

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث 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

Présenté par:

FODEILI Mohamed Lamine

THEME

Étude *ab-initio* des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés ternaires K_2AP ($A = Cu, Ag$).

Soutenu publiquement le : 06-06-2017 devant le jury composé de:

Mr. BENMAMAKHLOUF .A	M.C.B	Président
Mr. BOUCHENAFI Mohamed	M.A.A	Examineur
Mr. MEBARKI HANIFI	M.A.A	Examineur
Mr. MAABED Saïd	M.A.A	Encadreur

Année Universitaire 2016/2017

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail.

A mon père et ma mère.

A mes frères et mes sœurs

A Fakherddine et tous mes amis

a celui qui n'est plus avec nous ; celui qui a rejoint sa dernière demeure. Son âme est vivante auprès et au fond de nous : le très cher ami ZRIKI Sédik Ahmed.

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

Et à tous ceux qui ont utilisé la science pour le bien.

Et la prospérité de l'humanité.

MOHAMMED.

Remerciements

Nous remercions ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Je tiens tout d'abord à remercier mon encadreur Mr MAABED Said maitre assistant -A- à l'université ammar thelidji de laghouat, pour sa sympathie, ses encouragements, son aide, son dévouement pour le travail.

Mes vifs remerciements vont également aux Mr BENMAKHOUL Abdenour Mr BOUCHENAFI Mohamed et MEBARKI Hanifi pour l'intérêt qui 'ils ont porté à mon initiation à la recherche en acceptant d'examiner ce travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Je voudrais également remercier tous les enseignants, et une mention spéciale de HALIT Mohamed et BELACEL Amar.

Liste des figures

Chapitre I

Figure I-1: la structure orthorhombique (Cmcm) de K_2CuP et K_2AgP	7
Figure I-2: la chaîne zigzaguant A-P.....	7

Chapitre II

Figure II-1: Illustration schématisée le potentiel de tout-électron et pseudo-électron et leurs fonctions d'ondes correspondantes	17
--	----

Chapitre III

Figure III-1 : convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cut} pour les composés K_2CuP et K_2AgP	27
Figure III-2 : convergence de l'énergie totale en fonction de N_{kpt} pour les composés K_2CuP et K_2AgP	28
Figure III-3 : (a) : la structure orthorhombique Cmcm pour les deux matériaux K_2CuP et K_2AgP . (b) : la chaîne en zigzag.	30
Figure III-4 : Anisotropie du module de Young dans les deux matériaux K_2CuP et K_2AgP . (a) et (b) Représentation 3D de la dépendance de E pour K_2CuP et K_2AgP . (c) et (d) Intersections de la surface 3D avec les plans (XY), (XZ), (YZ) et (X=Y) pour K_2CuP et K_2AgP	35
Figure III-5 : Anisotropie du module de compressibilité dans les deux matériaux K_2CuP et K_2AgP . (a) et (b) Représentation 3D de la dépendance de E pour K_2CuP et K_2AgP . (c) et (d) Intersections de la surface 3D avec les plans (XY), (XZ), (YZ) et (X=Y) pour K_2CuP et K_2AgP	36
Figure III-6 : structures des bandes d'énergie du K_2CuP et K_2AgP calculés par GGA-PBESol et HSE06.	37
Figure III-7: densité d'états électroniques totale et partielle du K_2CuP et K_2AgP	39
Figure III-8: projection de la densité électronique sur le plans (-110) du K_2CuP (a) et K_2AgP (b) dans les approximations GG-PBESol et HSE06.....	41
Figure III-9 : classification de la nature des liaisons selon l'analyse des populations de Mulliken.	42

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I-1 : les paramètres de maille et les positions atomiques du K_2CuP et K_2AgP en structure orthorhombiques (Cmcm).....	7
---	---

Chapitre II

Tableau II-1 :Unité atomiques utilisée en DFT et leurs équivalent dans le système international (SI).	11
Tableau II-2 : le nombre des C_{ij} pour chaque réseau cristallin.	20
Tableau II-3 : la signification physique de chaque module d'élasticité et son équation en fonction des C_{ij} (méthodes de Voigt et Reuss).	20

Chapitre III

Tableau III-1 : Convergenc de l'énergie totale en fonction de E_{cut} pour K_2CuP avec la variation relative de l'énergie.	27
Tableau III-2 : convergence de l'énergie totale en fonction de N_{kpt} pour K_2AgP avec la variation relative de l'énergie	28
Tableau III-3 : les paramètres de maille, les positions des atomes pour les deux composés K_2CuP et K_2AgP	29
Tableau III-4 : distances interatomiques (\AA) dans les Composés K_2CuP et K_2AgP	30
Tableau III-5 : les constantes C_{ij} calculées dans l'approximation GGA-PBESol pour les deux matériaux K_2CuP et K_2AgP	31
Tableau III-6 : modules d'élasticités calculés par GGA-PBESol en GPa.	33
Tableau III-7 : Température de Debye, densité et vitesse de propagation des ondes longitudinales, transversales et moyennes pour K_2CuP et K_2AgP	34
Tableau III-8 : Analyse des populations de Mulliken	41

TABLE DES MATIERES

liste des figures.....	VI
liste des tableaux.....	VII
Introuction générale.....	1

Chapitre I : Revue bibliographique5

I.1	Introduction.....	5
I.2	Les phases Zintl et matériaux intermétalliques polaires	5
I.3	Les intermétalliques polaires K_2AP ($A=Cu$ et Ag)	6
I.4	Historique.....	6
I.5	Description de la structure	6
References Bibliographiques.....		8

Chapitre II : Cadre théorique10

II.1	Introduction.....	10
II.2	L'équation de Schrödinger.....	10
II.3	Approximation de Born-Oppenheimer	12
II.4	Approximation de Hartree et Hartree-Fock.....	12
II.5	Théorie de la fonctionnelle de la densité	14
II.5.1	Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	14
II.5.2	Les équations de Kohn-Sham	14
II.5.3	L'approximation de la densité locale (LDA)	15
II.5.4	L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	16
II.5.5	Les fonctionnelles hybrides.....	16
II.6	Méthodes de calculs	17
II.6.1	Méthode des pseudo potentiels	17
II.6.2	Les ondes planes	18
II.7	Techniques de calcul	18
II.7.1	Les systèmes périodiques et théorème de Bloch	18
II.7.2	Echantillonnage de la zone de Brillouin.....	19
II.8	Le code CASTEP	19

II.9	Propriétés élastiques du solide.....	19
II.9.1	Généralité.....	19
II.9.2	Anisotropie élastique.....	22
Références bibliographiques		24
Chapitre III : Résultats et discussion		26
III.1	Introduction.....	26
III.2	Paramètres de calcul.....	26
III.2.1	Optimisation de la taille de base des ondes planes.....	26
III.2.2	Échantillonnage de la zone de Brillouin (ZB).....	27
III.3	Propriétés structurales.....	28
III.4	Propriétés élastiques.....	30
III.4.1	Tenseur des Constantes élastiques C_{ij}	31
III.4.2	Stabilité mécanique de la structure orthorhombique.....	32
III.4.3	Modules d'élasticité.....	32
III.4.4	Température de Deby.....	33
III.4.5	Anisotropie du comportement élastique.....	34
III.5	Propriétés électroniques.....	36
III.5.1	Structure des bandes d'énergie.....	37
III.5.2	Densité d'états électroniques.....	39
III.5.3	Analyse des populations de Mulliken et densité de charge.....	40
III.6	Conclusion.....	42
Références Bibliographiques		44
Conclusion générale		46

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

A l'origine, le terme Zintl regroupe les composés intermétalliques polaires produits 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). Les composés ternaires K_2CuP et K_2AgP font parties d'une longue liste de composés intermétalliques polaires qui ont été synthétisés par *B. Eisenmann*, *G. Savelsberg*, et *S. Kim* [1-6]. Toutefois, très peu est connues sur les mécanismes des transferts des charges qui déterminent la nature des liaisons interatomiques et gouvernent leur cohésion et l'ensemble de leurs propriétés physiques.

Grâce à l'accroissement rapide et continue de l'outil informatique et le développement de nouveaux algorithmes plus performants, contribuant à l'évolution des techniques de modélisation numérique des matériaux à l'échelle atomique, il devient possible aujourd'hui de caractériser avec une grande précision différentes propriétés de nombreux matériaux en appliquant des méthodes basées sur les lois fondamentales de la mécanique quantique et de l'électrostatique. En particulier, les simulations quantiques de premiers principes « ab-initio » employant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, Density Functional Theory) développée par Hohenberg-Kohn [7] et Kohn-Sham [8] permettent d'explorer et modéliser avec des précisions croissantes une large gamme de propriétés physico-chimiques de la matière sans besoin de données expérimentales, i.e., sans paramètres ajustables, a priori des systèmes étudiés. La plus importante caractéristique de la modélisation de premier principe à base de DFT réside dans son caractère prédictif qui autorise finalement les simulations quantiques à prédire de nouveaux matériaux, et de nouvelles applications dans l'attente de la confirmation par l'expérience.

L'objectif principal du travail de recherche mené au cours de cette mémoire, est l'exploration des propriétés structurales, élastiques, électroniques et la détermination de la nature des liaisons qui gouvernent la cohésion des intermétalliques polaires K_2CuP et K_2AgP . L'étude sera menée dans un cadre théorique en se basant sur la théorie fonctionnelle de la densité et le concept des pseudo potentiels (PP) et des ondes planes (PW) implémentés dans le code CASTEP [9].

La suite du présent manuscrit est devisée en trois chapitres. Le premier chapitre est une revue de la bibliographie sur les phases Zintl et les intermétalliques polaires étudiés.

Le deuxième chapitre décrit le cadre théorique dans lequel a été effectuée cette étude. Nous présentons dans ce chapitre les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les approximations employées pour résoudre les équations mono électroniques de Kohn-Sham.

Le troisième chapitre de ce manuscrit porte sur la présentation des différents résultats obtenus en utilisant les méthodes décrites dans le deuxième chapitre.

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

Références Bibliographiques

- [1] B. Eisenmann, G. Savelsberg, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* 31b, 1344 1976.
- [2] Savelsberg, G., Schafer, H. *Z. Naturforsch. Teil B* 32: 745. 1977.
- [3] Savelsberg, G., Schafer, H. *Z. Naturforsch. Teil B* 33: 711. 1978.
- [4] Eisenmann, B., & Somer, M. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 40(11), 1419-1423. 1985.
- [5] Asbrand, M., Eisenmann, B., & Somer, M. *Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures*, 212(JG), 78-78. 1997.
- [6] Kim, S. J., Miller, G. J., & Corbett, J. D. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 636(1), 67-73. 2010.
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136, 864, 1964.
- [8] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140, 1133. 1965.
- [9] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark and M. C. Payne, *J. Phys. Cond. Matter.* 14 (2002) 2717.

Chapitre I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Revue bibliographique

I.1 Introduction

Cette partie est une revue de la bibliographie sur la famille des phases Zintl (composés intermétalliques polaires) A_2BX où A est un métal alcalin, B est un métal de transition et X est un élément du 13^{ème} au 16^{ème} group du tableau périodique des éléments. Nous commencerons tous d'abord par un historique relatant la découverte de ces matériaux et les travaux qui leurs sont consacrés et on s'intéresse ensuite à leurs propriétés structurales où nous allons présenter une description détaillée de leurs structure cristallographique.

I.2 Les phases Zintl et matériaux intermétalliques polaires

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 de groupe 13^{ème} au 16^{ème}). 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].

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.3 Les intermétalliques polaires K_2AP ($A=Cu$ et Ag)

I.3.1 Historique

En 1974, Eisenmann [2] prépara de nouveaux composés ternaires $ACuX$ ($A=Ca, Sr$ et $X=Sb, Bi$) et détermina leur structures dont il trouva compatibles avec la structure du $NiAs$.

Deux ans après, il essaya de synthétiser des composés ternaires de formule générale A_2BX tel que A est un métal alcalin, B est un métal de transition et X est un élément du 15^{ème} groupe du tableau périodique [3]. Il obtint trois composés intermétalliques polaires K_2CuSb , K_2CuAs et Na_2CuAs . La diffraction des rayons X montra qu'ils cristallisent dans la structure orthorhombique du groupe d'espace ($Cmcm N^\circ 36$) ou les deux éléments B et X forment une chaîne en zigzag le long de l'axe c . En 1977, *Gerhard Sayelsberg et Herbert Schäfer* [4] synthétisèrent d'autres nouveaux matériaux ayant les mêmes propriétés structurales, il s'agit du Na_2CuP , K_2AgX ($X = As, Sb$ et Bi). Plus, respectivement en 1985 et 1997, *Eisenmann* [5,6] obtint deux autres composés de cette même famille K_2CuP et K_2AgP . En 2010, *Sung-Jin Kim et al* [7] synthétisèrent les deux intermétalliques polaires Na_2AuBi et K_2AuBi . Les calculs LMTO (*linear muffin-tin-orbital*) montrent que ces deux matériaux sont des semiconducteurs à gaps indirectes de 0.5 et 1 eV. L'analyse des courbes des densités d'états totale DOS et partielle PDOS montra une interaction covalente entre les atomes Au et P . A notre connaissance actuelle, Ce fut l'un des rares travaux théoriques consacrés à l'étude de ces composés et il n'existe aucune autre étude sur leurs propriétés électronique, optiques et élastiques.

