	0.260	0.261	0.25	0.25
$K_2CuSb$	K	8g	0.331	0.332	0.343	0.349	0.25	0.25
	Cu	4b	0	0	0.5	0.5	0	0
	Sb	4c	0	0	0.251	0.253	0.25	0.25

Comme on peut le constater sur ces deux tableaux, l'approche adoptée reproduit fidèlement les résultats expérimentaux. A titre d'exemple, la déviation maximale entre les paramètres de maille calculés et ceux déterminés expérimentalement est de l'ordre de 1.37%. Les erreurs sur le volume calculé, la densité et les rapports  $a/c$  et  $b/c$  est à moins de 2.95%, 2.86% et 0.7% respectivement. Ces résultats témoignent de la validité de l'approche adopté et donne confiance aux résultats des prédictions sur les propriétés élastiques, électroniques et optiques qui seront présentés dans les sections qui suivent.

La structure des intermétalliques polaires  $K_2CuPn$  ( $Pn=As,Sb$ ) est particulièrement caractérisé par les chaines en zigzag le long de l'axe  $c$ . La chaine se compose de deux liaisons colinéaires  $Cu-Pn-Cu$  ayant l'atome  $Pn$  en commun, et séparées l'une de l'autre par un angle aigu  $\theta$ .

L'angle  $Cu-Pn-Cu$ , la longueur des liaisons  $Cu-Cu$  et  $Cu-Pn$  qui caractérisent ces chaines et la distance interatomique du couple  $Cu-K$ , obtenus dans cette étude avec les données expérimentales disponibles sont reportées dans le **Tableau III.5**. Comme on peut le constater sur ce tableau, nos

résultats sont en très bon accord avec l'expérience. Le remplacement de l'atome d'arsenic -de petite rayon atomique- ( $R_{As} = 114$  pm) par un atome antimoine -de plus grand rayon atomique- ( $R_{Sb} = 133$  pm) provoque une dilatation de la maille (augmentation de volume et des distances interatomiques).

**Tableau III.5:** Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) et l'angle  $\theta(^{\circ})$  pour les composés  $K_2CuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ).

	Liaison	Distance ( $\text{\AA}$ )		Angle Cu_Pn_Cu ( $^{\circ}$ )	
		Cal.	Exp.[8]	Cal.	Exp.[8]
<b><math>K_2CuAs</math></b>	Cu_K	3.515	3.492		
	Cu_Cu	2.974	2.945	78.276	78.263
	Cu_As	2.355	2.333		
	K_As	3.515	3.504		
<b><math>K_2CuSb</math></b>	Cu_K	3.626	3.632		
	Cu_Cu	3.148	3.115	77.033	76.868
	Cu_Sb	2.528	2.506		
	K_Sb	3.702	3.670		

### III.3 Les propriétés élastiques

Les propriétés élastiques d'un solide sont complètement décrite par le tenseur des constantes élastiques  $C_{ij}$ . Ces constantes établissent un lien entre le comportement mécanique et dynamique d'un cristal et donnent des informations importantes sur la nature des forces qui opèrent dans le solide. En particulier, pour les solides homogènes, les constants élastiques sont des grandeurs macroscopiques qui fournissent des informations sur la stabilité, la rigidité et l'anisotropie de la réponse élastique du matériau. Dans CASTEP, le tenseur des  $C_{ij}$  est calculé par la méthode déformation-stress, dans laquelle, une déformation est appliquée au cristal puis, dans un processus d'optimisation de la géométrie ou seul les positions atomiques sont relaxées, l'énergie libre de la déformation et le stress qui lui est associé est calculée selon les **équations III.1- III.3**. Cela permet par un choix adéquat de la déformation (respectant le groupe d'espace) de déduire le tenseur de  $C_{ij}$  [9].

$$\Delta E = E(V, \sigma) - E(V_0, 0) \quad (\text{III.1})$$

$$\frac{\Delta E}{V_0} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} e_i e_j \quad (\text{III.2})$$

$$\sigma_i = \frac{1}{V_0} \frac{\partial E}{\partial e_i} = \sum_{j=1}^6 C_{ij} e_j \quad (\text{III.3})$$

Dans ce travail, nous avons pu déterminer ces constantes en imposant une série de déformations respectant la symétrie orthorhombique des systèmes étudiés, puis le stress qui en résulte est calculé

après relaxation des positions atomiques. Les critères adoptés dans ce processus d'optimisation sont: (i) Tolérance en énergie :  $1 * 10^{-6}$  eV/atome, (ii) Forces maximales : 0.002 eV/Å, (iii) Déplacement maximal :  $1 * 10^{-4}$  Å.

### III.3.1 Tenseur des constantes élastiques $C_{ij}$

Le comportement élastique d'un monocristal de structure orthorhombique se décrit complètement par **neuf** constantes indépendantes :

- Les **trois** constantes :  $C_{11}$ ,  $C_{22}$  et  $C_{33}$  : qui représentent la résistance à la compression uniaxiale le long des directions principales [100] [010] et [001], respectivement.
- Les **six** autres constantes :  $C_{44}$ ,  $C_{55}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  et  $C_{23}$  : sont une mesure de la résistance aux contraintes de cisaillement.

Le **Tableau III.6** donne les constants élastiques anisotropes pour  $K_2CuAs$  et  $K_2CuSb$  en structure orthorhombique calculées dans l'approximation GGA-PBE. A notre connaissance actuelle, il n'existe aucun travail antérieur sur le comportement élastique de ces composées, nos résultats peuvent donc servir comme un guide pour de futures études.

**Tableau III.6** : Les constantes élastiques  $C_{ij}$  calculées (en GPa) pour les composés polaires  $K_2CuPn$  ( $Pn= As, Sb$ ).

	$C_{11}$	$C_{22}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{55}$	$C_{66}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{23}$
<b><math>K_2CuAs</math></b>	45.73	43.92	30.64	34.41	22.29	7.17	10.13	9.69	23.82
<b><math>K_2CuSb</math></b>	45.24	33.16	26.67	17.85	7.07	5.53	7.94	9.74	17.24

Comme on peut le constater sur le **Tableau III.6**, les trois constantes  $C_{11}$ ,  $C_{22}$  et  $C_{33}$  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.3.2 Stabilité mécanique

Une analyse minutieuse des valeurs obtenues pour les  $C_{ij}$  des composés polaires  $K_2CuPn$  ( $Pn= As, Sb$ ) montre que les critères de stabilité mécanique pour la structure orthorhombique de ces cristaux sont tous acquis (voir les critères de Born dans le **Chapitre II**), et par conséquent ces composés sont mécaniquement **stables**.

### III.3.3 Modules d'élasticité macroscopiques

Les propriétés élastiques macroscopiques d'un poly-cristal sont habituellement caractérisées par les modules de compression  $B$  et de cisaillement  $G$ . Ces deux grandeurs -considérés comme

indépendantes- sont calculées dans l'approximation de Voigt-Reuss-Hill [10, 11,12]. Dans cette approche, les modules  $B_v$ ,  $G_v$  de Reuss (notés  $R$ ) et  $B_R$ ,  $G_R$  de Voigt (notées  $V$  en indice) sont les limites inférieur et supérieur de  $B$  et  $G$ , tandis que Hill donne la moyenne entre les deux limites. A partir de ces modules on peut définir d'autres grandeurs élastiques tel que le module de Young  $E$ , le rapport de Poisson  $\nu$  ainsi que la dureté Vickers  $H_v$ .

Nos résultats concernant à ces grandeurs élastiques et le rapport  $B/G$  des composés  $K_2CuPn$  ( $Pn= As, Sb$ ) 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  $K_2CuPn$  ( $Pn= As, Sb$ ).

