

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

كلية العلوم  
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT : Sciences de la Matière



## ***Mémoire de Master***

**Domaine :** Sciences de la matière

**Filière :** Physique

**Option :** Physique des matériaux

**Par :**  
SAIED Sihem

### **THEME**

---

## **Structure cristalline et propriétés physiques des intermétalliques polaires $Na_2AuPn$ ( $Pn=As, Sb$ )**

---

*Soutenu publiquement le : 24-06-2018 devant le jury composé de :*

|                         |       |            |
|-------------------------|-------|------------|
| Mr. KHENCHOUL Salah     | M.C.B | Président  |
| Mr. HANIFI Mebarki      | M.A.A | Examineur  |
| Mr. ABDALLAH Abdelouhab | M.A.A | Examineur  |
| Mr. MAABED Saïd         | M.A.A | Rapporteur |

**Année Universitaire 2017- 2018**

# *DEDICACE*

*Je dédie ce modeste travail :*

*A mon père, qui m'a soutenue durant toutes les années des études, et qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir.*

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

*A mes frères et mes sœurs,*

*A toute ma famille,*

*A Mebarka et tous mes amis.*

*Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui  
étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagnaient  
durant mon chemin d'études, à tous mes collègues d'étude.  
Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce  
projet soit possible, je vous dis merci.*

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

*Tous ceux qui me sont chers...*

*SIHEM*

# *Remerciements*

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

*Je tiens tout d'abord exprimé mes remerciements les plus vifs à mon encadreur Mr.MAABED Saïd Maître Assistant -A à l'Université de Laghouat. Je lui exprime particulièrement toute ma reconnaissance pour sa patience, ses encouragements, son aide, son dévouement pour le travail, et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.*

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

*Mes plus sincères remerciements vont également à Messieurs BOUCHENAFIA Mohamed, HALIT Mohamed pour toute leur aide technique et leur promptitude à m'accorder tout l'espace que mes calculs m'amenaient à solliciter, et une mention spéciale de HELIFA Bachir ainsi que tous mes enseignants du Département DES SCIENCES DE LA MATIÈRE qui ont fortement enrichi ma formation. Sans oublier mes collègues de la section 2<sup>ème</sup> année Master physique des matériaux.*

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

# TABLE DES MATIERES

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| Liste d'abréviations .....  | v   |
| Liste des figures .....     | vi  |
| Liste des tableaux .....    | vii |
| Introduction générale ..... | 1   |

---

## Chapitre I: Etude bibliographique

---

|  |           |
|--|-----------|
| Introduction .....   | 5         |
| I.1 Les phases Zintl et les intermétalliques polaires .....        | 5         |
| I.1.1 Définition des phases Zintl .....                            | 5         |
| I.2 Les intermétalliques polaires $Na_2AuPn$ ( $Pn=As, Sb$ ) ..... | 6         |
| I.2.2 Bref historique .....  | 6         |
| I.2.3 Description de la structure cristallographique .....         | 7         |
| <b>Références bibliographiques .....</b>                           | <b>10</b> |

---

## Chapitre II : Le cadre théorique (Théorie de la fonctionnelle de la densité)

---

|   |    |
|---|----|
| Introduction .....  | 12 |
| II.1 L'équation de Schrödinger .....                        | 12 |
| II.2 L'approximation de Born-Oppenheimer .....              | 14 |
| II.3 L'approximation de Hartree et Hartree-Fock .....       | 14 |
| II.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT .....    | 16 |
| II.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn .....                    | 16 |
| II.4.2 L'approche de Kohn-Sham .....                        | 17 |
| II.4.3 La fonctionnelle d'échange et corrélation .....      | 18 |
| II.4.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA) .....   | 18 |
| II.4.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA) ..... | 19 |
| II.4.3.3 Les fonctionnelles hybrides .....                  | 19 |
| II.5 Implémentations pratiques de la DFT .....              | 20 |
| II.5.1 Les systèmes périodiques et théorème de Bloch .....  | 20 |
| II.5.2 Echantillonnage de la zone de Brillouin .....        | 20 |
| II.5.3 La base d'ondes planes : l'énergie de coupure .....  | 21 |
| II.5.4 La méthode des pseudo-potentiels .....               | 21 |
| II.6 Code de calcul : CASTEP .....                          | 23 |