I.3.2 Description de la structure

Les intermétalliques polaires K_2AP ($A=Ag, Cu$) cristallisent dans la structure orthorhombique ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) du groupe spatial $Cmcm$ ($N^\circ : 36$). Ce qui distingue cette structure est l'existence d'une chaîne de liaisons atomique A-P en zigzag le long de l'axe c [6-7] (**figure I-1**). La multiplicité de la maille orthorhombique est $Z = 4$, elle comporte au totale 16 atomes : 8 atomes de potassium K , 4 atomes de phosphore P et 4 atomes d'argent Ag ou de cuivre Cu .

L'atome de cuivre Cu ou d'argent Ag occupe le site 4b (0, 0.5, 0) au milieu des arrêts dans le plans (ab). Le potassium K occupe le site 8g ($u_1, u_2, 0.25$) caractérisé par les deux paramètres libres u_1 et u_2 et le phosphore P occupe le site 4c (0, $u_3, 0.25$) lui aussi caractérisé par un paramètre libre u_3 . Le tableau I-1 donne un aperçu sur les paramètres structuraux des deux composés K_2CuP et K_2AgP .

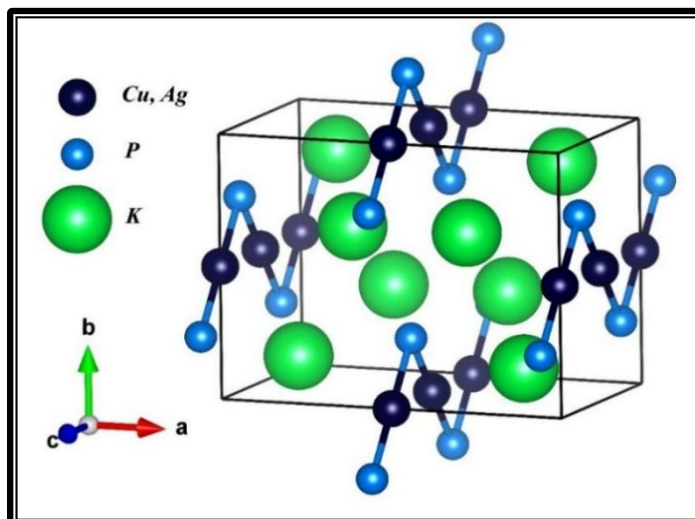


Figure I-1: la structure orthorhombique ($Cmcm$) de K_2CuP et K_2AgP .

Tableau I-1 : les paramètres de maille et les positions atomiques du K_2CuP et K_2AgP en structure orthorhombiques ($Cmcm$).

Paramètres de maille (Å)	K_2CuP [6]			K_2AgP [7]		
a	9.83900			9.81300		
b	7.39700			7.69400		
c	5.79500			5.96400		
$\alpha = \beta = \gamma$	90°			90°		
Positions atomiques	K	Cu	P	K	Ag	P
x	0.33170	0.5	0	0.32930	0.5	0
y	0.35730	0	0.26770	0.36100	0	0.24790
z	0.25	0	0.25	0.25	0	0.25

La chaîne atomique en zigzag se compose de deux doubles liaisons $P-A-P$ collinaires ayant l'atome de phosphore en commun séparés par un angle θ de 80.2697° dans le cas de K_2CuP et 75.0984° dans le cas K_2AgP (Figure I-2). La longueur de la liaison $Ag-P$ est égale à 2.446 \AA et celle du $Cu-P$ est de 2.247 \AA [6-7].

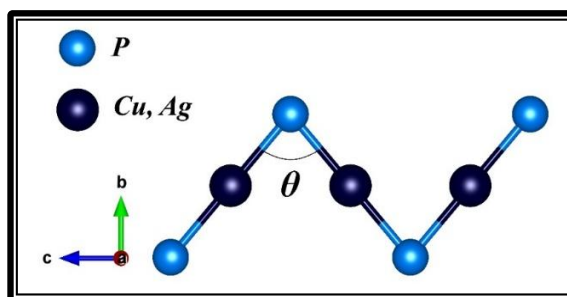


Figure I-2: la chaîne zigzaguant A-P.

References Bibliographiques

- [1] I. Nandhakumar, N.White, S. Beeby, Thermoelectric materials and devices, Royal Society of Chemistry, RSC Energy and Environment Series 17, Gld, 2017.
- [2] B. Eisenmann, G. Cordier U. H. Schäfer,Z. Naturforsch. 29b, 457 [1974].
- [3] B. Eisenmann, G. Savelsbergu. H. Schäfer, Z. Naturforsch. 31b, 1344 [1976].
- [4] Savelsberg, G., Schafer, H. 1977. Z. N aturforsch. Teil B 32: 745.
- [5] Savelsberg, G., Schafer, H. 1978. Z. N aturforsch. Teil B 33: 7 1 1.
- [6] Eisenmann, B., & Somer, M. (1985). *Zeitschrift für Naturforschung B*, 40(11), 1419-1423.
- [7] Asbrand, M., Eisenmann, B., & Somer, M. (1997). *Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures*, 212(JG), 78-78.
- [8] Kim, S. J., Miller, G. J., & Corbett, J. D. (2010).*Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 636(1), 67-73.

Chapitre II

CADRE THEORIQUE

II Cadre théorique

II.1 Introduction

Dans un solide, les interactions entre ses électrons dans le potentiel extérieur des noyaux déterminent la plupart de ses propriétés physiques, cela nous amène à une étude de ces interactions afin de comprendre la relation entre la plupart de ces propriétés physiques. Ensuite, nous pouvons prédire théoriquement ces propriétés sans faire appel à l'expérience.

En 1926, Erwin Schrödinger a écrit une équation décrivant le mouvement de l'électron et aussi la possibilité de sa présence dans une zone limitée. L'application et la résolution de cette équation sur un solide peut nous donner une idée de ses propriétés physiques (électrique, optique, mécanique..).

II.2 L'équation de Schrödinger

Pour un corps solide constitué de N noyaux et n électrons. L'équation de Schrödinger généralisée s'écrit comme suit [1]:

$$H\Psi(R, r, t) = E\Psi(R, r, t) \quad (\text{II.1})$$

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

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

Tel que :

- $T_N = -\sum_I^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2$ est l'énergie cinétique des noyaux.
- $T_e = -\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2$ est l'énergie cinétique d'électrons.
- $U_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{1}{|r_i - r_j|}$ est l'énergie d'interaction entre électrons.
- $U_{Ne} = \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|}$ est l'énergie potentielle de l'attraction coulombienne entre électrons et noyaux.

- $U_{ee} = \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}$ est l'énergie potentielle due à la répulsion entre noyaux.
- E est la valeur propre de l'hamiltonien, elle représente l'énergie totale du système.
- $\Psi(R, r, t)$ représente la fonction d'onde de toutes les coordonnées (nucléaires $\{R = R_I, I = 1, \dots, N\}$, électronique $\{r = r_i, i = 1, \dots, n\}$ et du temps t) de tous les noyaux et les électrons contenus dans le système.

Pour simplifier les équations précédentes on utilise les unités atomiques qui sont données dans le tableau suivant :

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

Grandeurs	Symbole	Unité SI	Unité atomique (u.a)
Masse de l'électron	m_e	$9.1096 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$	1 u.a
Charge de l'électron	e	$-1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	1 u.a
Constante de Planck	\hbar	$1.0646 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$	1 u.a
Longueur	$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar}{m_e e^2}$	$0.52918 \cdot 10^{-10} \text{ m}$	$1 \text{ u.a} = 1 \text{ Bohr}$
Energie	$E_0 = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2}$	$4.3598 \cdot 10^{-18} \text{ J}$	$1 \text{ u.a} = 1 \text{ Hartree}$

L'utilisation de ces unités nous permet d'écrire l'équation de Schrödinger indépendant du temps sous la forme :

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

La résolution exacte de cette équation reste très difficile et n'est guère possible que dans de très rares cas, ce qui conduit à présenter de multiples approximations de manière à rendre la résolution de cette équation maitresse plus facile.

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation est proposée en 1927 par Born et Oppenheimer [2], est basée sur la très grande différence entre les masses des noyaux et des électrons (la masse d'un électron est inférieure à la masse du noyau à l'ordre de 10^{-5} pour des atomes plus lourds que le calcium). De ce fait, la relaxation électronique est instantanée par rapport au mouvement des noyaux (l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée $T_N = 0$). 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 :

$$\Psi[\{R_I\},\{r_i\}] = \psi_e[\{R_I\},\{r_i\}] \times \varphi_N[\{R_I\}] \quad (\text{II.4})$$

Le terme d'interaction entre les noyaux n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système, mais pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques ($U_{NN} = \text{Cst}$).

On s'intéresse à la fonction d'onde électronique $\psi_e[\{R_I\},\{r_i\}]$ qui doit satisfaire l'équation :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.5})$$

Où H_e est l'hamiltonien électronique donné par :

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

II.4 Approximation de Hartree et Hartree-Fock

Une seconde approximation vient compléter celle de Born-Oppenheimer proposée par Hartree [3], elle repose sur l'hypothèse d'électron libre, où on ne tient pas compte des interactions entre électrons et l'état de spin. Alors la fonction d'onde électronique peut être écrite sous forme de produit d'ondes mono électronique :

$$\psi_e[\{r_e\},\{R_I\}] = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \cdot \dots \cdot \psi_{N_e}(r_{N_e}) \quad (\text{II.7})$$

Et les équations du système à résoudre seront données par :

$$H_H \psi_i(r_i) = \varepsilon_i \psi_i(r_i) \quad (\text{II.8})$$

Avec
$$H_H = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + U_{ext}(r, R) + U_H(r) \quad (\text{II.9})$$

Où $U_{ext}(r, R)$ représente le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux, et $U_H(r)$ est le potentiel de Hartree associé à l'interaction coulombienne avec les autres électrons. L'algorithme général suivit pour résoudre ces équations est dit auto cohérent ou *SCF* (*self consiste field*).

Dans cette approximation la répulsion coulombienne totale est surestimée, le principe de Pauli n'est pas respecté, et on ne tient pas compte des effets d'échange et corrélation.

Pour corriger tout ça, Hartree et Fock [4] ont proposé d'exprimer la fonction d'onde multiélectronique sous forme d'un déterminant de Slater [5] :

$$\psi_e = \psi_{DS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \cdots & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \cdots & \psi_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \psi_2(r_N) & \cdots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.10})$$

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

Après l'application de l'hamiltonien H_H sur la fonction d'onde nous obtenons les équations mono électroniques de Hartree-Fock :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + U_{ext}(r, R) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \int \frac{|\varphi_j(r')|^2}{|r-r'|} dr' \right) \varphi_i(r) - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \int \frac{\varphi_j(r) \varphi_j^*(r')}{|r-r'|} dr' \varphi_i(r') = \varepsilon_i \varphi_i(r_i) \quad (\text{II.11})$$

Tel que

- $-\frac{1}{2} \nabla_i^2$ est l'énergie cinétique de l'électron i .
- $U_{ext}(r, R)$ est l'énergie d'attraction entre noyaux et électrons.
- $\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \int \frac{|\varphi_j(r')|^2}{|r-r'|} dr'$ est l'intégrale de Coulomb noté J_{ij} (le potentiel de Hartree).
- $\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \int \frac{\varphi_j(r) \varphi_j^*(r')}{|r-r'|} dr'$ est le l'intégrale d'échange noté K_{ij} .

Le dernier terme est le résultat de de l'antisymétrie de la fonction d'onde

II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité

En 1964, Walter KOHN et Pierre HOHENBERG [6] ont proposé une nouvelle idée qui consiste à remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique, fonction plus simple et plus maniable. Le concept de cette idée nommée DFT (density functional theory) est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de la densité de

probabilité électronique qui minimise l'énergie du système. C'est en fait une idée ancienne datant principalement aux travaux de Thomas [7] et de Fermi [8] exprimant toute les contributions d'énergie totale en termes de la densité électronique.

II.5.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

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

$$E[n(\vec{r})] = \langle \psi | H | \psi \rangle = F[n(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \quad (\text{II.12})$$

Avec
$$F[n(\vec{r})] = T_e[n(\vec{r})] + V_{ee}[n(\vec{r})] \quad (\text{II.13})$$

Où $F[n(\vec{r})]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn elle est commune pour tout système électronique, et elle ne dépend que de la densité [6].

- ❖ **Le deuxième théorème :** L'énergie atteint son minimum pour la densité réelle (la densité électronique du système à l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie totale) [6].

$$E[n_0(t)] \leq E[n(t)] \quad (\text{II.14})$$

II.5.2 Les équations de Kohn-Sham

Kohn et Sham proposent de remplacer le système multi particules en interaction par un système sans interactions plus facile à résoudre. L'approche de Kohn et Sham [9] suppose que la densité électronique à l'état fondamental du système réel est égale à celui d'un autre système fictif de particules sans interactions. Ceci conduit à résoudre un ensemble d'équations pour des particules indépendantes comme celles de Hartree ou Hartree-Fock :

$$H_{KS} \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.15})$$

Avec
$$H_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + U_{eff}(r) \quad (\text{II.16})$$

Et
$$U_{eff} = U_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + U_{xc(r)} \quad (\text{II.17})$$

Le problème est que nous ne pouvons pas définir le terme d'échange et de corrélation de manier exact, on doit donc faire des approximations.