	$B_R$	$B_v$	$B$	$G_R$	$G_v$	$G$	$B/G$	$E$	$\nu$
<b><math>K_2CuAs</math></b>	22.28	23.06	22.67	11.75	17.88	14.82	1.53	36.50	0.23
<b><math>K_2CuSb</math></b>	19.20	19.43	19.32	8.33	10.77	9.55	2.02	24.59	0.29

Comme il a été déduit précédemment par une analyse des constantes élastiques  $C_{ij}$ , les faibles valeurs du module de cisaillement  $G$  comparées au module de compression  $B$  confirment que les matériaux considérés résistent mieux à la compression que cisaillement. Le rapport  $B_v/B_R$  est proche de l'unité, tandis que le rapport  $G_v/G_R$  est relativement loin de l'unité, ceci indique que l'anisotropie en cisaillement est plus importante que l'anisotropie en compression.

Les faibles valeurs de  $B$ ,  $G$  et  $E$  montrent clairement que ces matériaux sont souples et facilement compressibles. Cela reflète la faible rigidité des liaisons chimiques qui assure leurs cohésions et traduit leurs faibles duretés comme l'indique aussi la faible valeur calculée de leurs duretés Vickers.

Le coefficient de Poisson  $\nu$  prend des valeurs entre 0 et 0.5. Il est reconnu que les grandes valeurs de  $\nu$  sont associés a de grandes variation de volume au cours des déformations uni-axiales, et une bonne plasticité. Pour les systèmes où règnent des interactions interatomiques centrales, la valeur minimale de  $\nu$  est de 0.25 [13] (i.e. cristaux ioniques  $\nu =0.25$  ou matériaux métalliques  $\nu =0.33$ ) [14]. Pour les matériaux covalents où règnent des interactions interatomiques non centrales la valeur typique de  $\nu$  est d'environ 0.1. La valeur calculée de  $\nu$  pour  $K_2CuAs$  est légèrement inférieure à 0.25 (limite inférieure pour les forces interatomiques centrales), ce qui montre que les forces interatomiques dans ce système sont raisonnablement d'une nature non centrale. La valeur calculée pour  $K_2CuSb$  est supérieure à 0.25 indiquant ainsi un caractère central dominant des forces interatomiques. Dans les deux cas un caractère ionique prononcé des liaisons interatomiques doit être considéré.

Le ratio  $B/G$  est un paramètre qu'on utilise souvent pour caractériser la malléabilité d'un matériau lors de son usinage. C'est en effet un critère qui permet de différencier les matériaux ductiles et les matériaux fragiles. Lorsque ce rapport est supérieur à 1.75, on peut considérer le matériau comme ductile sinon on peut le classer comme fragile [15]. La valeur de  $B/G$  est inférieure à 1.75 pour le  $K_2CuAs$ , par conséquent ce système doit être classé comme matériau fragile. Par contre, la valeur de ce rapport est supérieure à 1.75 pour  $K_2CuSb$ , ainsi, ce matériau est plutôt ductile, il est donc malléable et il résiste mieux aux chocs thermiques.

### III.3.4 Anisotropie du comportement élastique

Le comportement de déformation de nombreux matériaux dépend de l'orientation. C'est-à-dire, la réponse en stress-déformation d'un échantillon prélevé à partir du matériau dans une direction sera différente si l'échantillon a été pris dans une direction différente. Le degré d'anisotropie d'un matériau est hypothétiquement caractérisé de plusieurs manières :

a) Par l'indice d'anisotropie universel  $A''$  donné par la relation (voir le **Tableau II.4**). Une valeur nulle indique une réponse élastique isotrope parfaite, tandis qu'une valeur plus élevée indique un certain degré d'anisotropie. Comme on peut le constater sur le **Tableau III.8**, la réponse élastique des deux matériaux est fortement anisotrope. De plus le dipotassium cuivre arsenide présente le plus grand degré d'anisotropie élastique.

b) Par le pourcentage d'anisotropie en compression  $A_{B\text{ et}}$  en cisaillement  $A_G$ . Une valeur nulle indique un comportement isotrope du module d'élasticité considéré, tandis qu'une valeur différente de zéro indique un certain degré d'anisotropie. Comme l'indique le **Tableau III.8**, le degré d'anisotropie en cisaillement est plus important que le degré d'anisotropie en compression. Ce résultat corrobore nos conclusions précédentes issues d'une analyse des rapports  $B_V/B_R$  et  $G_V/G_R$ .

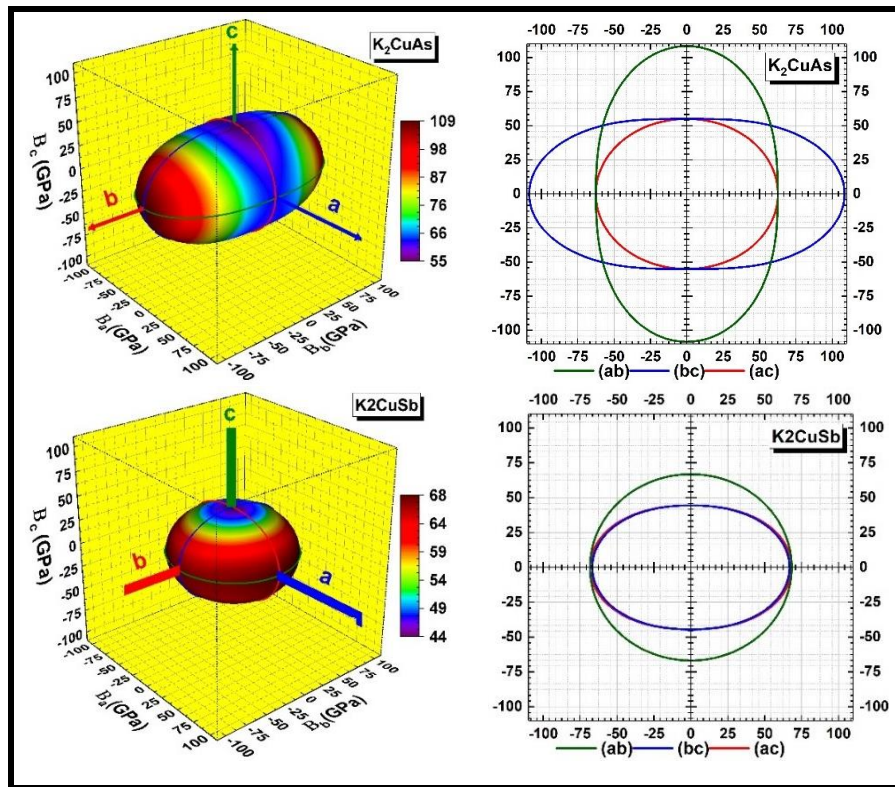
c) Il est bien reconnu que l'anisotropie en cisaillement est intimement liée au mouvement des dislocations et à la création et la propagation des fissures. L'anisotropie en cisaillement dans les plans principaux peut être caractérisée par les facteurs d'anisotropie  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  (voir chapitre II). Une valeur proche de l'unité indique un comportement isotrope dans le plan considéré, tandis que toute déviation de l'unité indique un certain degré d'anisotropie. Les valeurs obtenus dans les deux matériaux s'écartent sensiblement de l'unité. Cela traduit une forte anisotropie en cisaillement dans les deux cas. De plus, les facteurs d'anisotropie en cisaillement pour le

dipotassium cuivre arsenide sont les plus loin de l'unité expliquant ainsi la forte anisotropie de ce matériau comparée à celle du dipotassium cuivre antimonite.