|   |   |           |
|---|---|-----------|
| II.7  | Propriétés élastiques du solide.....                          | 23        |
| II.7.1  | Elasticité des solides isotropes .....                        | 23        |
| II.7.2  | Conditions de stabilité mécanique.....                        | 25        |
| II.7.3  | Les grandeurs élastiques des solides .....                    | 26        |
| II.7.4  | Anisotropie du comportement élastique.....                    | 27        |
| II.7.5  | Température de Debye et les vitesses d'ondes élastiques ..... | 28        |
|   | <b>Références bibliographiques.....</b>                       | <b>29</b> |
| <hr/>   |   |           |
| <b>Chapitre III : Résultats et discussion</b> |   |           |
| <hr/>   |   |           |
|   | Introduction .....  | 31        |
| III.1   | Étude de la convergence.....                                  | 31        |
| III.1.1                                       | Choix de la taille de la base des d'ondes planes.....         | 31        |
| III.1.2                                       | Échantillonnage de la zone de Brillouin (ZB).....             | 32        |
| III.2   | Propriétés structurales.....                                  | 34        |
| III.3   | Propriétés Élastiques.....                                    | 36        |
| III.3.1                                       | Tenseur des Constantes élastiques $C_{ij}$ .....              | 36        |
| III.3.2                                       | Stabilité mécanique.....                                      | 37        |
| III.3.3                                       | Modules d'élasticité effectifs.....                           | 37        |
| III.3.4                                       | Anisotropie du comportement élastique.....                    | 39        |
| III.3.5                                       | La température de Debye.....                                  | 42        |
| III.4   | Propriétés électroniques.....                                 | 42        |
| III.4.1                                       | Structure des bandes d'énergie .....                          | 43        |
| III.4.2                                       | Densité d'états électronique.....                             | 44        |
| III.4.3                                       | Cartes de densité des charges électroniques .....             | 46        |
| III.4.4                                       | Analyse des populations de Mulliken.....                      | 47        |
|   | Conclusion.....   | 48        |
|   | <b>Références bibliographiques.....</b>                       | <b>50</b> |
|   | <b>Conclusion générale.....</b>                               | <b>52</b> |

## Liste des abréviations

**BFGS** : Algorithme Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shann

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

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

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

**GGA-PBESol** : Generalized Gradient Approximation Perdew-Burk-Ernzerhof pour les solides

**IZB** : Zone irréductible de Brillouin

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

**LSDA** : Approximation de la densité de spin locale (Local Spin 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

---

### Chapitre I : Etude bibliographique

---

|   |   |
|---|---|
| <b>Figure I. 1</b> : Le triangle van Arkel-Ketelaar et localisation de certaines phases.....  | 6 |
| <b>Figure I. 2</b> : La structure Orthorhombique (Cmcm) de $Na_2AuAs$ et $Na_2AuSb$ . ....  | 8 |
| <b>Figure I. 3</b> : La chaîne zigzaguant $Au-Pn$ . ....  | 8 |
| <b>Figure I. 4</b> : La structure Orthorhombique de $Na_2AuAs$ et $Na_2AuSb$ : (a) vue le long de l'axe $b$ (b) vue le long de l'axe $c$ . .... | 9 |

---

### Chapitre II : Le cadre théorique

---

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure II. 1</b> : Représentation schématique du potentiel tous électrons et pseudo- potentiel et leurs fonctions d'ondes correspondantes..... | 22 |
|---|----|

---

### Chapitre III : Résultats et discussion

---

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure III. 1</b> : L'étude de convergence de l'énergie totale en fonction de $E_{cut}$ pour les composés $Na_2AuPn$ ( $Pn=As, Sb$ ). ....   | 32 |
| <b>Figure III. 2</b> : L'étude de convergence de l'énergie totale en fonction de $N_{kpt}$ pour les composés $Na_2AuPn$ ( $Pn=As, Sb$ ). ....   | 33 |
| <b>Figure III. 3</b> : 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 $Na_2AuAs$ et $Na_2AuSb$ . ....   | 40 |
| <b>Figure III. 4</b> : 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 $Na_2AuAs$ et $Na_2AuSb$ . ....   | 41 |
| <b>Figure III. 5</b> : Première zone de Brillouin pour le réseau orthorhombique (Cmcm) et les points-k de haute symétrie. ( $g_1, g_2$ et $g_3$ sont les vecteurs du réseau réciproque).....  | 43 |
| <b>Figure III. 6</b> : Structure des bandes d'énergie du $Na_2AuAs$ et $Na_2AuSb$ calculée par GGA-PBESol. ....   | 43 |
| <b>Figure III. 7</b> : La densité d'états électroniques totale et partielle du $Na_2AuAs$ et $Na_2AuSb$ . ....  | 45 |
| <b>Figure III. 8</b> : Distribution de charges électroniques de valence dans: (a) le plan $(\bar{1}10)$ qui met en évidence la liaison covalente entre les atomes $Au$ et $Pn$ dans la chaîne en zigzag, (b) le plan $(\bar{2}31)$ qui met en évidence la nature ionique des liaisons $Na-Au$ et $Na-Pn$ . .... | 46 |
| <b>Figure III. 9</b> : Classification de la nature des liaisons selon l'analyse des populations de Mulliken. ....   | 48 |