II.5.3 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation locale de la densité (LDA, de l'anglais : « Local Density Approximation ») suppose que la densité d'une particule au point r , ne dépend que de la densité en r , et qu'elle est égale à l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz homogène de densité $n(r)$:

$$E_{xc}^{LDA} [n(r)] = \int n(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}(n(r)) dr \quad (\text{II.18})$$

Où l'énergie d'échange-corrélation peut se décomposer comme la somme de l'énergie d'échange et de l'énergie de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA} [n(r)] = \varepsilon_x [n(r)] + \varepsilon_c [n(r)] \quad (\text{II.19})$$

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

$$\varepsilon_x^{LDA}(r) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n(r)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.20})$$

Par contre, l'énergie de corrélation qui est plus complexe à évaluer, est généralement paramétrée à partir de calculs Monte-Carlo quantiques réalisés par *Ceperley* et *Alder* [10].

II.5.4 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Une façon d'améliorer la fonctionnelle d'échange-corrélation est de tenir compte de la densité locale $n(r)$ mais aussi de l'amplitude de son gradient $\nabla n(r)$. La prise en compte du gradient de la densité permet ainsi de rendre compte du caractère inhomogène de la densité électronique autour de r . Ces fonctionnelles ont donc un caractère semi-local bien qu'elles soient toujours décrites par un potentiel central et peuvent s'écrire la forme générale [11]:

$$E_{xc}^{GGA} [n(r), \nabla n(r)] = \int n(r) \varepsilon_{xc}^{GGA} [n(r), \nabla n(r)] dr \quad (\text{II.21})$$

A l'heure actuelle, les fonctionnelles GGA les plus utilisées sont celles proposées par Perdew et Wang (PW91), Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE), ainsi que la version révisée de PBE proposée par Hammer, Hansen et Norskov (RPBE).

II.5.5 Les fonctionnelles hybrides

Le traitement LDA ou GGA conduit à une trop forte délocalisation des électrons du fait entre autres des effets liés aux phénomènes de corrélation non locale et à l'erreur de self interaction qui ne sont pas introduites dans ces approximations. Il s'ensuit que la LDA et la

GGA donnent en général de mauvais résultats pour des oxydes de métaux de transition expérimentalement isolants comme l'oxyde de nickel NiO qui sont prédits comme conducteurs [11].

La partie d'échange pesant le plus fort poids dans la fonctionnelle d'échange-corrélation, donc au lieu d'utiliser une fonctionnelle d'échange approchée dans les approximations LDA et GGA), nous utilisons la fonctionnelle exacte de Hartree-Fock. Ceci est l'idée de départ des fonctionnels hybrides.

Actuellement, les fonctionnels hybrides les plus courantes sont PBE0, HSE03, HSE06 et B3LYP. 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. Les fonctionnels hybrides sont particulièrement efficaces pour la description de molécules et des matériaux isolants, semi-conducteurs et les oxydes des métaux de transitions. Malheureusement, l'emploi de ces méthodes hybrides augmente fortement le cout des calculs.

II.6 Méthodes de calculs

II.6.1 Méthode des pseudo potentiels

L'approche des pseudo potentiels repose sur l'hypothèse que la plus part des propriétés physiques des systèmes électroniques dépendent beaucoup plus des électrons de valence que des électrons de cœur, la liaison des atomes est due essentiellement aux électrons de valence tandis que les électrons de cœur peuvent être considérés comme étant gelés et ainsi ils peuvent être ignorés dans la plus part des cas.

Pratiquement, les pseudo potentiels sont construits de telle sorte qu'au-delà d'un certain rayon de coupure r_c , définissant une sphère à l'intérieur de laquelle sont localisés les électrons de cœur, le pseudo potentiel et les pseudo-fonctions d'onde de valence doivent être identiques au vrai potentiel et les vraies fonctions d'onde de valence : pour $|r| > r_c$, $V_{pp}(r) = V_{ext}(r)$ et $\psi^{PP}(r) = \psi^{FP}(r)$.

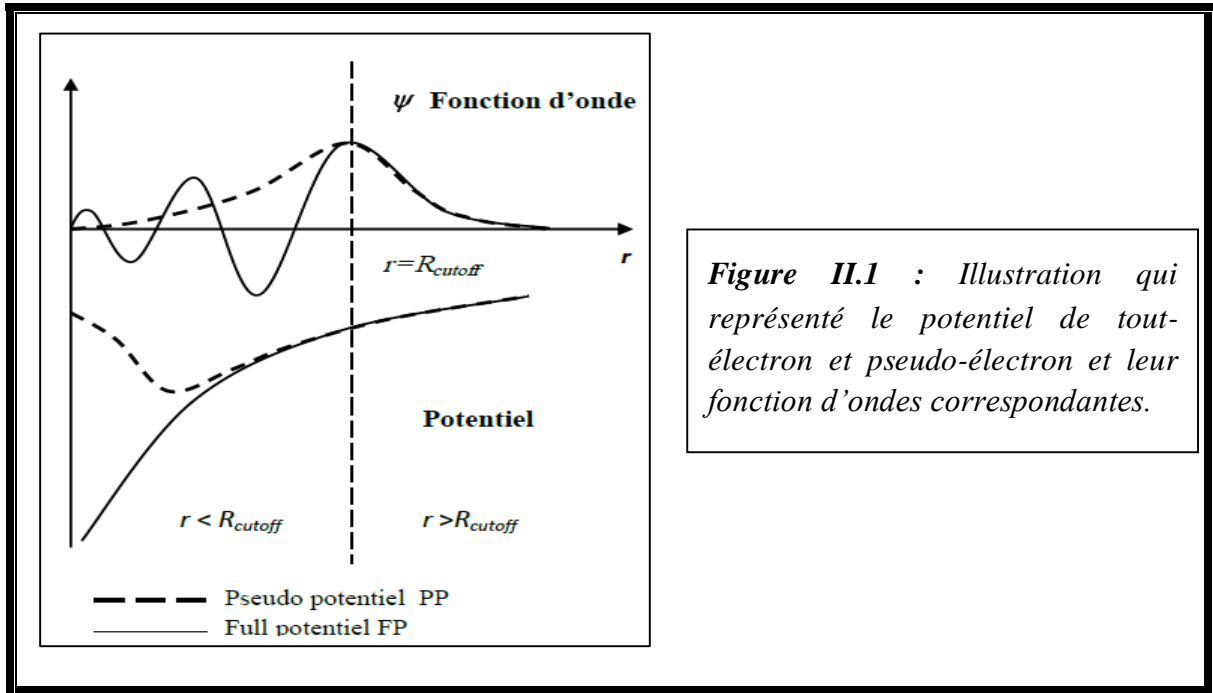


Figure II.1 : Illustration qui représenté le potentiel de tout-électron et pseudo-électron et leur fonction d'ondes correspondantes.

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 nécessaire à la description des fonctions d'ondes du solide. Ceci conduit à réduire le volume de calcul et d'abrèger le temps d'exécution.

II.6.2 Les ondes planes

Les ondes planes sont les fonctions propres exactes d'un système de gaz d'électrons homogène. C'est le choix naturel de la base dans le cas des métaux simples [12]. Les ondes planes sont orthonormées et indépendantes de l'énergie, alors l'équation de Schrödinger se transforme en un simple problème de matrice à valeurs propres et puisque les ondes planes ne dépendent pas des positions atomiques, alors on peut appliquer le théorème d'Hellman-Feynman directement pour calculer les forces qui s'exercent sur les atomes. D'autre part, la convergence est simple, puisque l'augmentation du nombre d'ondes augmente la précision.

Le choix de nombre des ondes planes utiliser est tronquer par une énergie de coupure dite *cut-off energy* E_{cut} tell que :

$$\frac{1}{2}|K + G|^2 \leq E_{cut} \tag{II.22}$$

Pour déterminer ce paramètre de calcul très important on doit toujours faire une étude de convergence.

II.7 Techniques de calcul

II.7.1 Les systèmes périodiques et 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.

$$\psi_j^k(\vec{r}) = u_j^k(\vec{r})e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})} \quad (\text{II.23})$$

$$u_j^k(\vec{r}) = \sum_G \tilde{u}(\vec{G})e^{i(\vec{G}\cdot\vec{r})} \quad (\text{II.24})$$

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

II.7.2 Echantillonnage de la zone de Brillouin

Plusieurs termes dans l'énergie totale qu'on calcule peuvent être exprimés en intégrales sur la zone de Brillouin (ZB). Sur un ordinateur, l'intégrale va être approchée par une somme pondérée. La grille des k-points utilisés pour cette sommation doit convergée et suffisamment dense pour bien représenter les variations de l'intégrale. Différentes méthodes d'échantillonnage de la ZB ont été proposées, mais la plus utilisée reste celle Monkhorst et Pack [13].

II.8 Le code CASTEP

CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package Software) [14] est un logiciel utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité et le concept des ondes planes et des pseudo potentiels pour la résolution de l'équation de Schrödinger. CASTEP est un code qui permet de calculer et de minimiser l'énergie totale d'un système périodique autant que les forces et contraintes exercées sur ses atomes. Il permet également de calculer les géométries d'équilibre, les structures de bandes d'énergie des électrons et les spectres optiques. CASTEP permet également d'effectuer des simulations de la dynamique moléculaire (MD). Ce logiciel initialement développé par le professeur M. C. Payne, vers la fin des années 80 et début des

années 90 a été réécrit en Fortran 90 au sien du groupe TCM Group of the Cavendish Laboratory de l'université de Cambridge. Il est actuellement commercialisé par Dassault systèmes Biovia avec une interface graphique sous Windows et une version parelle.

II.9 Propriétés élastiques du solide

II.9.1 Généralité

L'élasticité des solides est la réponse du matériau aux sollicitations appliquées, ces sollicitations peuvent provoquées des faibles déformations réversibles (retour à l'état initial). La déformation est linéairement proportionnelle à la contrainte suivant la loi de Hooke. Le rapport déformation / contraint est le module de rigidité. Comme le corps est limité à six surface parallèles deux à deux, On peut représenter la contraint comme un tenseur σ_{ij} tel que i indique la direction de la force et j indique la surface sur lequel s'applique la force, on obtienne donc 9 constraints, mais grâce à la symétrie le nombre se réduire à 6. La même chose pour la déformation, le tenseur des déformations ε_{ij} contient 6 valeurs. Donc suivant la loi de Hooke, la relation entre la contraint et la déformation est une matrice qui contient 36 éléments, c'est la matrice de rigidité :

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

La variation de l'énergie potentielle du système à faible déformation est quadratique, ce qui rend la matrice symétrique par rapport à la diagonal, le nombre des constantes élastiques indépendantes devient donc 21 au lieu de 36. Ce nombre dépend aussi de la symétrie du réseau cristallin (réseaux de Bravais et le groupe d'espace), il croit si la symétrie est réduite. Le nombre de C_{ij} reste 21 pour le triclinique, car le dernier contient seulement une seule opération de symétrie ($\bar{1}$), et devient 3 pour le système cubique car il contient 48 opérations de symétrie (le plus grand nombre des opérations par apport aux les autres systèmes). Le nombre des constantes élastiques indépendantes pour les différents réseaux cristallins est montré dans le tableau II-2.

L'inverse de la matrice de rigidité est la matrice de souplesse S_{ij} qui contient le même nombre de constantes S_{ij} .

Tableau II-2: le nombre des C_{ij} pour chaque réseau cristallin.

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

Les modules d'élasticités (incompressibilité B , cisaillement G , module de Young E et coefficient de Poisson ν) sont des grandeurs élastiques qui décrivent les propriétés mécaniques du corps solide. Ils sont tous exprimés en termes des C_{ij} ou S_{ij} . Dans les paragraphes qui suivent, nous prendrons le système orthorhombique comme exemple parce que les matériaux que nous sommes en train d'étudier cristallisent dans cette structure (voir Tableau II-3).

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	$B_V = (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23})/9$ $B_R = [(s_{11} + s_{22} + s_{33}) + 2(s_{12} + s_{23} + s_{31})]^{-1}$
Cisaillement	Résistance au mouvement de glissement des plans à l'intérieur du solide	$15G_V = (C_{11} + C_{22} + C_{33}) - (C_{12} + C_{23} + C_{31}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})$ $15G_R = 4(s_{11} + s_{22} + s_{33}) - 4(s_{12} + s_{23} + s_{31}) + 3(s_{44} + s_{55} + s_{66})$
Young	Résistance à la déformation uni-axiale	$E = \frac{9BG}{3B + G}$
Poisson	Caractérise la traction et la compression du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.	$\nu = \frac{3B + 2G}{2(3B + G)}$

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 ρ tel que :

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{II.26})$$

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{II.27})$$

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{II.28})$$

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

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (\text{II.29})$$

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.

II.9.2 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 par le facteur d'anisotropie universel qui s'exprime en fonction des modules B_V, B_R, G_V et G_R comme :

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (\text{II.30})$$

Une valeur nulle de A^U indique un comportement isotrope parfait des propriétés élastiques du maritaux, tandis qu'une valeur plus élevée indique un certain degré d'anisotropie élastique.