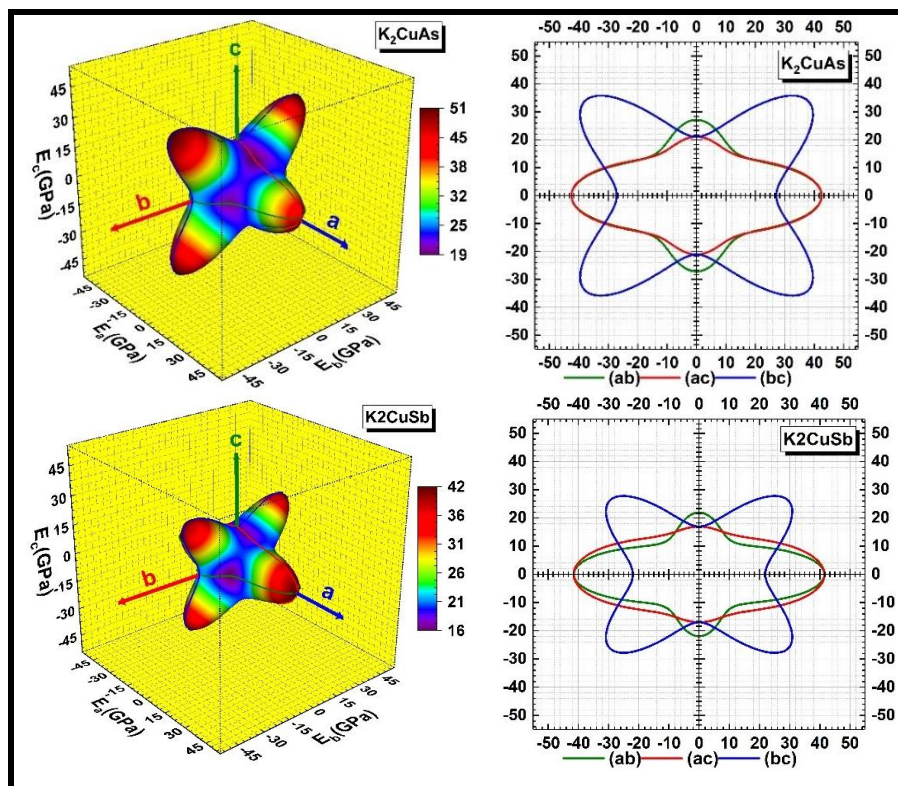
d) Les études mentionnées ci-dessus sont insuffisantes pour décrire l'anisotropie du comportement élastique d'un cristal. Une autre manière utile et plus commode pour quantifier l'anisotropie élastique consiste à étudier la dépendance directionnelle des différents modules d'élasticité tel que le module de cisaillement et le module de compressibilité, qui sont aussi les deux paramètres les plus utilisés pour la description du comportement élastique des matériaux. Sur une surface 3D, le module du vecteur position d'un point représente la valeur de la grandeur élastique mesurée dans la direction de ce vecteur. Dans cette approche illustrative, une surface parfaitement sphérique indique un comportement isotrope, tandis que toute déviation de la forme sphérique indique un certain degré d'anisotropie. Les **Figures III.3** et **III.4** montrent le comportement du module de Young  $E$  et du module de compressibilité  $B$  en fonction de la direction de la sollicitation du matériau. Comme on peut le constater, le module de compressibilité est faiblement anisotrope comparé au module de Young. De plus, sur la **Figure III. 3** on peut voir clairement que l'axe  $c$  dans les deux cas est le plus compressible, mettant en évidence la souplesse des liaisons mise en jeu le long des chaînes en zigzag suivant cet axe. De plus, l'axe  $b$  se montre comme étant le plus résistant à la compression, indiquant ainsi la rigidité des liaisons le long de cette axe. Comme le montre la **Figure III.4**, la surface 3D de la dépendance directionnelle du module de Young du composé  $K_2CuAs$  affiche une forte non-sphéricité. Ce résultat confirme l'anisotropie élastique prononcé de ce composé comparé à celle du  $K_2CuSb$ . Pour examiner de plus près la dépendance directionnelle de module de Young, 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).

**Tableau III.8** : Les indices d'anisotropie calculées pour  $K_2CuP_n$  ( $P_n = As, Sb$ ).

	$A^u$	$A_B(\%)$	$A_G(\%)$	$A_1$	$A_2$	$A_3$
<b><math>K_2CuAs</math></b>	2.64	1.74	20.68	2.42	3.31	0.41
<b><math>K_2CuSb</math></b>	1.48	0.60	12.79	1.36	1.12	0.35



**Figure III.3:** Représentation 3D de la dépendance du module de compressibilité (partie gauche) et les intersections de la surface avec les plans  $(xy)$ ,  $(xz)$ ,  $(yz)$  (partie droite) pour les composés  $K_2CuPn$  ( $Pn= As, Sb$ ).



**Figure III.4:** Représentation 3D de la dépendance du module de Young (partie gauche) et les intersections de la surface avec les plans  $(xy)$ ,  $(xz)$ ,  $(yz)$  (partie droite) pour les composés  $K_2CuPn$  ( $Pn= As, Sb$ ).

### III.3.5 La température de Debye

Par définition, la température de Debye  $\theta_D$  est la température à laquelle les vibrations des atomes dans le solide atteignent leur maximum de modes possibles. La valeur  $\theta_D$  change fortement d'un matériau à l'autre, principalement en fonction du type de liaison. Plus la liaison chimique est rigide, plus la vitesse acoustique des ondes élastiques est grande et plus  $\theta_D$  sera élevée [16]. Les propriétés thermodynamiques tel que la capacité calorifique, la température de fusion et la conductivité thermique sont intimement liée à la température de Debye.

A partir des équations II.40, II.41, II.42 et II.43, nous pouvons calculer les vitesses de propagation longitudinal  $V_l$ , transversal  $V_t$  et moyenne  $V_m$  des ondes acoustiques élastiques isotropes et la température de Deby  $\theta_D$ . Les résultats sont présentés dans le **Tableau III.9**.

La température de Debye et les vitesses de propagation des ondes acoustiques élastiques isotropes sont plus élevées pour  $K_2CuAs$  que pour  $K_2CuSb$ . Ce résultat est compatible avec la rigidité élevée du  $K_2CuAs$  par rapport à celle du  $K_2CuSb$ . On s'attend donc à ce que la température de fusion et la conductivité thermique du  $K_2CuAs$  soit plus élevée que celle du  $K_2CuSb$  sans autant que le contraste soit prononcé.

*Tableau III.9 : Température de Debye, vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne pour les composés polaires  $K_2CuPn$  ( $Pn= As, Sb$ ).*

	$V_l$ (m /s)	$V_t$ (m /s)	$V_m$ (m /s)	$\theta_D$ (K)
$K_2CuAs$	3469.24	2050.31	2271.42	215.89
$K_2CuSb$	3015.02	1645.56	1835.25	174.43

### III.4 Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ici, on parle particulièrement de la structure des bandes électroniques, la densité d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS), ainsi que la distribution des charges électroniques de valence. Dans ce travail, l'étude des propriétés électroniques a été réalisée en utilisant l'approximation GGA-PBE avec une grille d'échantillonnage plus dense de points  $k$  (15x15x15) ce qui correspond à 512 points pour une valeur de séparation maximale de 0.015 Å<sup>-1</sup> suivant les axes.