Dans un matériau isotrope, le module de Young et la compressibilité restent les mêmes quelle que soit la direction de la contrainte. C'est-à-dire, si on présente graphiquement ces modules sous forme d'une surface fermée (3D) en fonctions de la direction de la contrainte, on

obtient une forme parfaitement sphérique. Dans ce concept, chaque point de la surface est repéré par son vecteur position dont le module donne une mesure de la grandeur élastique et sa direction correspond à celle de la contrainte de sollicitation. Une forme déformée indique un certain degré d'anisotropie. A titre d'exemple, la dépendance directionnel du module de Young et de la compressibilité linéaire sont donnés en fonction des constantes des déformabilités et les cosinus directionnelle par [15]:

$$E = \left[l_1^4 s_{11} + 2l_1^2 l_2^2 s_{12} + 2l_1^2 l_3^2 s_{12} + l_2^4 s_{22} + 2l_2^2 l_3^2 s_{33} + l_3^4 s_{33} + l_2^2 l_3^2 s_{44} + l_1^2 l_3^2 s_{55} + l_1^2 l_2^2 s_{66} \right]^{-1} \quad (\text{II.31})$$

$$\beta = (s_{11} + s_{12} + s_{13})l_1^2 + (s_{12} + s_{22} + s_{23})l_2^2 + (s_{13} + s_{23} + s_{33})l_3^2 \quad (\text{II.32})$$

Les cosinus directeurs donnée en coordonnées sphériques par :

$$\begin{cases} l_1 = \cos(\varphi) \sin(\theta) \\ l_2 = \sin(\varphi) \sin(\theta) \\ l_3 = \cos(\theta) \end{cases} \quad (\text{II.33})$$

Références bibliographies

- [1] E. Schrodinger. (erste Mitteilung). *Ann. Physik* 79, (1926) 361.
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer. *Ann Phys.* 87, (1927) 457.
- [3] D. R. Hartree. *Proc: Combridge Philos. Soc* 24, (1928) 89.
- [4] V. Fock. *Z. Phys.* 61, (1930) 795.
- [5] J. C. Slater. *Phys Rev.* 34, (1929) 1293.
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev B*,136, (1964) 864.
- [7] L. H. Thomas. *Proc. Combridge Phil. Soc* 23, (1927) 542.
- [8] E. Fermi. *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6, (1927) 602.
- [9] W. Kohn, L. J. Sham. *Phys. Rev* 140, (4A) (1965) 1133.
- [10] D.M. Ceperley, B.J. Alder. *Phys. Rev. Lett.* 45, (1980) 566.
- [11] C. COMBELLES, thèse de doctorat, *Modélisation ab-initio Appliquée `à la Conception de Nouvelles Batteries Li-Ion*, université Montpellier II, 2009.
- [12] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing. 1976.
- [13] H .J. Monkhorst and J .D. Pack, *Phys. Rev. B.* 1976, 13 (12), 5188.
- [14] M. D. Segall, P. J. D Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark and M. C. Payne, *J. Phys. Cond. Matter.* 2002, 14, 2717.
- [15] J. F. Nye, *Physical propertie of cristal*, Oxford University Press, Oxford, 1957.

Chapitre III

RESULTATS ET DISCUSSION

III Résultats et discussion

III.1 Introduction

Les calculs de premier principe effectués dans cette étude sur les propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés polaires K_2CuP et K_2AgP sont basés sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche du pseudo-potentiel (PP) associé à celui des ondes planes (PW) implémentés dans le code CASTEP [1]. L'interaction électrons ions a été traitée dans l'approximation du cœur gelé avec un pseudo-potentiel ultradoux (OTFG) pour lequel les états de valences considérées sont : pour le potassium K : $3s^2 3p^6 4s^1$, pour le phosphore P : $3s^2 3p^3$, pour le cuivre Cu : $3d^{10} 4s^1$ et pour l'argent Ag : $4d^{10} 5s^1$. Nous avons choisi l'approximation du gradient généralisé (GGA) dans sa version paramétrée par *Perdew-Burke-Ernzerhof* pour les solides (PBESol) [2]. Cependant, étant donnée l'horrible tendance des calculs GGA à sous-estimer le gap des semi-conducteurs et l'erreur introduite par ces calculs dans la prédiction des propriétés électroniques, nous avons adoptée l'approximation des fonctionnelles hybrides formulée par Heyd, Scuseria, et Ernzerhof (HSE06) [3]. Cela permet d'inclure la contribution exacte de l'échange de Hartree-Fock et une meilleure prédiction des propriétés électroniques.

III.2 Paramètres de calcul

Dans un calcul DFT, les propriétés physiques d'un système sont des fonctionnelles de la densité électronique de l'état fondamentale. Cette densité est celle qui minimise l'énergie totale du système. Il est donc impératif d'exprimer cette énergie avec la plus grande précision possible.

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

L'énergie totale du système prend la valeur exacte (réel) si la base des fonctions d'ondes contient une infinité de fonction, ceci est pratiquement impossible, par conséquent, il nous faut tronquer cette base par la valeur de l'énergie cinétique de l'onde plane dont la fréquence est la plus élevée. Cette énergie est appelée cut-off (pour coupure) E_{cut} . Pour cette valeur, l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} atteint un plateau.

Pour les deux systèmes K_2CuP et K_2AgP , l'énergie totale convergée est obtenue pour une énergie de coupure E_{cut} de 600 eV. Ceci est représenté sur la **figure III.1**. Le **tableau III.1**

donne une idée sur la qualité des calculs effectués via la marge d'erreur relative de l'énergie totale du système K_2AgP en fonction de E_{cut} .

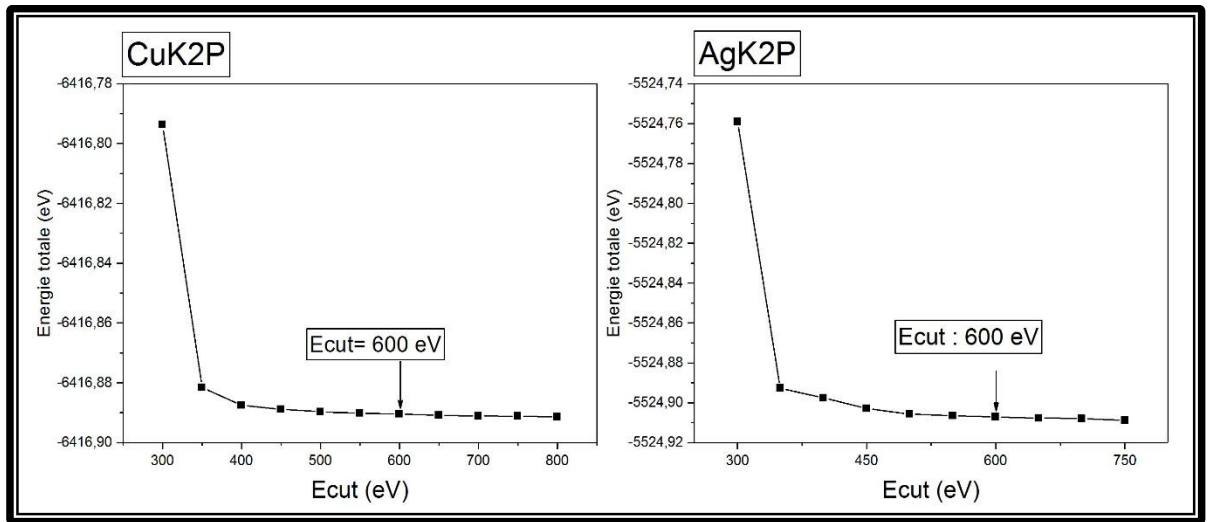


Figure III-1 : convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cut} pour les composés K_2CuP et K_2AgP .

Tableau III-1: Convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cut} pour K_2AgP avec la variation relative de l'énergie.

E_{cut} (eV)	Energie totale (eV)	$\Delta E_{tot} / E_{tot}$
300	-5524,7592	2,41634E-05
350	-5524,8927	8,99564E-07
400	-5524,8976	9,46623E-07
450	-5524,9029	4,95936E-07
500	-5524,9056	1,50229E-07
550	-5524,9064	1,39369E-07
600	-5524,9072	9,59292E-08
650	-5524,9077	4,34396E-08
700	-5524,908	1,59279E-07
750	-5524,9088	0

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

Dans un solide périodique, le nombre d'orbitales mono électroniques ψ_{nk} est infini. L'indice k prend toutes les valeurs dans la zone de Brillouin (ZB). En pratique le calcul est nécessairement réalisé avec un nombre fini de points k que l'on choisit le plus faible possible tout en réalisant un échantillonnage représentatif de la zone de Brillouin (ZB). Dans CASTEP la méthode utilisée est celle de Monkhorst et Pack [4]. Dans ce travail une bonne convergence est atteinte pour une grille d'échantillonnage de 6x6x6 ce qui correspond à 36 points k dans la

zone irréductible de Brillouin, en effet, la variation relative de l'énergie $\Delta E_{tot} / E_{tot}$ et de l'ordre de 10^{-8} .voir **Figure III-2**.

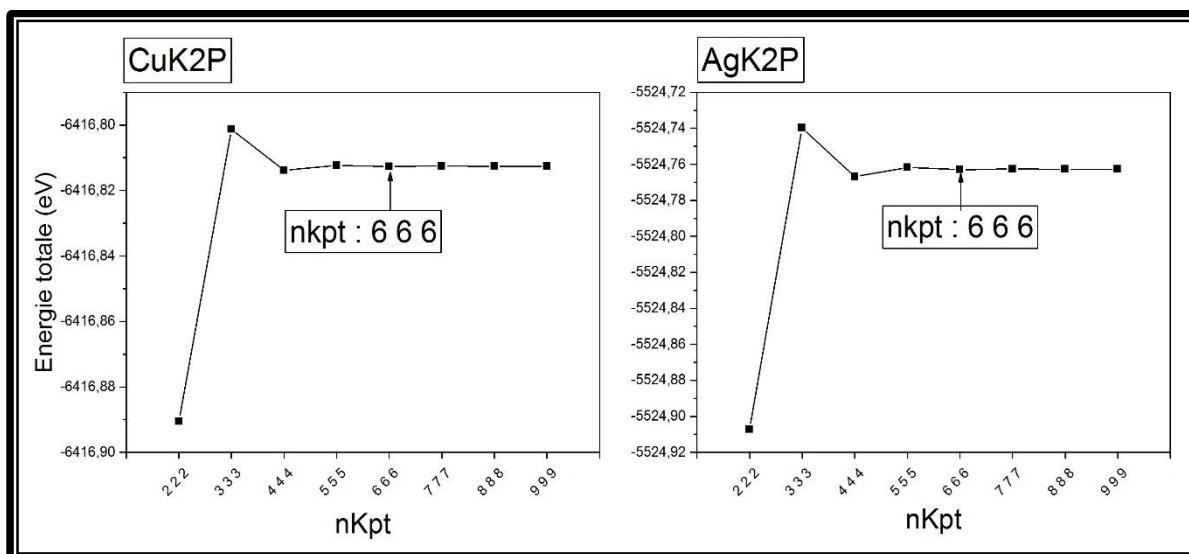


Figure III-2 : convergence de l'énergie totale en fonction de N_{kpt} pour les composés K_2CuP et K_2AgP .

Tableau III-2: convergence de l'énergie totale en fonction de N_{kpt} pour K_2AgP avec la variation relative de l'énergie .

Nombre de points k	Energie Totale	$\Delta E_{tot} / E_{tot}$
2x2x2	-5524,90719	-3,02838E-05
3x3x3	-5524,73988	4,87803E-06
4x4x4	-5524,76683	-9,32167E-07
5x5x5	-5524,76168	2,37114E-07
6x6x6	-5524,76299	-6,33511E-08
7x7x7	-5524,76264	1,81003E-08
8x8x8	-5524,76274	-5,4301E-09
9x9x9	-5524,76271	0

III.3 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. Une procédure dans laquelle les positions atomiques et les paramètres de maille sont relaxées afin de minimiser l'énergie totale du système et les forces exercées sur ces atomes. Dans CASTEP, l'algorithme Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [5] permet une détermination rapide de la géométrie d'équilibre. La structure initiale est celle déterminée expérimentalement par Eisenmann et al [6, 7]. Dans le processus de minimisation, la structure est considérée relaxée si les critères suivant sont remplis :

- Tolérance en énergie 10^{-6} (eV / atome).
- Forces maximales 0.002 (eV / Å°).
- Stress maximum 0.001 GPa.
- Déplacement maximal 10^{-4} (Å°).

Le **tableau III-3** donne une comparaison entre les paramètres de maille et les positions atomiques obtenues dans de cette étude est ceux qui ont été déterminées expérimentalement par Eisenmann et al [6, 7].

Tableau III-3: les paramètres de maille, les positions des atomes pour les deux composés K_2CuP et K_2AgP .

Paramètres de maille (Å)	K_2CuP		K_2AgP	
	Nos calculs	Exp [6]	Nos calculs	Exp [7]
a	9.7080	9.8390	9.7049	9.8130
b	7.2986	7.3970	7.5857	7.6940
c	5.6142	5.7950	5.8468	5.9640
$\alpha = \beta = \gamma$	90°	90°	90°	90°
Positions d'atomes (x, y, z)	Nos calculs	Exp [6]	Nos calculs	Exp [7]
K	(0.3315, 0.3552, 0.25)	(0.3317, 0.3573, 0.25)	(0.3290, 0.3592, 0.25)	(0.3293, 0.3610, 0.25)
A	(0.0, 0.5, 0.0)	(0.0, 0.5, 0.0)	(0.0, 0.5, 0.0)	(0.0, 0.5, 0.0)
P	(0.0, 0.2648, 0.25)	(0.0, 0.2677, 0.25)	(0.0, 0.2447, 0.25)	(0.0, 0.2479, 0.25)

L'écart relative entre les résultats obtenus par GGA-PBESol et les valeurs expérimentales mesurés des paramètres de maille a , b et c sont respectivement pour K_2CuP et K_2AgP de l'ordre de 1.33%, 1.33% pour a , 3.11% et de 1.10% pour b , 1.40% et 1.96% pour c . Ces résultats qui concordent parfaitement avec l'expérience témoignent de la validité de l'approche adoptée dans cette étude.

La longueur des liaisons $P-A$ ($A=Cu, Ag$) caractéristiques des chaînes en zigzag qui apparaissent dans la structure des deux matériaux dans la direction [001] et les distances interatomiques obtenus dans cette étude ainsi que ceux déterminés expérimentalement par Eisenmann et al [6, 7] sont donnés dans le **tableau III-4**. La chaîne se compose de deux groupes de liaisons $P-A-P$ ayant l'atome P en commun, séparées par un angle de

$\theta = 78.5426^\circ$ (80.2697° [6]) dans le cas du K_2CuP et $\theta = 74.0887^\circ$ (75.0984° [7]) dans le cas du K_2AgP Figure III-3.

Tableau III-4: distances interatomiques (Å) dans les Composés K_2CuP et K_2AgP .

	K - P		K - A		P - A		A - A	
	Nos calculs	Exp	Nos calculs	Exp	Nos calculs	Exp	Nos calculs	Exp
K_2CuP	3.3302	3.3302	3.3715	3.4389	2.2173	2.2475	2.8071	2.8975
K_2AgP	3.3092	3.3465	3.5097	3.5698	2.4263	2.4465	2.9234	2.9820

*A=Cu,Ag

LA figure III-3 montre la maille conventionnelle de structure orthorhombique $Cmcm$ (a), d'une chaîne en zigzag (b).

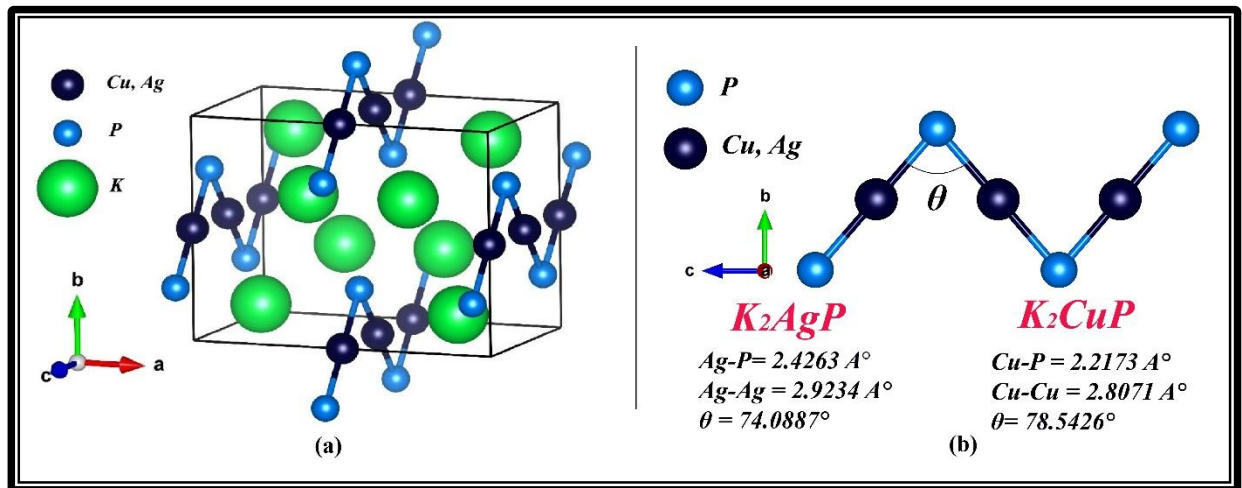


Figure III-3 : (a) : la structure orthorhombique $Cmcm$ pour les deux matériaux K_2CuP et K_2AgP .
(b) : la chaîne en zigzag.

III.4 Propriétés élastiques

Pour un monocristal, les constants élastiques C_{ij} sont une mesure de sa résistance à une contrainte uniaxiale externe. Dans CASTEP, le tenseur des C_{ij} est calculé par la méthode Contrainte-déformation, 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 est calculée selon l'équation III.1. Cela permet par un choix adéquat de la déformation (respectant le groupe d'espace) de déduire le tenseur de C_{ij} .

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

$$\Delta E = E(V, \sigma) - E(V_0, 0) \quad (\text{III.2})$$

Dans ce travail, les critères de convergence adoptée dans cette procédure sont les suivant :

- Tolérance en énergie 10^{-6} (eV / atome).
- Forces maximales 0.002 (eV / Å°).
- Stress maximum 0.001 GPa.

III.4.1 Tenseur des Constantes élastiques C_{ij}

Le comportement élastique d'un monocristal possédant une structure orthorhombique se décrit complètement par neuf constantes indépendantes. Les trois constantes : C_{11} , C_{22} et C_{33} représentent la résistance à la compression unidirectionnelle respectivement le long des directions principales [100], [010] et [001]. 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 [8]. Le **tableau III-5** donne les constantes élastiques anisotropes pour K_2CuP et K_2AgP en structure orthorhombique calculées dans l'approximation GGA-PBESol. 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-5: les constantes C_{ij} calculées dans l'approximation GGA-PBESol pour les deux matériaux K_2CuP et K_2AgP .

	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{23}
K_2AgP	52.79	51.48	46.60	24.41	8.07	7.81	9.81	6.19	24.00
K_2CuP	52.71	39.70	51.46	29.08	9.75	7.46	2.34	9.65	25.39

Les valeurs très proches de C_{11} et C_{33} indiquent que les deux matériaux K_2CuP et K_2AgP possèdent presque la même résistance à la compression uni-axial suivant les deux directions [100] et [001]. Tandis que C_{22} montre que K_2AgP est plus résistant à la compression que K_2CuP dans la direction [010]. C_{44} , C_{55} et C_{66} dévoilent que les deux matériaux ont une faible résistance au cisaillement dans les plans (100), (010) et (001). Les valeurs relativement faibles en comparaison avec de ces constantes devant C_{11} , C_{22} et C_{33} indiquent une meilleure résistance à la compression uni axiale qu'au cisaillement.

III.4.2 Stabilité mécanique de la structure orthorhombique

Les résultats obtenus confirment la stabilité mécanique de K_2CuP et K_2AgP dans la structure orthorhombique car les critères de stabilité (équation III.3) sont vérifiés [9] :

$$\begin{cases} C_{ij} > 0 ; (i, j = 1 \dots 6) \\ (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0 ; \\ (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0 ; \\ (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0 ; \\ (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23}) > 0 \end{cases} \quad (\text{III.3})$$

III.4.3 Modules d'élasticité

Les propriétés élastiques macroscopiques d'un polycristal sont décrites par le module de compression B et le modules de cisaillement G . Ces deux grandeurs sont calculées dans l'approximation de Voigt-Reuss-Hill [8] :

$$B_V = (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23})/9 \quad (\text{III.4})$$

$$1/B_R = (s_{11} + s_{22} + s_{33}) + 2(s_{12} + s_{23} + s_{31}) \quad (\text{III.5})$$

$$15G_V = (C_{11} + C_{22} + C_{33}) - (C_{12} + C_{23} + C_{31}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (\text{III.6})$$

$$15G_R = 4(s_{11} + s_{22} + s_{33}) - 4(s_{12} + s_{23} + s_{31}) + 3(s_{44} + s_{55} + s_{66}) \quad (\text{III.7})$$

Dans cette approche, les modules de Voigt (notées V en indice) et Reuss (notés R) sont les limites supérieur et inférieur de B et G respectivement, tandis que Hill donne la moyen 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 ν ainsi que la dureté Vickers [10]:

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{III.8})$$

$$\nu = \frac{3B + 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{III.9})$$

$$H_V = 0.92 \left(\frac{G}{B} \right)^{1.137} G^{0.708} \quad (\text{III.10})$$

Le Tableau III-6 donne un aperçu sur les modules d'élasticités calculés par GGA-PBESol.

Tableau III-6 : modules d'élasticités calculés par GGA-PBESol en GPa.

	B_V	B_R	G_V	G_R	B_H	G_H	E	ν	B_H / G_H	H_V
K_2CuP	24.29	23.05	16.35	12.06	23.67	14.21	35.53	0.24	1.66	3.37
K_2AgP	25.66	25.26	15.45	12.06	25.46	13.75	34.97	0.27	1.85	2.92

Les faibles valeurs de B et G pour les des deux matériaux indiquent une faible résistance à l'usure et au stress. Ceci est souvent une indication d'une faible dureté. Pour vérifier cela nous avant calculer la dureté des deux matériaux selon l'équation (I.9). Les résultats obtenus viennent confirmer notre conclusion. En ce qui concerne la résistance à la compression/traction uniaxial, le module de Young montre qu'il existe un fiable contraste entre les deux matériaux K_2CuP et K_2AgP . Le module de Poisson et le rapport B/G donnent une idée sur la ductilité d'un matériau. K_2CuP , ($\nu < 0.25$ et $B_H / G_H < 1.75$) doit être classé fragile tandis que K_2AgP ($\nu > 0.25$ et $B_H / G_H > 1.75$) sérias classé ductile, néanmoins, le contraste est très faible.

III.4.4 Température de Deby

Par définition, la température de Deby θ_D est la température à laquelle les vibrations des atomes dans le solide atteignent leur maximum de modes possibles. La valeur de θ_D peut évoluer fortement d'un matériau à l'autre, principalement en fonction du type de liaison. Plus la liaison chimique est rigide, plus la vitesse acoustique est grande et plus θ_D sera élevée [8]. Les propriétés thermodynamiques, la température de fusion et la conductivité thermique sont tous liée à la température de Deby.

A partir des équations (II-26), (II-27), (II-28) et (II-29) du chapitre II, 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 θ_D . Les résultats sont présentés dans le tableau III-7.

Tableau III-7: Température de Debye, densité et vitesse de propagation des ondes longitudinales, transversales et moyennes pour K_2CuP et K_2AgP à 0 GPa et 0° K.

	$\rho(g/cm^3)$	$v_l(m/s)$	$v_t(m/s)$	$v_m(m/s)$	$\theta_D(K)$
K_2CuP	2,875	3850.089	2223.197	2379.809	242.518
K_2AgP	3,339	3621.560	2029.285	2200.061	218.383

La température de Debye et les vitesses de propagation des ondes acoustiques élastiques isotropes sont plus élevées pour K_2CuP que pour K_2AgP . Ce résultat est en bon accord avec la dureté élevée du K_2CuP par rapport à celle du K_2AgP . On s'attend donc à ce que la température de fusion et la conductivité thermique du K_2CuP soit plus élevée que celle du K_2AgP , sans autant que le contraste soit prononcé.

III.4.5 Anisotropie du comportement élastique

Le comportement de déformation de nombreux matériaux dépend de l'orientation, c'est-à-dire, la réponse en contrainte-déformation d'un échantillon prélevé à partir du matériau dans une direction sera différente si l'échantillon a été pris dans une direction différente. Le degré d'anisotropie d'un matériau est mesuré par la relation (II.30) qui définit l'indice d'anisotropie universel (voir chapitre II). Une valeur nulle indique un comportement isotrope parfait des propriétés élastiques du matériau, tandis qu'une valeur plus élevée indique un certain degré d'anisotropie élastique. Dans cette étude, l'indice d'anisotropie universel $A^U(K_2CuP) = 1.831$ et $A^U(K_2AgP) = 1.419$ indique que le comportement élastique de ces deux matériaux est anisotrope. De plus, K_2CuP possède un degré d'anisotropie élastique plus important.

L'étude de la dépendance directionnelle du module de Young et du module de compressibilité confirme les résultats précédents. Les figures III.4 et III.5 montrent le comportement du module de Young et du module de compressibilité en fonction de la direction de la sollicitation. Le module du vecteur position d'un point sur la surface 3D représente la valeur du module d'élasticité, tandis que son vecteur unitaire indique la direction de sollicitation. Dans ces circonstances, une surface sphérique indique un comportement isotrope de la grandeur concernée, tandis que toute déviations de la forme sphérique idéal indique un certain degré d'anisotropie.