#### III.4.1 Diagramme de dispersion des bandes d'énergie

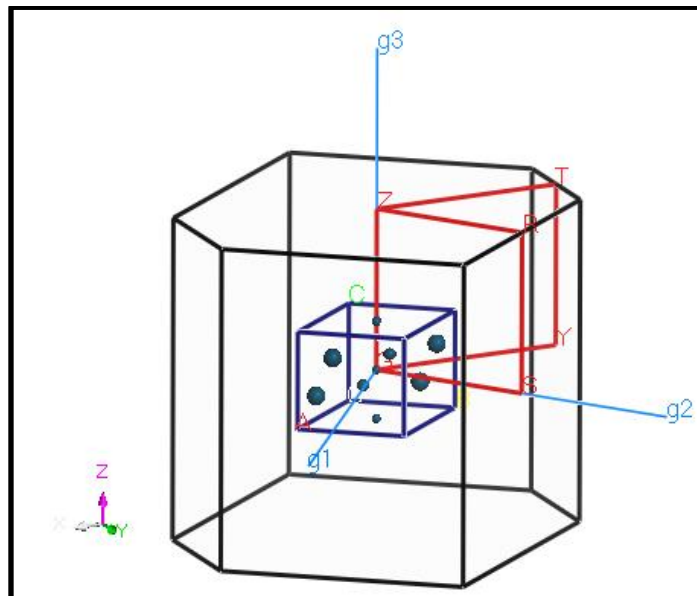
En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites. Selon la façon dont ces bandes sont

réparties, il est possible de faire la distinction entre un isolant, semi-conducteur, semi-métal, demi-métal et conducteur.

Les Diagrammes de dispersion des bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde  $\vec{k}$ . Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque. Nous avons calculé les diagrammes de dispersion des bandes d'énergies des composées  $K_2CuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ) suivant les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin en utilisant l'approximation GGA\_PBE. Une des raisons les plus importantes pour calculer la structure des bandes électroniques est de déterminer la bande interdite (le gap d'énergie), *i.e.* la différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence supérieure et la bande de conduction inférieure.

La **Figure III.5** illustre la zone de Brillouin de la maille élémentaire orthorhombique avec les principaux points de haute symétrie correspondants:

$\Gamma$  (0, 0,0), Z (0, 0,1/2), T (-1/2,1/2,1/2), Y (-1/2,1/2,0), S (0,1/2,0) et R (0,1/2,1/2).

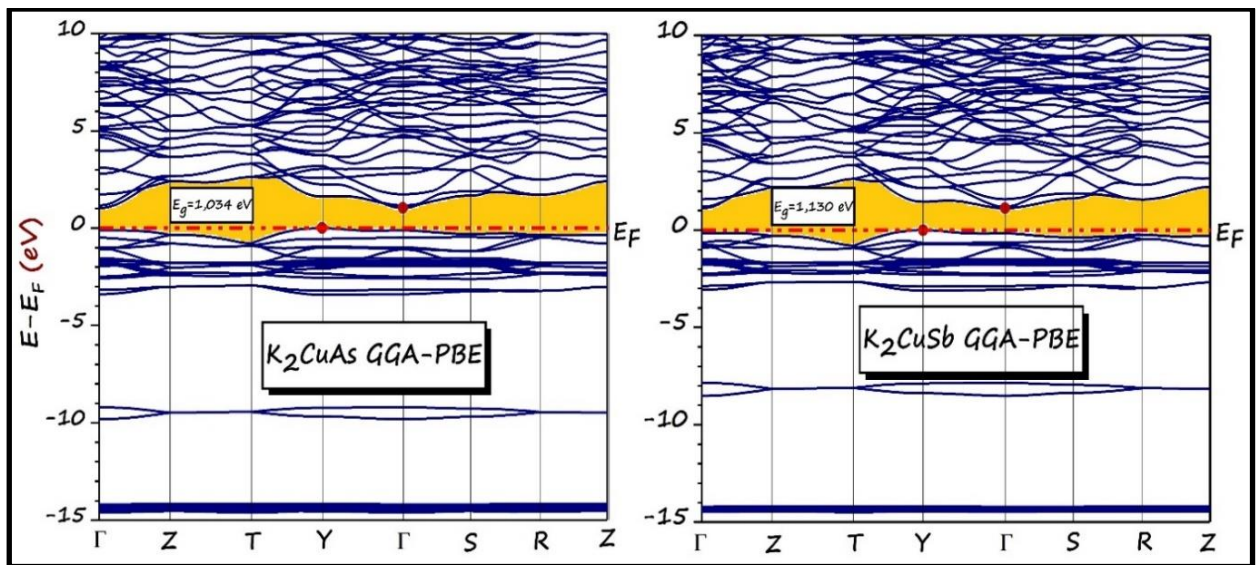


**Figure III.5 :** Première zone de Brillouin pour le réseau orthorhombique (*Cmcm*) et les points *k* de haute symétrie. ( $g_1$ ,  $g_2$  et  $g_3$  sont les vecteurs du réseau réciproque).

La **Figure III.6** représente les structures de bandes pour les composés  $K_2CuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ). Le niveau de Fermi  $E_F$  est pris comme référence des énergies, il est illustré par la ligne horizontale de couleur rouge. On peut clairement constater qu'il y'a une grande ressemblance entre la structure électronique des deux matériaux. Les bandes de valence et les bandes de conduction sont séparées par une bande interdite étroite résultant ainsi une densité d'états nulle au niveau de Fermi dans les deux matériaux. En conséquence,  $K_2CuAs$  et  $K_2CuSb$  sont :

- Des semi-conducteurs à faibles gaps, qui est de 1.034 eV pour  $K_2CuAs$  et de 1.130 eV pour  $K_2CuSb$ .
- Le gap est un indirect pour les deux matériaux, par évidence du maximum de la bande de valence situé au point Y et du minimum de la bande de conduction au point  $\Gamma$ .
- 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 (une grande masse effective des trous) et par conséquent une bonne conductivité électronique (une faible conductivité des trous). Pour les applications optoélectroniques potentielles un dopage de type  $n$  est donc fortement conseillé.

À notre connaissance aucun travail expérimental ou théorique n'a été réalisé jusqu'à présent pour le comparer avec nos résultats.



**Figure III.6:** Structure des bandes d'énergie du  $K_2CuAs$  et  $K_2CuSb$  calculée par GGA\_PBE.

### III.4.2 Densité d'états électronique

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

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour la compréhension des propriétés physiques d'un matériau. La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (en calculant le taux d'occupation de chaque état atomique) et par conséquent, le transfert de charge entre les atomes.

La densité d'états comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée dans un intervalle d'énergie  $dE$  autour d'une certaine énergie  $E$ . La densité d'états totale permet par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour

chaque atome, on définit une sphère à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type  $s$ ,  $p$ ,  $d$ . On obtient ainsi les densités d'états partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule.

Nous avons calculé les densités d'états électroniques totales (TDOS : total density of state) ainsi que les densités d'états partielles (PDOS : partial density of state). Sur la **Figure III.7**, nous présentons les diagrammes de densités d'états obtenus par la méthode GGA\_PBE. Le niveau de Fermi  $E_F$  est pris comme référence des énergies, il est indiqué par la ligne horizontale de couleur rouge.

On peut divisée le spectre DOS, en quatre structures séparées par des zones interdites pour les deux systèmes étudiés. La bande de valence est constituée de trois parties séparées ( $V_1$ ,  $V_2$  et  $V_3$ ), tandis que la bande de conduction est constituée d'une seule et unique partie  $C_1$ .