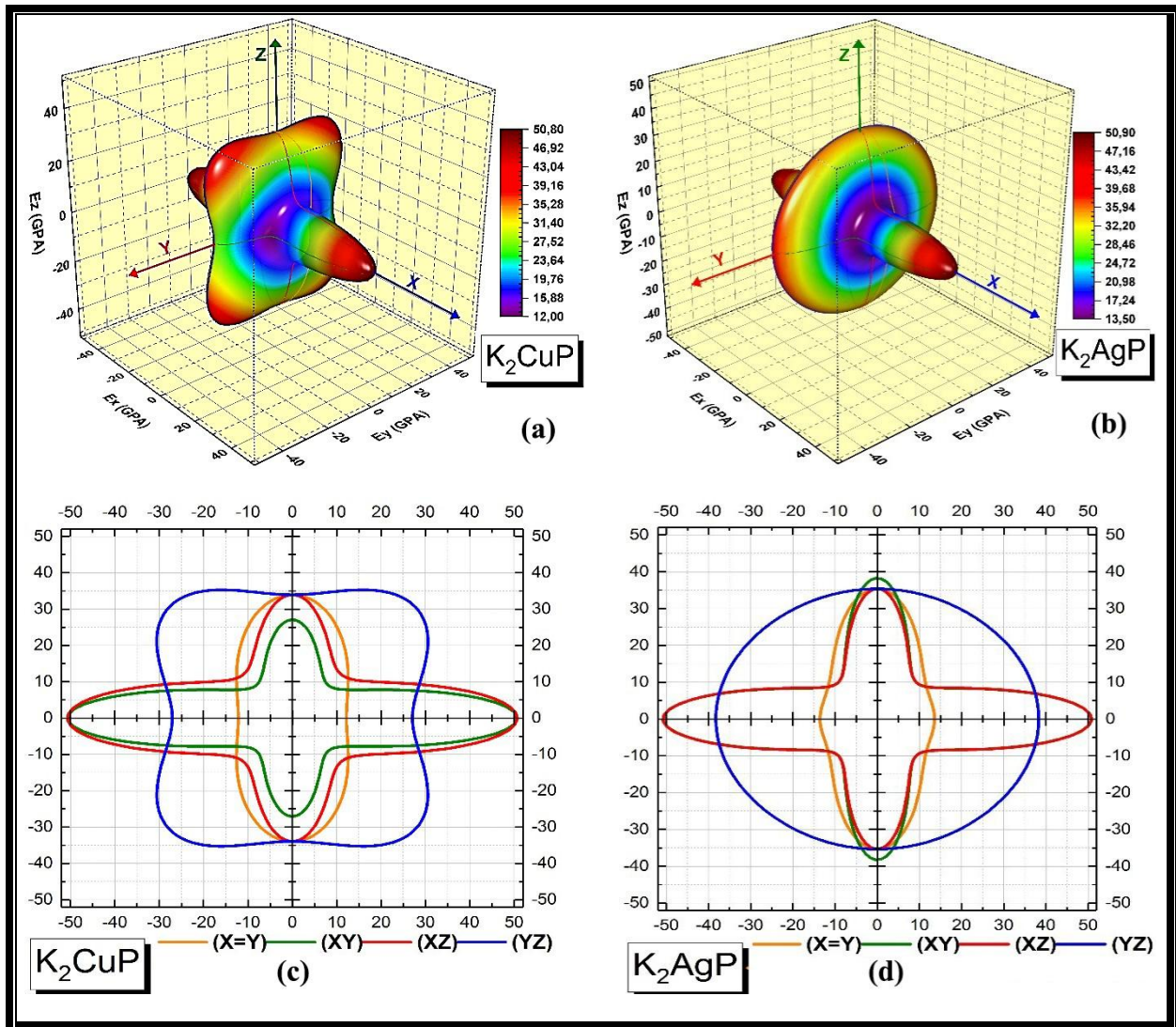


Figure III-4 : Anisotropie du module de Young dans les deux matériaux K_2CuP et K_2AgP . (a) et (b) Représentation 3D de la dépendance de E pour K_2CuP et K_2AgP . (c) et (d) Intersections de la surface 3D avec les plans (XY) , (XZ) , (YZ) et $(X=Y)$ pour K_2CuP et K_2AgP .

Alors que la **figure III.4** montre que les deux matériaux possèdent bien un comportement anisotrope du module de Young, elle indique clairement un comportement isotrope de cette grandeur pour K_2AgP dans le plan (YZ) . En effet, l'intersection de la surface 3D avec le plan YZ donne un contour parfaitement circulaire. Contrairement pour K_2CuP , le module de Young est anisotrope dans ce plan, il prend un maximum dans les directions $[0-11]$ et $[011]$, et un minimum dans les directions $[010]$ et $[001]$, de sorte que la forme circulaire est déformée.

La direction $[100]$ est la plus résistante à la contrainte uni axiale pour les deux matériaux car E affiche un maximum dans cette direction.

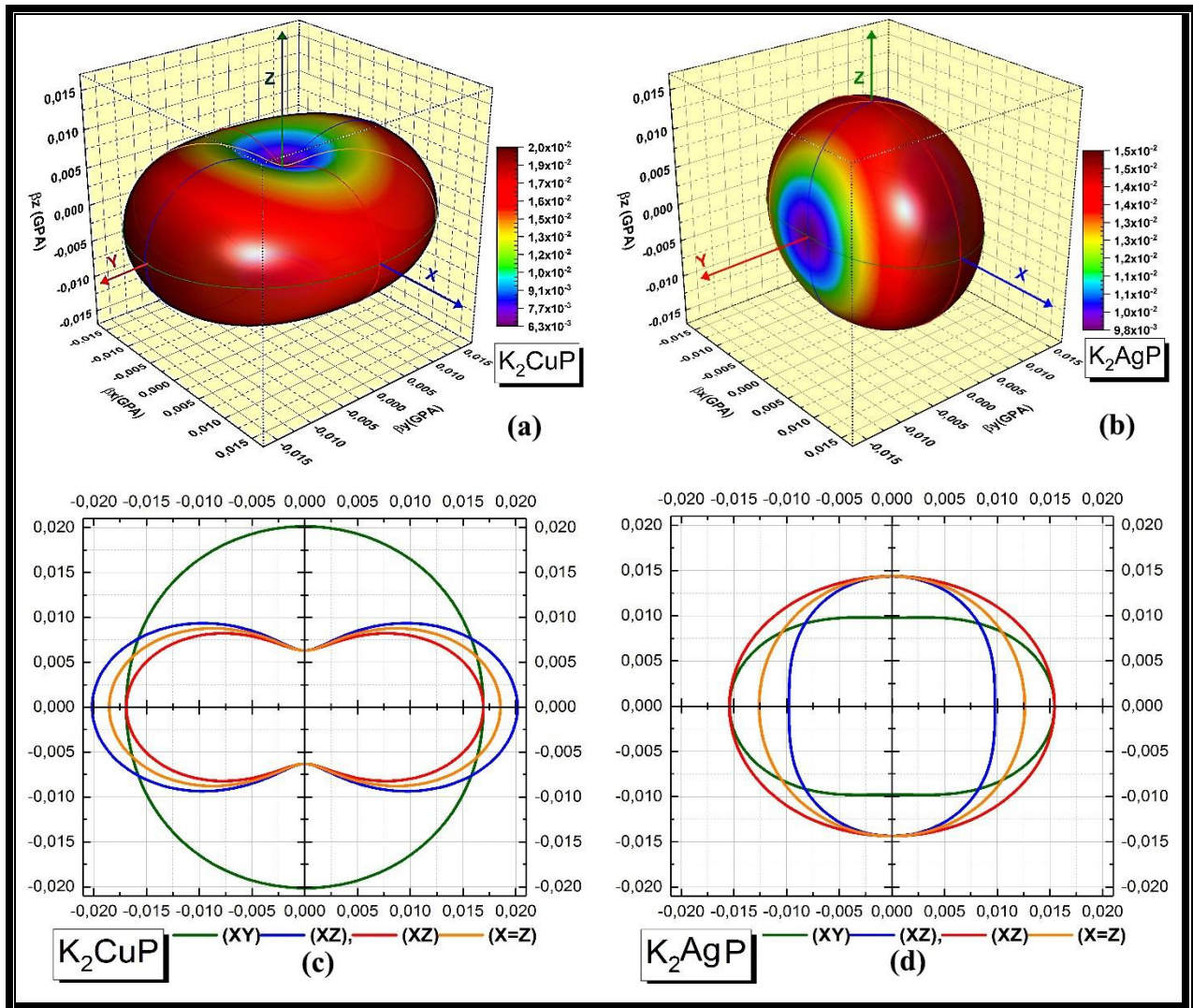


Figure III-5 : Anisotropie du module de compressibilité dans les deux matériaux K_2CuP et K_2AgP . (a) et (b) Représentation 3D de la dépendance de E pour K_2CuP et K_2AgP . (c) et (d) Intersections de la surface 3D avec les plans (XY) , (XZ) , (YZ) et $(X=Y)$ pour K_2CuP et K_2AgP .

A partir la figure III-5, on peut dire que le module de compressibilité est anisotrope pour les deux matériaux. Le degré d'anisotropie pour K_2CuP est plus élevé que pour K_2AgP , particulièrement dans les plans (XZ) , (YZ) et $(X=Y)$. Le plan (XY) est le seul qui contient un comportement isotrope presque parfait de β pour K_2CuP , alors que c'est le plan (XZ) pour K_2AgP .

III.5 Propriétés électroniques

Une bonne compréhension des propriétés électroniques d'un solide nécessite une analyse soignée de la structure des bandes d'énergie et de la contribution des différentes espèces dans la densité d'états électroniques. Une projection de la densité électronique sur les plans atomiques et une analyse des populations des orbitales permet d'avoir une idée sur la nature

des liaisons. Dans cette optique, nous avons adopté deux approximations pour le terme d'échange et de corrélation ; celui du gradient généralisé avec la fonctionnelle PBESol et celui de la fonctionnelles hybride HSE06. L'étude des propriétés électroniques a été réalisée avec un échantillonnage plus dense de la zone de Brillouin (séparation de 0.015 \AA^{-1} pour GGA-PBESol et 0.001 \AA^{-1} HSE06).

III.5.1 Structure des bandes d'énergie

La **figure III-7** donne une comparaison entre la structure des bandes d'énergie des deux matériaux K_2CuP et K_2AgP calculées la longes des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin (**figure III-6**) associée à la structure orthorhombique reliant les points $\Gamma(0\ 0\ 0)$, $Z(0\ 0\ 0.5)$, $T(-0.5\ 0.5\ 0.5)$, $Y(-0.5\ 0.5\ 0)$, $S(0\ 0.5\ 0)$ et $R(0\ 0.5\ 0.5)$.

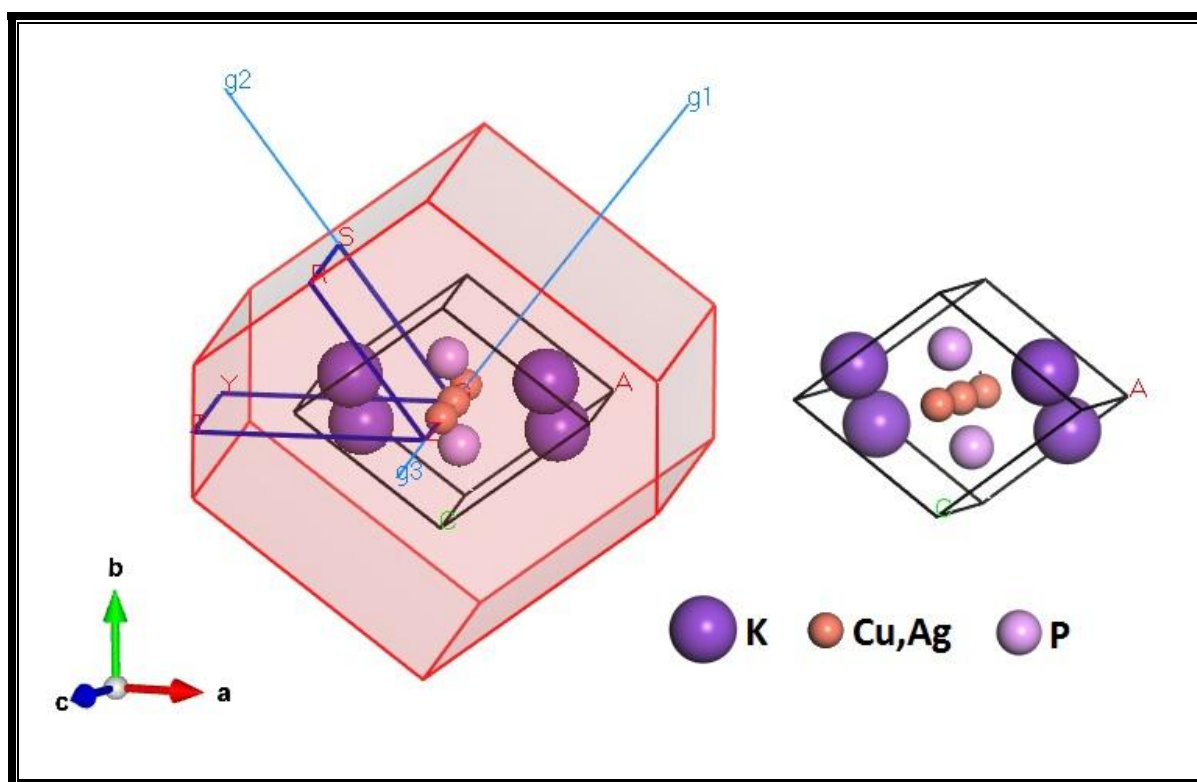


Figure III-6 : la maile primitive des composés K_2CuP et K_2AgP , et la zone de Brillouin de la maile élémentaire correspondante, les coordonnées des points spéciaux de haute symétrie.