- La première structure noté  $V_1$ , centrée aux alentours de -1.365 eV (-1.252 eV) pour  $K_2CuAs$  ( $K_2CuSb$ ), et principalement constituée des états  $Cu-d$  et  $As-p$  ( $Sb-p$ ) avec une faible contribution des états  $K-s$ ,  $K-p$ ,  $Cu-s$  et  $Cu-p$ . La forte hybridation entre les états  $Cu-d$  et  $As-p$  ( $Sb-p$ ) est une manifestation claire du caractère covalent de la liaison  $Cu-As$  (*ionique de la liaison  $Cu-Sb$* ), aussi confirmé par la population de Mulliken élevée de cette liaison.
- La deuxième structure noté  $V_2$ , centrée aux alentours de -3.234 eV (-2.904 eV) pour  $K_2CuAs$  ( $K_2CuSb$ ), est une mixture des états  $Cu-d$ ,  $Cu-s$  et  $As-p$  ( $Sb-p$ ). Signalons ici la forte hybridation entre les états  $Cu-s$  et  $Cu-d$ . Selon l'analyse de population de Mulliken, cela est le résultat d'une interaction covalente appréciable entre les atomes du cuivre le long des chaînes en zigzag suivant l'axe  $c$ .
- La troisième région noté  $V_3$ , centrée aux alentours de -9.479 eV (-8.133 eV) pour  $K_2CuAs$  ( $K_2CuSb$ ), est principalement dominée par les états  $As-s$  ( $Sb-s$ ). La principale différence entre les structures électroniques des deux matériaux est clairement visible dans cette région. En effet, la position de cette structure n'est pas la même dans les deux cas, elle est légèrement décalée vers les bases énergies dans le cas du dipotassium cuivre antimonide.
- La bande de conduction noté  $C_1$  est dominée essentiellement par les états  $K-s$  et  $K-p$  avec une contribution minimale d'une mixture des états  $Cu-p$  et  $As-s/Sb-s$ . Ce résultat est consistant avec le caractère ionique de la liaison  $K-Cu$  comme déterminé par une analyse de population de Mulliken (voir le **Tableau III.10**). Ce qui indique un transfert de charge des atomes  $K$  vers la structure poly-anionique  $[CuAs]^{-2}$ .

- Il est important de noter qu'une partie des états  $K-s$  et  $K-p$  restent localisées dans la bande de valence ce qui indique un transfert partiel de charge entre la structure cationique formée par les cations  $K^+$  et la sous-structure poly-anionique formée par les ions  $Cu^-$  et  $As^-$ .

Une analyse approfondie des charges de Mulliken des atomes dans les deux composés, nous a permis d'établir les conclusions suivantes :

- 0.72 (0.36x2) électrons se transfèrent de l'unité cationique vers l'unité polyanionique dans  $K_2CuAs$ .
- 0.74 (0.38x2) électrons se transfèrent de l'unité cationique vers l'unité polyanionique dans  $K_2CuSb$ .
- L'atome de cuivre reçoit 0.74 (0.76) électrons de la charge totale transférée depuis les atomes de potassium dans  $K_2CuAs$  ( $K_2CuSb$ ). Tandis que l'atome de pnictogène reste neutre au cours de ces transferts.

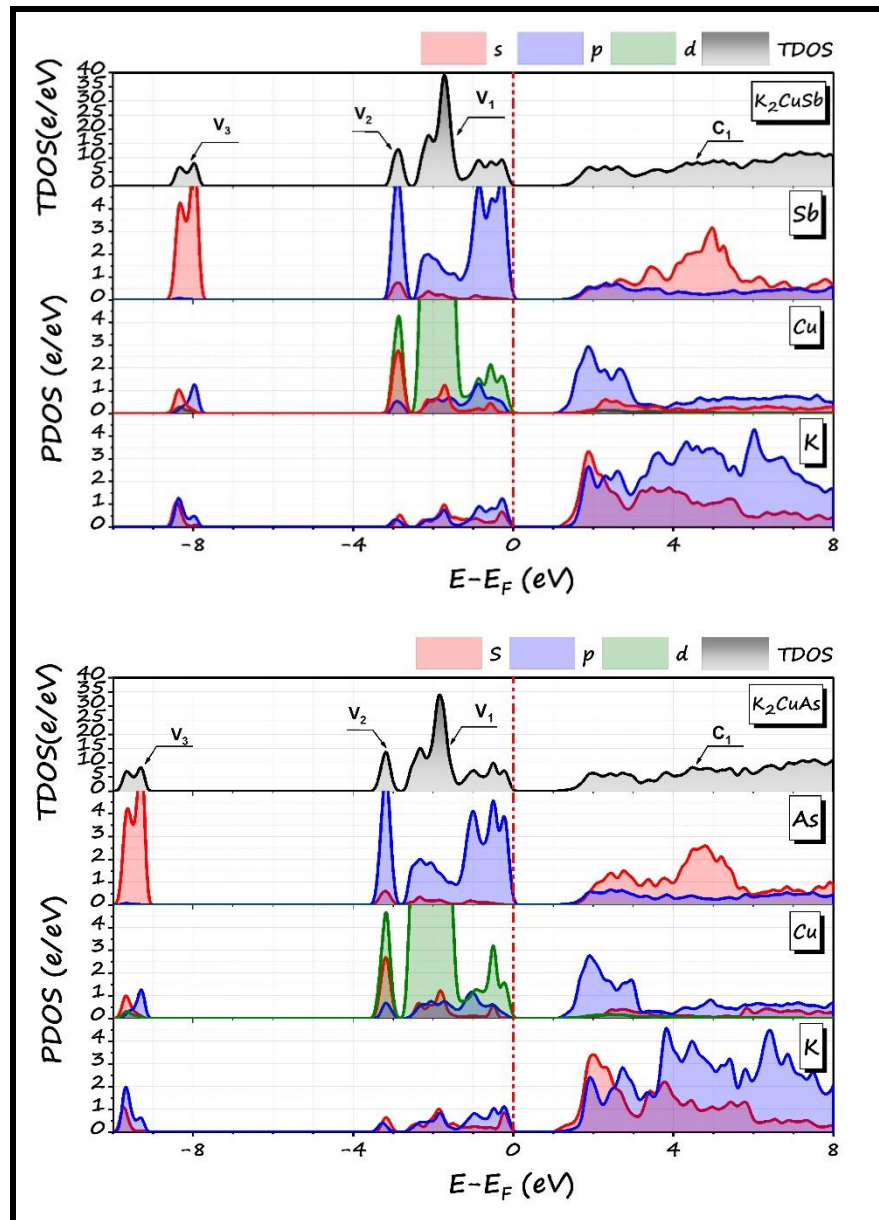
Ces résultats nous permettent d'établir les charges fictives suivantes :  $(K^{+0.36})_2Cu^{-0.74}As^0$  pour  $K_2CuAs$  et  $(K^{+0.38})_2Cu^{-0.76}Sb^0$  pour  $K_2CuSb$ , compatibles avec l'extrême  $(K^{+1})_2Cu^{-1}Pn^0$ .

**Tableau III.10:** Population de Mulliken des liaisons atomique dans les matériaux polaires  $K_2CuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ).

	Liaison	Distance (Å)			P.M
		Cal.	Exp.[8]	$\Delta d/d_{exp}(\%)$	
<b><math>K_2CuAs</math></b>	Cu-As	2.355	2.333	1.07	+0.64
	Cu-Cu	2.974	2.945	0.98	+0.43
	K-As	3.420	3.504	-2.38	-2.30
	K-K	3.434	3.378	1.66	-0.22
	K-Cu	3.515	3.492	0.66	-0.17
<b><math>K_2CuSb</math></b>	Cu-Sb	2.528	3.506	0.63	+0.33
	Cu-Cu	3.148	3.115	1.06	+0.40
	K-Sb	3.599	3.670	-1.93	-1.68
	K-K	3.594	3.536	1.64	+0.27
	K-Cu	3.626	3.632	-0.17	+0.06

**Tableau III.11:** charges transférées pour les matériaux polaires  $K_2CuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ), issues de l'analyse de population de Mulliken.

Atome	$K_2CuAs$	$K_2CuSb$
K	+0.36	+0.38
Cu	-0.74	-0.76
Pn	+0.01	-0.00



**Figure III.7:** La densité d'états électroniques totale et partielle des composés  $K_2CuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ).

### III.5 Les propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un matériau sont généralement décrites par des paramètres physiques tel que la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ , l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , le coefficient d'extinction  $k(\omega)$ , le coefficient de réflectivité  $R(\omega)$  et le coefficient d'absorption  $\alpha$ . Comme on l'a indiqué au **Chapitre II**, ces paramètres peuvent être théoriquement calculés à partir de la fonction diélectrique. Dans cette section, les résultats d'une étude purement prédictif effectuée dans l'approximation GGA-PBE moyennant une grille d'échantillonnage plus dense des points  $k$   $15 \times 15 \times 15$ , pour une séparation maximale de  $0.015 \text{ \AA}^{-1}$  suivant les trois axes principaux du réseau réciproque et correspondant à 512 points  $k$ , seront présentés et discutés dans cette partie. Les paramètres optiques calculées de  $K_2CuAs$  et de  $K_2CuSb$  suivant les trois directions de propagations

de l'onde incidente [100], [010] et [001], sont illustrés sur les **Figures III.8, III.9, III.10** et **III.11** pour une gamme d'énergie de 0 eV à 15 eV et un élargissement spectral de 0.2 eV.

### III.5.1 La fonction diélectrique

La fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  qui décrit la réponse optique d'un matériau est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de conduction et les bandes de valence. Elle met en contribution une partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  et une autre imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$ .  $\varepsilon_2(\omega)$  décrit l'absorption du rayonnement électromagnétique et  $\varepsilon_1(\omega)$  décrit la dispersion de ce rayonnement dans le matériau. Comme la fonction diélectrique décrit une relation de causalité, les deux parties réelle et imaginaire sont liés l'une à l'autre. Ainsi  $\varepsilon_1(\omega)$  se calcule de manière simple en utilisant une transformation Kramers-Kornig (voir **Chapitre II**).

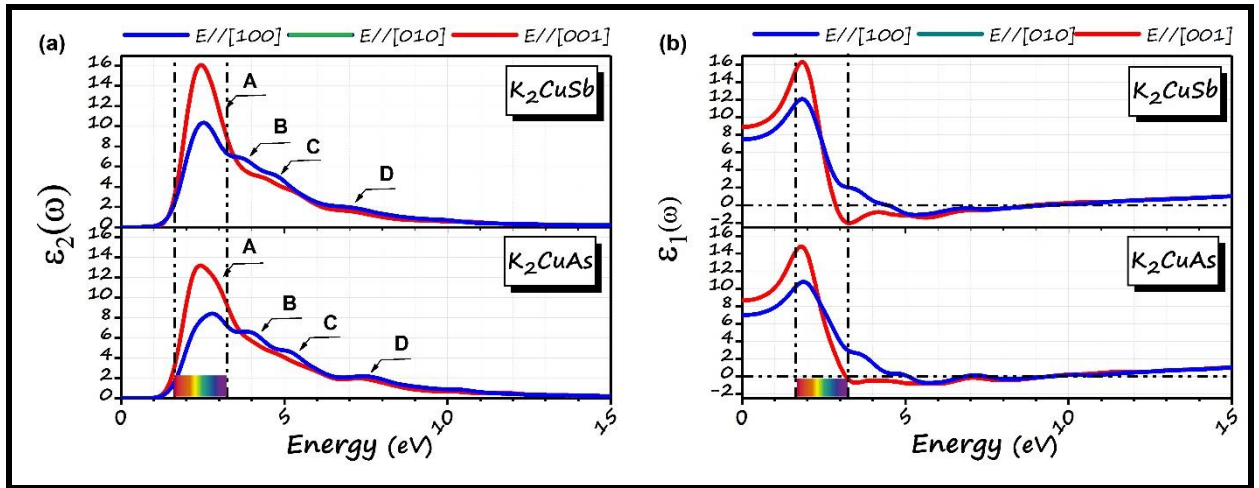
Du texte précédant, il est clair qu'il existe un lien intime entre les propriétés optiques d'un matériau et sa structure électronique. Ainsi, les différentes structures que l'on observe dans le spectre de la partie imaginaire la fonction diélectrique, peuvent être interpréter à travers la structure de bande ou les courbes TDOS du matériau considéré.

Il est important de mentionner ici que la dépendance spectrale des fonctions optiques des deux matériaux affiche les mêmes particularités dans les deux cas. Ceci traduit la ressemblance déjà constater dans leurs structures électroniques. Pour l'ensemble des paramètres optiques calculés, il existe une forte anisotropie optique entre la polarisation parallèle à la direction [001] et les deux autres directions. Ceci se traduit par un contraste prononcé dans les intensités des pics et leurs positions. Cette anisotropie disparaît graduellement au hautes énergies (particulièrement dans la région spectrale correspondant au rayonnement UV extrême).

Comme on peut le constater sur la **Figure III.8.a**, quatre pics bien résolus apparaissent clairement sur le spectre de  $\varepsilon_2$ . Les deux premiers pics notés "A" et "B" sont probablement dues aux transitions suivantes : As-p $\rightarrow$ Cu-p, Cu-d $\rightarrow$ K-p, Cu-d $\rightarrow$ Cu-p et As-p $\rightarrow$ K-p. Le troisième pic noté "C" est due aux transitions : As-p $\rightarrow$ Cu-p, Cu-s $\rightarrow$ K-p, Cu-d $\rightarrow$ K-p, As-p $\rightarrow$ K-p et Cu-s $\rightarrow$ Cu-p. Le quatrième pic noté "D" est due aux transitions : Cu-s $\rightarrow$ K-s, Cu-s $\rightarrow$ K-p, As-p $\rightarrow$ K-s, As-p $\rightarrow$ K-p et Cu-d $\rightarrow$ K-p. Il est important de noter 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.

La **Figure III.8.b** illustre la dépendance spectrale de la partie réelle de la fonction diélectrique. Comme on peut le constater sur cette figure, la constante diélectrique à fréquence nulle est prédite être 8.64 (8.88) lorsque  $\vec{E} // [001]$  et 6.98 (7.47) lorsque  $\vec{E} // [100]$  et  $\vec{E} // [010]$  pour  $K_2CuAs$  ( $K_2CuSb$ ). Au de la de sa valeur statique,  $\varepsilon_1$  augmente rapidement pour atteindre un maximum dans la région spectrale correspondant à la lumière rouge. Par la suite  $\varepsilon_1$  diminue rapidement pour

devenir négative dans la région du bleu pour la direction [001], et pour le rayonnement ultra-violet, pour une polarisation dans les deux directions [100] et [010]. À ce stade, les oscillations électroniques ne sont plus en mesure de suivre les variations rapides du champ électrique, elles sont donc en déphasage par rapport aux champ de l'onde incidente. Le rayonnement incident se trouve ainsi fortement amorti dans le milieu de propagation.