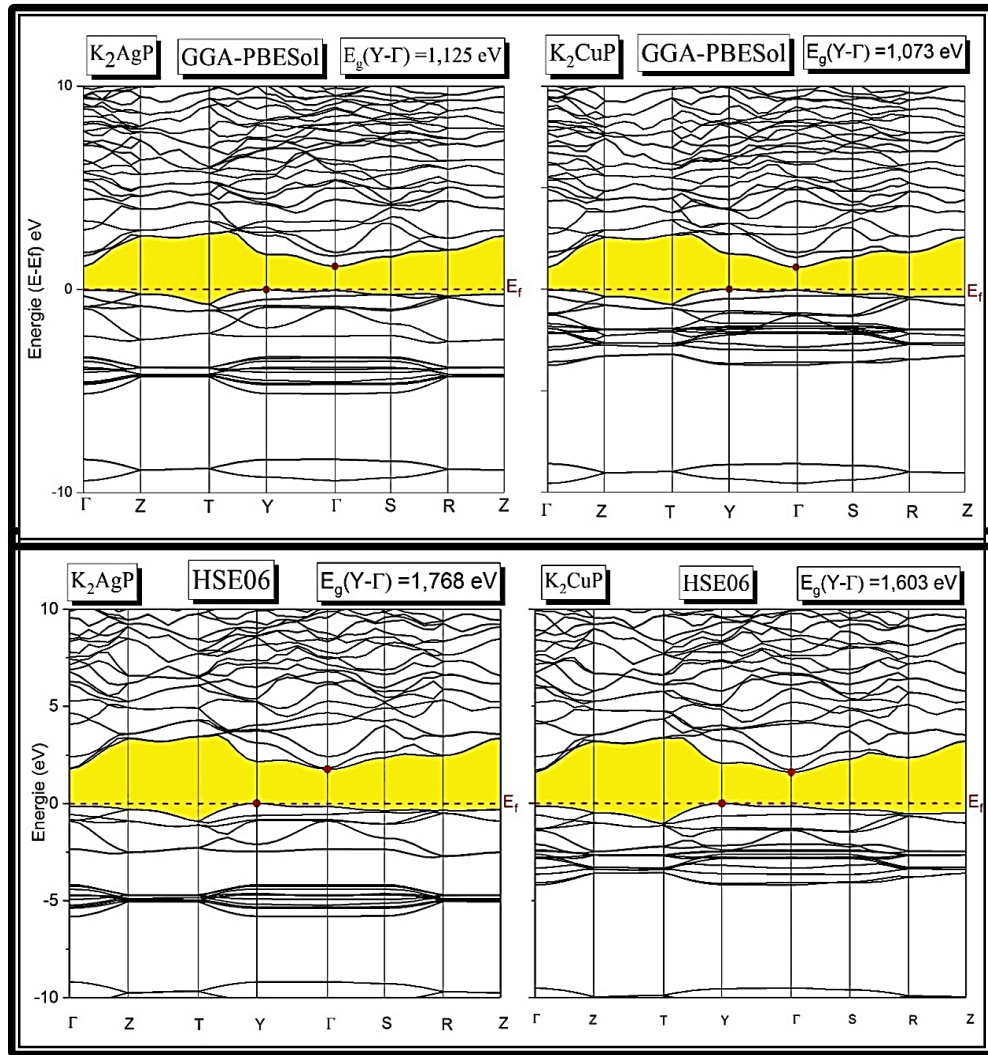


Figure III-7 : structures des bandes d'énergie du K_2CuP et K_2AgP calculés par GGA-PBESol et HSE06.

La bande interdite (la zone en jaune) séparant la bande de valence en dessous du niveau Fermi E_F de la bande de conduction en dessus de E_F indique que les deux matériaux sont des semi-conducteurs. Dans l'approximation GGA-PBESol, le gap est indirect, il est de $E_g^{Y-\Gamma} = 1.073 \text{ eV}$ pour K_2CuP et $E_g^{Y-\Gamma} = 1.125 \text{ eV}$ pour K_2AgP . Il est connu que la GGA sous-estime l'énergie d'échange et de corrélation, ce qui entraîne une délocalisation surestimée des électrons, conséquemment les énergies des gaps dans les semi-conducteurs sont sous-estimées. Ceci est vérifié dans cette étude, en effet, le gap calculé dans l'approximation de la fonctionnel hybride HSE06 est plus important ($E_g^{Y-\Gamma} = 1.603 \text{ eV}$ pour K_2CuP et $E_g^{Y-\Gamma} = 1.768 \text{ eV}$ pour K_2AgP). On constate aussi qu'il y'a une différence capitale entre la structure des bandes des deux matériaux clairement visibles dans le domaine des énergies situées entre -7 eV et le niveau de Fermi à 0 eV . On effet dans le cas du K_2CuP il y'a chevauchement des deux sous-bandes situées dans ce domaine.

III.5.2 Densité d'états électroniques

Dans les deux approximations et pour les deux matériaux, la bande de valence est constituée de trois structures V_1 , V_2 et V_3 , tandis que la bande de conduction est une structure unique. Ces structures résultent de l'hybridation des orbitales atomiques dans les deux systèmes. Pour avoir une idée sur l'origine exact de ces structures, nous avons représenté sur la **figure III-8** les densités d'états partielles (PDOS) et totales (DOS) des deux matériaux.

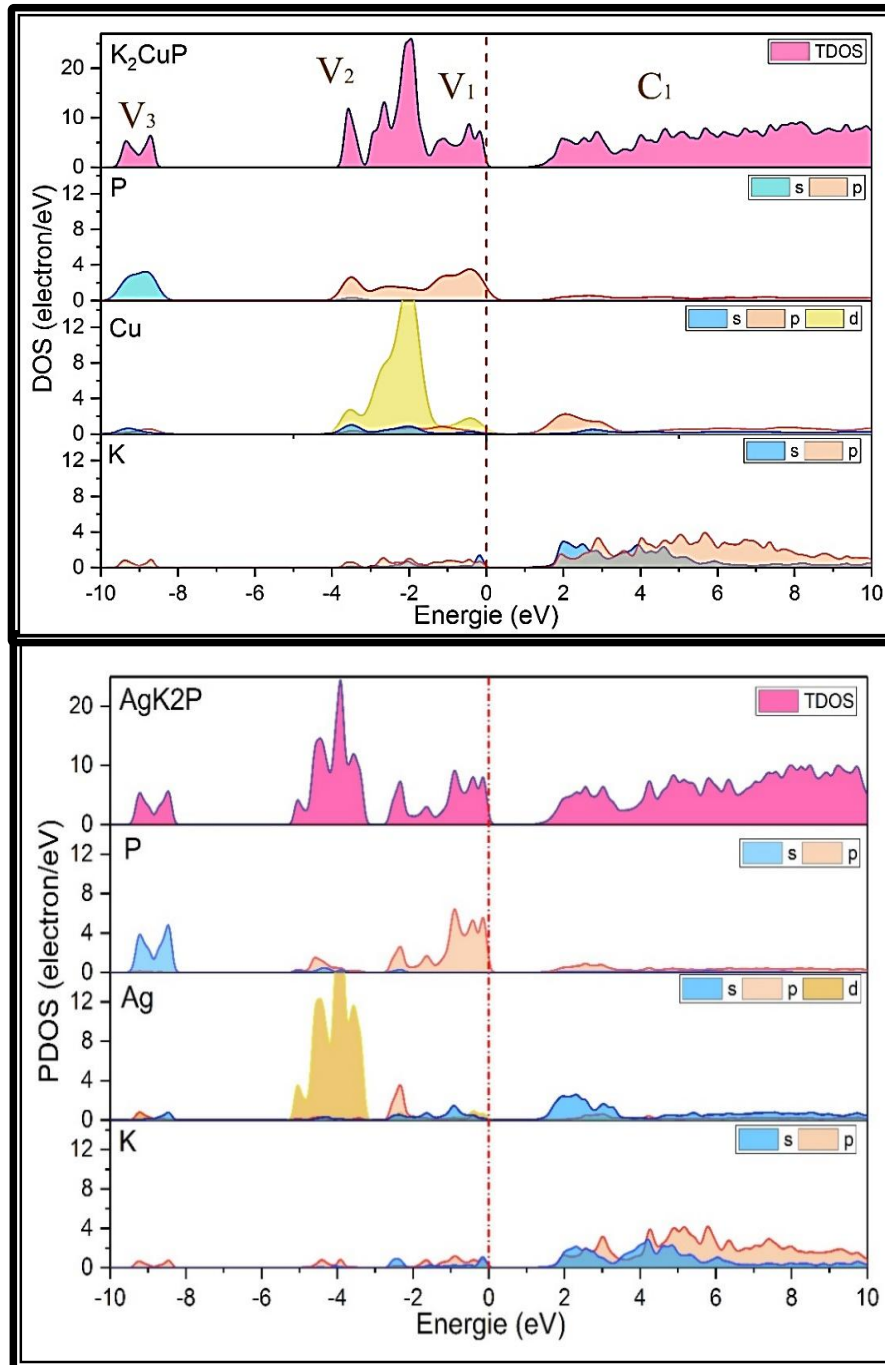


Figure III-8: densité d'états électroniques totale et partielle du K_2CuP et K_2AgP (GGA-PBESol).

Les atomes Cu dans K_2CuP et Ag dans K_2AgP jouent le même rôle. Leurs contributions dans les deux systèmes est pratiquement identiques. A une différence capitale qui consiste en la présence d'un chevauchement entre les deux structures V_1 et V_2 pour K_2CuP visible aussi dans la structure des bandes.

Pour les deux matériaux, la structure V_3 située entre -9.5 et $-8.2 eV$ est principalement formée des états s du phosphore P avec une faible contribution des états p du potassium K et s et p de l'argent Ag (du cuivre Cu).

La structure V_2 située entre -5.3 et $-3.17 eV$ est principalement dominée par les états d de l'argent Ag (cuivre Cu) avec une contribution plus importante des états p du phosphore et des états s du cuivre dans le cas du K_2CuP .

Dans le cas du K_2AgP , la structure V_1 peut être divisée en deux sous-structures. Un premier pic situé ou alentours de $-2.33 eV$ qui sont une mixture des orbitales p du phosphore et p de l'argent. Entre $-1.4 eV$ niveau de Fermi, une deuxième structure principalement dominée par les états p du phosphore apparait, avec une faible contribution des états s de potassium.

Pour le K_2CuP , la structure V_1 est dominée par les états p du phosphore avec une faible contribution des états d du cuivre.

La bande de conduction est divisée en deux structures. La première C_1 située juste en dessous du niveau de Fermi jusqu'à en virant $6 eV$ est une mixture des états p de l'argent Ag ou du cuivre Cu et s et p du potassium K . au de la de $6 eV$, on constate une domination des orbitales p du potassium

III.5.3 Analyse des populations de Mulliken et densité de charge

L'analyse des populations des orbitales permet d'avoir une idée sur la nature des liaisons. Les tableaux III-8 et III-9 donnent les résultats issus d'une telle analyse pour les deux systèmes K_2CuP et K_2AgP .

L'analyse des populations de Mulliken (**tableau III-8**) indique les états d'oxydations fictifs $K_2^{+0.69}Ag^{-0.65}P^{-0.73}(K_2^{+0.85}Cu^{-0.87}P^{-0.82})$. Cela indique que dans le composé K_2AgP (K_2CuP), chaque atome de potassium K transfère $0.69 e$ ($0.85 e$) de sa charge vers le phosphore P qui reçoit $-0.73 e$ ($-0.82 e$) de la charge totale transférée et l'argent Ag (cuivre Cu) qui reçoit -0.65

e (-0.87 e). Dans une liaison ionique pure, l'état d'oxydation du potassium K est +1, celle du phosphore P est -1 et celle de l'argent Ag ou du cuivre Cu est -1. Cela donne les états d'oxydation formelles $K_2^{+1}Ag^{-1}P^{-1}$ ($K_2^{+1}Cu^{-1}P^{-1}$). Donc les liaisons établies entre les atomes dans ces deux systèmes ne sont pas purement ioniques. A titre d'exemple, selon la classification de la **figure III-10**, la liaison entre le phosphore P et le cuivre Cu dans la chaîne zigzag le long de l'axe « c » est d'un caractère covalent fort. Il est important de noter que dans l'approximation GGA-PBESol la liaison P et Ag est aussi covalente forte tandis que celle est covalente faible dans l'approximation HSE06.