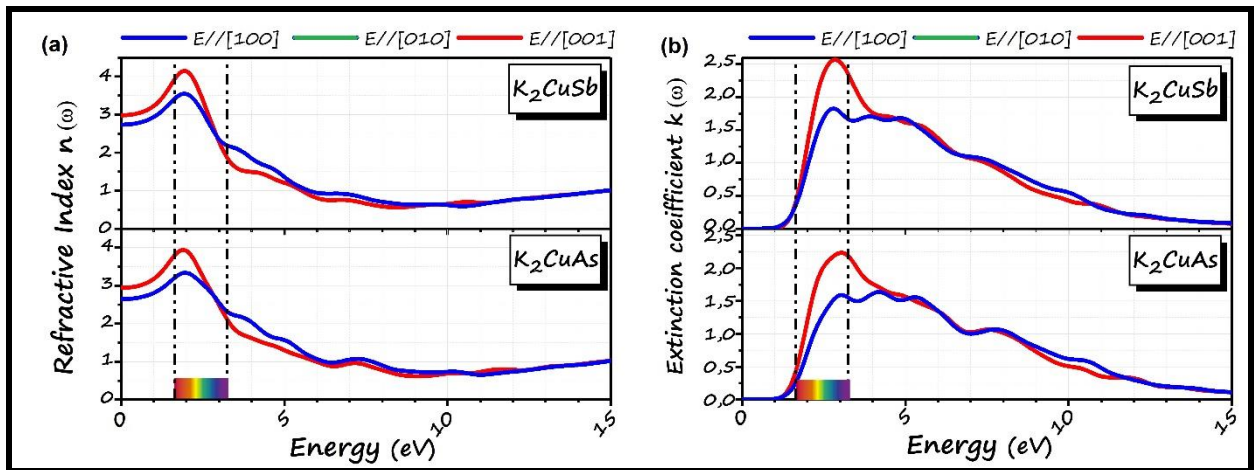


**Figure III.8 :** Les spectres des parties imaginaire (a) et réelle (b) de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon incident des composés  $K_2CuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ).

### III.5.2 L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction

La propagation du faisceau lumineux à travers un milieu transparent est décrite par l'indice de réfraction complexe. Le spectre de la partie réelle  $n(\omega)$  de l'indice de réfraction est schématisé sur la **Figure III.9.a**. Une grande ressemblance entre le spectre de  $n(\omega)$  et  $\epsilon_1(\omega)$  est observée. La valeur statique de  $n$  calculée dans notre approche par GGA-PBE est de 2.94 (2.98) lorsque  $\vec{E}//[001]$  et 2.64 (2.73) lorsque  $\vec{E}//[100]$  et  $\vec{E}//[010]$  pour  $K_2CuAs$  ( $K_2CuSb$ ). Une valeur maximale  $n = 3.93$  ( $n = 4.15$ ) est obtenue dans la région spectrale du visible (la région du rouge) à environs 1.90 eV (1.94 eV) pour une polarisation parallèle à [001] pour  $K_2CuAs$  ( $K_2CuSb$ ).

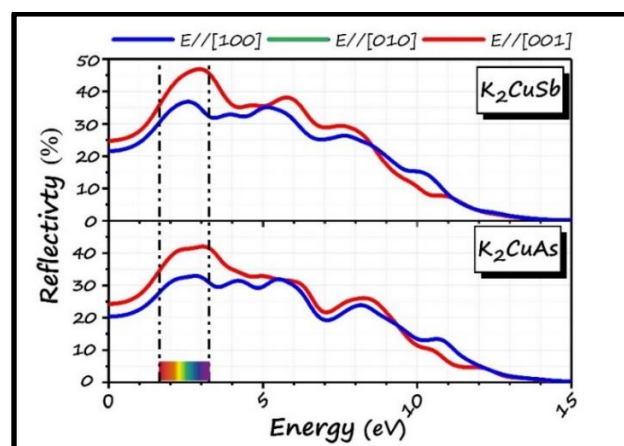
Le coefficient d'extinction  $k$  décrit l'atténuation du rayonnement électromagnétique lorsqu'il traverse un milieu matériel. La **Figure III.9.b** donne la variation de  $k$  en fonction de l'énergie et de la polarisation de l'onde incidente. Ce paramètre optique suit les mêmes variations que celle de  $\epsilon_2$ . Ainsi,  $k$  reste nulle jusqu'à environ 0.6 eV. Ceci traduit l'absence de transitions inter-bandes dans cette région spectrale. Par la suite  $k$  augmente pour atteindre un maximum à environ 2.23 (2.58) pour  $K_2CuAs$  ( $K_2CuSb$ ) pour une polarisation parallèle à [001]. Au de-là de ce maximum,  $k$  diminue monotoniquement et progressivement dans la région spectrale qui correspond aux UVs.



**Figure III.9 :** 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  $K_2CuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ).

### III.5.3 La réflectivité

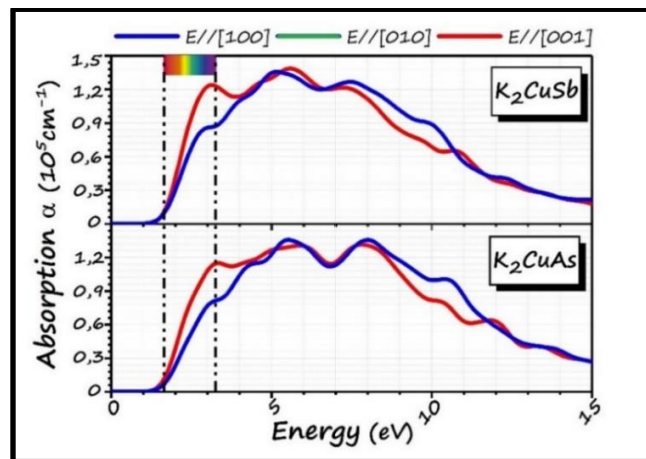
La réflexion sur la surface d'un matériau est décrite par le coefficient de réflexion ou de la réflectivité, noté habituellement  $R(\omega)$ . La réflectivité de nos matériaux est illustrée dans la **Figure III.10**. Cette figure montre clairement que la réflectivité des matériaux étudiés est relativement faible dans la gamme spectrale qui s'étale de l'infrarouge à l'extrême UV. Ainsi, la limite statique de  $R$  est de 24% (25%) lorsque  $\vec{E}//[001]$  et 20% (22%) lorsque  $\vec{E}//[100]$  et  $\vec{E}//[010]$  pour  $K_2CuAs$  et  $K_2CuSb$ , au-delà de laquelle  $R$  augmente rapidement pour atteindre un maximum à environ 42% (47%) lorsque  $\vec{E}//[001]$  et 33% (37%) lorsque  $\vec{E}//[100]$  et  $\vec{E}//[010]$  pour  $K_2CuAs$  ( $K_2CuSb$ ). Par la suite,  $R$  diminue progressivement pour atteindre un minimum dans la région des UVs, ces matériaux deviennent ainsi transparents dans ce domaine spectral.



**Figure III.10:** Les spectres de la réflectivité en fonction de l'énergie du photon incident des composés  $K_2CuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ).

### III.5.4 Le coefficient d'absorption

L'absorption de la lumière par un milieu optique est quantifiée par son coefficient d'absorption  $\alpha$  (absorbance). Les spectres d'absorption de nos matériaux sont représentés sur la **Figure III.11**. Aux basses énergies (dans l'infrarouge), l'absorption des deux matériaux est pratiquement nulle, associée à leur faible réflectivité dans ce domaine spectral, ces matériaux peuvent donc être considérés comme étant transparents aux rayonnements infrarouge. Au-delà d'une certaine limite appelée bord d'absorption (fondamental absorption edge) située à environ 1.28 eV (1.30 eV) pour  $K_2CuAs$  ( $K_2CuSb$ ), l'absorption de nos matériaux augmente rapidement pour atteindre un pic d'absorption local dans la région du bleu du spectre visible. Il est important de constater sur la **Figure III.11**, que les deux matériaux sont caractérisés par une large bande d'absorption qui s'étale de région du bleu du visible vers l'extrême UV, suggérant ainsi que ces matériaux sont optiquement actifs dans ce domaine spectral.



**Figure III.11:** Les spectres de l'absorption optique en fonction de l'énergie du photon incident des composés  $K_2CuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ).