La projection de la densité électronique selon le plan $(\bar{1}10)$ dans la maille primitive qui permet d'envisager la liaison entre P et Cu et P et Ag et qui contient la chaîne en zigzag le long de l'axe « c », montre clairement la nature covalente de la liaison $P-Cu$ et $P-Ag$ (**figures III-8 (a) et (b)**). En effet, Sur ces deux figures, on observe qu'il y a une interaction entre les charges de P et Cu (Ag) en raison de l'hybridation entre les orbitales 3p de P et les orbitales 4s de Cu ou 5s de Ag nous pouvons remarquer de grandes densités électroniques entre les atomes P et Cu (Ag) pour les deux composés, ce qui indique qu'il y a une liaison covalente entre le phosphore et le cuivre ou l'argent.

Tableau III-8 : Analyse des populations de Mulliken

		$s (e)$	$p (e)$	$d (e)$	Totale (e)	Charge (e)
K_2CuP	K	1.84	6.31	-	8.15	0.85
	Cu	1.02	1.05	9.80	11.87	-0.87
	P	1.72	4.11	-	5.82	-0.82
K_2AgP	K	2.20	6.11	-	8.31	0.69
	Ag	2.89	6.94	9.83	19.65	-0.65
	P	1.70	4.03	-	5.73	-0.73
		Liaison	Population		Longueur	
$GGA - PBESol$	$P - Cu$	0.90		2.2173		
	$P - Ag$	0.74		2.4263		
$HSE06$	$P - Cu$	0.85		2.2475		
	$P - Ag$	0.68		2.4465		

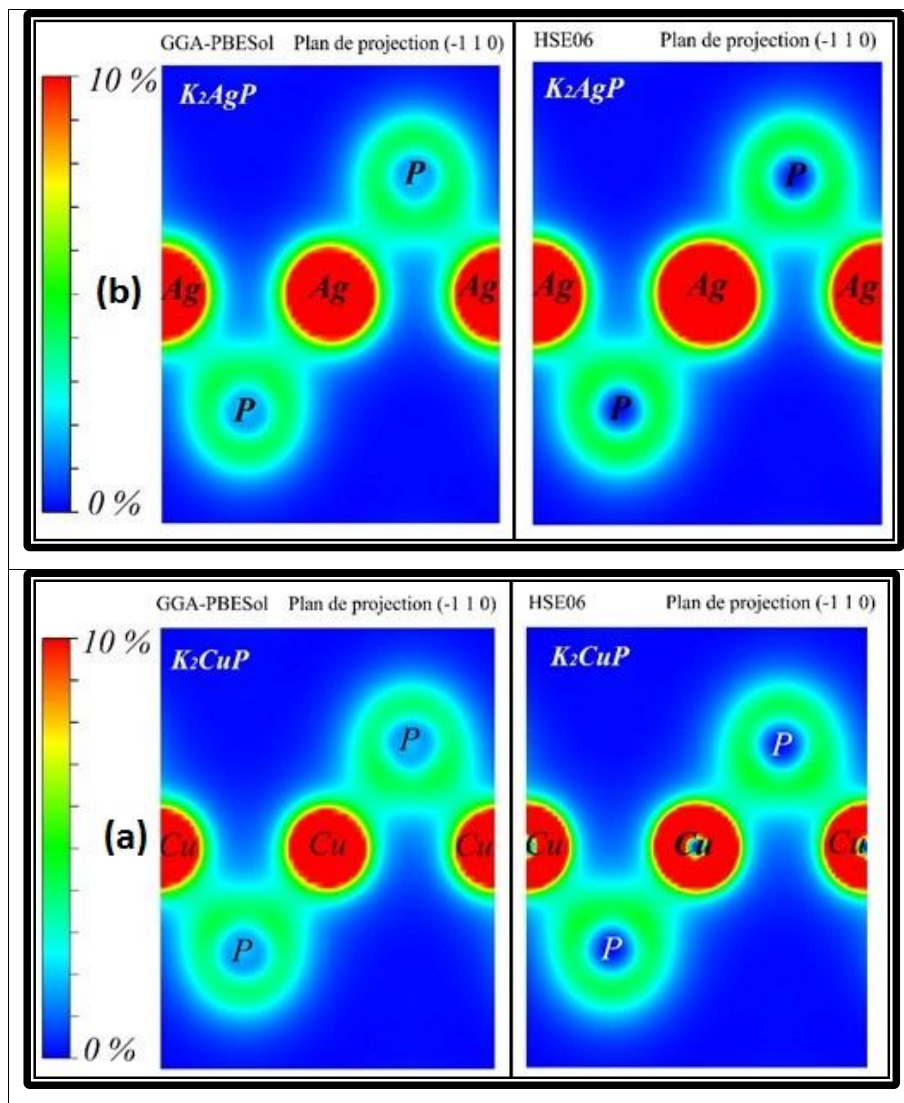


Figure III-9: projection de la densité électronique sur le plans (-110) du K_2CuP (a) et K_2AgP (b) dans les approximations GG-PBESol et HSE06.

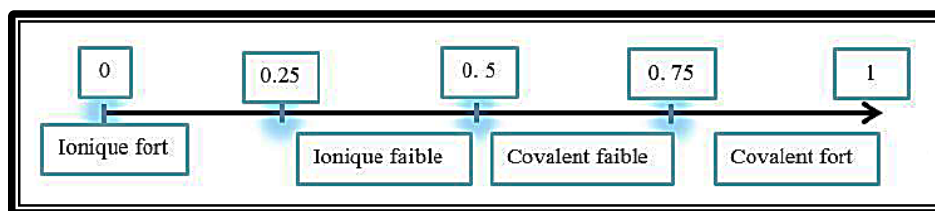


Figure III-10 : classification de la nature des liaisons selon l'analyse des populations de Mulliken.

III.6 Conclusion

Au cours du présent chapitre, nous avons présenté les résultats de notre étude théorique basé sur la DFT et la méthode des pseudos potentiel et des ondes planes conduite sur propriétés structurales, élastiques et électroniques des intermétalliques ternaires K_2AP ($A=Ag$ et Cu). Les principaux résultats extraits de cette étude peuvent être résumés dans les points suivant :

- Les paramètres de maille et les positions atomiques calculées en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA s'accordent parfaitement avec les données expérimentales disponibles.
- Les constants élastiques calculés en phase mono et polycristallines à 0 GPa avec la GGA obéissent aux conditions de stabilité mécaniques de Born, ce qui nous a permis de déduire la stabilité mécanique de la structure orthorhombique des deux composés.
- Nos calculs ont montré que les systèmes étudiés sont en générale caractérisés par une faible résistance à l'usure et au stress et une forte anisotropie du comportement élastique dans les plans (100) et (001), de plus ils sont moins résistifs à la compression unie axiale comparée au cisaillement.
- En calculant les rapports B/G et en se basant sur la suggestion de Pugh, on a montré que K_2CuP doit être classés comme matériau fragile tandis que K_2AgP doit être ductile.
- Les calculs des propriétés électroniques dans les deux approximations GGA-PBESol et HSE06 montrent que les deux matériaux sont des semi-conducteurs à gaps indirects.
- La projection de la densité électronique selon le plan $(\bar{1}10)$ nous permet de d'envisagé une liaison covalente forte entre P et Cu et P et Ag dans la chaîne en zigzag le long de l'axe « c ». Un résultat qui a été confirmé par une analyse des populations de Mulliken.

Références Bibliographiques

- [1] M. D. Segall, P. J. D Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark and M. C. Payne, *J. Phys. Cond. Matter.* 2002, 14, 2717.
- [2] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* 100, 136406 2008.
- [3] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* 118, 8207 2003.
- [4] H .J. Monkhorst and J .D. Pack, *Phys. Rev. B.* 1976, 13 (12), 5188.
- [5] T. H. Fischer and J. Almlof, *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 96, pp. 9768-9774, 1992.
- [6] Eisenmann, B., & Somer, M. (1985). *Zeitschrift für Naturforschung B*, 40(11), 1419 1423.
- [7] Asbrand, M., Eisenmann, B., & Somer, M. (1997). *Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures*, 212(JG), 78-78.
- [8] HADDADI Khelifa, thèse de doctorat, Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites *de type XNCa3*, Université Ferhat Abbas de Sétif,
- [9] F. Mouhat, and Francois-Xavier Coudert, Necessary and Sufficient Elastic Stability Conditions in Various Crystal Systems, *Phys. Rev. B* **90**, 224104 (2014).
- [10] Wu. Z.J, Zhao. E.J, Xiang. H.P, Hao. X.F, Liu ,X.J, Meng. J, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 054115.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques et électroniques, des composés intermétalliques polaires K_2AP ($A = Cu, Ag$). L'étude a été conduite dans un cadre théorique en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudo-potentiels et des ondes planes implémentées dans le code CASTEP. Les diverses propriétés étudiées ont été calculées dans l'approximation du gradient généralisé GGA-PBESol pour le traitement du terme d'échange et de la corrélation. Pour une meilleure estimation des propriétés électroniques et de l'énergie du gap nous avons adopté une deuxième approche dans laquelle nous avons fait recourir à une fonctionnelle hybride formulée par Heyd, Scuseria, et Enzerhof HSE06.

Les résultats obtenus après optimisation de la géométrie et relaxation de la structure sont en bon accord avec les résultats expérimentaux 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 , de cisaillement G et de la dureté Vickers indiquent une faible résistance à une compression hydrostatique ou à une contrainte de cisaillement ainsi qu'à l'usure. Le rapport B/G et le module de Poisson montrent un comportement ductile. L'indice d'anisotropie universel calculé et la dépendance directionnelle des modules de Young et de la compressibilité linéaire des deux matériaux indiquent un comportement élastique anisotrope.

Les propriétés électroniques calculées dans les deux approximations GGAPBESol et HSE06, montrent que les composés K_2CuP et K_2AgP sont des semi-conducteurs à gaps indirects ($Y-\Gamma$). Alors que la dispersion de la structure des bandes d'énergies dans les deux approches GGA-PBESol et HSE06 sont identiques, une meilleure séparation des bandes est constatée dans l'approche de la fonctionnel hybride HSE06. L'analyse des populations de Mulliken et la projection de la densité électronique sur les plans atomiques montrent des interactions fortement covalentes entre les populations des liaisons formant les chaînes en zigzag le long de l'axe c , à savoir la liaison entre $P-Cu$ et $P-Ag$.

A l'absence d'études antérieures soit expérimentales ou théoriques sur les propriétés physiques de ces matériaux, nos résultats peuvent être considérés comme un guide pour les prochaines études.

ملخص

في إطار نظرية دالية الكثافة DFT، و بالاستعانة بمفاهيم أشباه الكمونات (PP) و الأمواج المستوية (PW) المدرجة في البرنامج CASTEP، قمنا بدراسة أولية للخصائص البنيوية، المرنة و الإلكترونية للمركبات القطبية الثلاثية K_2AP (A= Cu, Ag) ضمن تقريب التدرج المعمم (GGA-PBESol) لطاقة التبادل و الإرتباط، في حين تم حساب الخصائص الإلكترونية ضمن تقريب الدوال الهجينة الموصوفة بالنموذج (HSE06) للحصول على أحسن تقدير لفجوة الطاقة. النتائج المحصل عليها على توافق مطلق مع النتائج التجريبية السابقة للخصائص البنيوية. تبين هذه الدراسة أن المركبات المدروسة ذات طبيعة هشّة غير مقاومة للإجهاد، كما تجدر الإشارة إلى أنها أشباه موصلات ذات فجوة طاقة غير مباشرة. و في دراسة لطبيعة الروابط بين الذرات تبين أنها تساهمية صرفة بين ذرات الفوسفور و المعدن النقيس المكونة للسلسلة المتعرجة على مدى المحور c. الكلمات المفتاحية: المركبات القطبية، نظرية دالية الكثافة، أشباه الكمونات، الأمواج المستوية، الخصائص الكهربائية، الخصائص المرنة.

Résumé

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnel de la densité DFT, et l'approche des pseudo potentiel (PP) et des ondes plans (PW) implémentées dans la code CASTEP, nous avons étudiés les propriétés structurales, élastiques et électroniques des intermétalliques polaires K_2AP (A=Cu, Ag). Les paramètres de maille et les positions atomiques sont en bon accorde avec les résultats expérimentaux disponibles. Les propriétés élastiques révèlent un caractère ductile et une faible résistance à l'usure. Dans l'approximation du gradient généralisé GGA-PBESol et celui de la fonctionnel hybride HSE06, les deux matériaux sont des semi-conducteurs à gaps indirect. L'analyse des populations de Mulliken indique un caractère covalent fort de la liaison P-Cu et P-Ag le long de la chaine en zigzag suivant l'axe c.

Mots Clés : Les intermétalliques polaires, DFT, pseudopotentiels, ondes planes, propriétés électroniques, élastiques.

Abstract

The structural, elastic and electronic properties of polar intermetallic compounds K_2AP (A=Cu, Ag) were investigated using the ultrasoft pseudopotentials (PP) and plane waves (PW) within the generalized gradient approximation (GGA) in the frame of density functional theory (DFT). The calculated lattice parameters and the atomic positions at the equilibrium geometry are in good agreement with the available experimental data. The elastic properties reveal a ductile character and a low resistance to usury. The electronic properties of the investigated compounds reveal a semiconducting behavior with indirect gaps. Analysis of Mullikan charges and band populations shows covalent interactions between P and Cu, Ag atoms.

Key Word : polar intermetallic compounds, DFT, pseudopotentials, planes waves, properties electronic, elastic.