## Références bibliographiques

1. Segall, M., et al., First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002. **14**(11): p. 2717.
2. Vanderbilt, D., Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical review B*, 1990. **41**(11): p. 7892.
3. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 1996. **77**(18): p. 3865.
4. Monkhorst, H.J. and J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 1976. **13**(12): p. 5188.
5. Hellmann, H., *Einführung in die Quantenchemie*. Franz Deuticke, Leipzig, 1937.
6. Feynman, R.P., Forces in molecules. *Physical Review*, 1939. **56**(4): p. 340.
7. Fischer, T.H. and J. Almlof, General methods for geometry and wave function optimization. *The Journal of Physical Chemistry*, 1992. **96**(24): p. 9768-9774.
8. Eisenmann, B., G. Savelsberg, and H. Schäfer, Zur Darstellung und Kristallstruktur von Na<sub>2</sub>CuAs, K<sub>2</sub>CuAs und K<sub>2</sub>CuSb. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1976. **31**(10): p. 1344-1346.
9. Caro, M.A., S. Schulz, and E.P. O'Reilly, Comparison of stress and total energy methods for calculation of elastic properties of semiconductors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2012. **25**(2): p. 025803.
10. Voigt, W., *Lehrbuch der kristallphysik (mit ausschluß der kristalloptik)*. 1946, Leipzig; Berlin; [Ann Arbor, Mich.]: B.G. Teubner [J.W. Edwards].
11. Reuss, A., Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle. *ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 1929. **9**(1): p. 49-58.
12. Hill, R., The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 1952. **65**(5): p. 349.
13. M. Mattesini, M.M., F. Tasnádi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov, L. Hultman. *Phy. Rev. B* 2009. **79**: p. 125122.
14. J. haines, J.L., G. Bocquillon. *Annu. Rev. Mater. Res*, 2001. **31**.
15. S.F. Pugh, P.M., 1954. **45**: p. 823.
16. Khelifa, H., Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XNCa<sub>3</sub>, in Ferhat Abbas de Sétif.

*CONCLUSION*

*GENERALE*

## Conclusion générale

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des intermétalliques polaires  $K_2CuAs$  et  $K_2CuSb$ . Une recherche bibliographique pertinente nous a permis de constater que très peu est connue sur les propriétés physiques fondamentales de ces matériaux. En réponse au manque d'études sur ce sujet, on s'est fixé comme objectif d'établir une base de connaissance crédible à partir d'une série de simulations ab-initio basées sur la théorie fonctionnelle de la densité moyennant l'approximation du gradient généralisée GGA-PBE implémentée dans le code CASTEP.

Après choix des paramètres des calculs dans une étude de convergence soignée, la géométrie d'équilibre obtenue après relaxation des paramètres de maille et des positions atomiques nous a permis de valider ce choix, vu que nos résultats concordent parfaitement avec les données expérimentales disponibles.

Les constants élastiques calculés confirment la stabilité mécanique des deux matériaux dans la structure orthorhombique (Cmcm N°: 63). Les faibles valeurs des modules de compression  $B$  et du cisaillement  $G$  indiquent que les matériaux considérés sont souples et facilement compressibles.

La dépendance directionnelle des modules de Young et de la compressibilité linéaire et les indices d'anisotropie calculés indiquent une réponse élastique anisotrope. Les faibles températures de Debye calculées, suggèrent que les deux matériaux ont de faibles conductivités thermiques et des faibles capacités calorifiques.

Dans l'approximation GGA-PBE, les structures des bandes d'énergie calculées montrent que ces intermétalliques polaires sont des semi-conducteurs à faibles gaps avec un gap indirect pour les deux matériaux. L'analyse des populations de Mulliken, montre bien la nature covalente de la liaison  $Cu-As$  (ionique de la liaison  $Cu-Sb$ ) dans les chaînes en zigzag le long de l'axe  $c$  et le caractère ionique de la liaison  $K-Cu$ .

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

En l'absence d'études antérieures soit expérimentales que théoriques sur les propriétés physiques de ces intermétalliques polaires, 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

هذه الدراسة نظرية أولية للخصائص الفيزيائية للحالة الأساسية للمركبات القطبية  $K_2CuAs$  و  $K_2CuSb$  باستعمال تقريب التدرج المعمم لطاقة التبادل و الارتباط لنظرية دالية الكثافة المدرجة في برنامج CASTEP و قد اولينا أهمية قصوي لدراسة خصائصها البنيوية المرورية الكهربائية و الضوئية البنية البلورية للحالة الأساسية المحصل عليها في ظل المنهج المعتبر كانت علي توافق جيد مع نظيرتها التجريبية وظفنا الثوابت المرورية للمركبين في وصف شامل لخصائصها الميكانيكية أظهرت النتائج ان كلا المركبين مرنيين وسهلي الانضغاط كما انهما يملكان درجة عالية من عدم تماثلية المناحي تبين البنية الإلكترونية لهذين المركبين انهما اشباه موصلات ذات فجوات طاقيوة ضيقة وغير مباشرة وفي وصف لتوزع الشحنات وفق نظرية ميليكان تبين ان الرابطة بين Cu-As تساهمية (الرابطة Cu-Sb ايونية) و ان الرابطة K-Cu ايونية قمنا كذلك بحساب عدد من الخصائص الضوئية علي مدي طيفي عريض بينت الحسابات ان هاته المركبات نشطة ضوئيا في مجال الاشعة فوق بنفسجية و شفافة في مجال الاشعة فوق حمراء.

**كلمات مفتاحية:** نظرية دالية الكثافة, أشباه الكمونات, الأمواج المستوية, تقريب التدرج المعمم, الخصائص البنيوية, الخصائص المرورية, الخصائص الضوئية أشباه الموصلات, اطوار Zintl المركبات القطبية.

## Résumé

Les propriétés physiques à l'état fondamentale des intermétalliques polaires  $K_2CuAs$  et  $K_2CuSb$  ont été explorées pour la première fois. Une attention particulière a été accordée pour leurs propriétés structurales, élastiques, électroniques, et optiques. Dans l'approximation GGA-PBE basée sur un calcul DFT effectué avec le code CASTEP, la géométrie d'équilibre obtenue concorde parfaitement bien avec son analogue expérimental. Les constants élastiques obtenus ont été utilisés pour explorer leurs propriétés mécaniques des deux composés. Nos résultats montrent clairement que les deux matériaux sont souples et facilement compressibles. Ils possèdent une anisotropie élastique prononcée. La structure électronique des deux matériaux indique un caractère semi-conducteur avec un gap indirect. L'analyse des populations de Mulliken indique une interaction covalente entre les atomes Cu et les atomes As (ionique de la liaison Cu-Sb), et un caractère ionique prononcé de la liaison K-Cu. Plusieurs paramètres optiques ont été calculés pour une large gamme spectrale. Les résultats obtenus montrent que les deux matériaux sont actifs dans UV et transparents dans IR.

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

## Abstract

The ground state key physical properties of the ternary polar intermetallic phases  $K_2CuAs$  and  $K_2CuSb$  have been explored for the first time. Particular attention is paid to investigate their structural, elastic, electronic and optical properties. Based on the GGA-PBE approximation of density functional theory (DFT) as implemented in the CASTEP code, the obtained equilibrium geometry agree well with its experimental counterpart. The calculated elastic stiffness constants were used to explore the complete elastic behavior of the herein considered compounds. The obtained results show that both materials are soft and easily compressible; they show high extent of elastic anisotropy. Energy band dispersion show that both materials are indirect narrow gap semi-conductors. Mulliken charges analyses give evidence for covalent interaction between Cu atoms and As atoms (ionic interaction Cu-Sb), and ionic interaction along the K-Cu contact. Many key optical parameters have been calculated in a wide-ranging energy range. The obtained results show that both materials are active in the UV spectral domain and transparent in the IR region.

**Keywords:** Density functional theory, pseudopotentials, plane waves, generalized gradient approximation, structural properties, elastic properties, optical properties, semiconductors, Zintl phase, polar intermetallic compounds.