## Liste des tableaux

---

### Chapitre I : Etude bibliographique

---

**Tableau I. 1:** Les paramètres de maille et les positions atomiques du  $Na_2AuAs$  et  $Na_2AuSb$ . .....7

**Tableau I. 2:** Distances interatomiques (Å) et l'angle entre les liaisons Au–Pn–Au (°) pour les composés  $Na_2AuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ). .....8

---

### Chapitre II : Le cadre théorique

---

**Tableau II.1 :** Le nombre des constantes élastiques  $C_{ij}$  pour chaque système cristallin. ....25

**Tableau II.2 :** La signification physique de chaque module d'élasticité et son équation en fonction des  $C_{ij}$  (méthodes de Voigt et Reuss). ....26

**Tableau II.1 :** La signification physique de chaque indice d'anisotropie et son équation correspondante. ....27

---

### Chapitre III : Résultats et discussion

---

**Tableau III.1 :** Convergence de l'énergie totale en fonction de  $E_{cut}$  pour  $Na_2AuAs$  avec la variation relative de l'énergie. ....32

**Tableau III.2 :** Convergence de l'énergie totale en fonction de  $N_{kpt}$  pour  $Na_2AuSb$  avec la variation relative de l'énergie. ....33

**Tableau III.3 :** Les paramètres structuraux expérimental(Exp) et calculer(Cal): Les paramètres de maille (a, b et c) volume (V) et la densité ( $\rho$ ) pour les composés  $Na_2AuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ). ....34

**Tableau III.4:** Les coordonnées atomiques (x,y,z) expérimental(Exp) et calculer(Cal) pour les composés  $Na_2AuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ), avec la position de Wyckoff (P.W). ....35

**Tableau III.5 :** Distances interatomiques (Å), l'angle entre Au-Pn-Au (°) pour les composés  $Na_2AuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ). ....35

**Tableau III.6 :** Les constantes élastiques  $C_{ij}$  calculées (en GPa) pour les composés polaires  $Na_2AuPn$  ( $Pn= As, Sb$ ). ....37

**Tableau III.7 :** Modules d'élasticités calculées par GGA-PBESol en GPa pour  $Na_2AuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ). ....38

**Tableau III.8 :** Les indices d'anisotropie calculées pour  $Na_2AuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ). ....39

**Tableau III.9 :** Température de Debye, densité et vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne pour  $Na_2AuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ). ....42

**Tableau III.10 :** Charges partielles et totales et charges transférées pour  $Na_2AuAs$  et  $Na_2AuSb$ , issues de l'analyse de population de Mulliken. ....47

**Tableau III.11 :** Population de Mulliken des liaisons atomique dans les matériaux polaires  $Na_2AuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ). ....48

---

---

# *Introduction générale*

## Introduction générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la prédiction des propriétés des matériaux et concerne une classe de phases Zintl présentant un intérêt tant au niveau fondamental qu'appliqué. En particulier, nous nous sommes intéressés aux pnictogènes ternaires des métaux alcalins  $Na_2AuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ) qui appartenant à la famille des intermétalliques polaires. Ces phases sont habituellement produites par réactions entre les métaux alcalins (groupe 1) ou les métaux alcalino-terreux (groupe 2) avec les métaux de transition ou les éléments de groupe 13, 14, 15 et 16 du tableau périodique des éléments. Elles sont très utiles dans de nombreuses applications technologiques et elles regroupent des composés supraconducteurs, des matériaux thermoélectriques, des matériaux pour stockage de l'hydrogène, et des matériaux magnétocaloriques améliorés [1].

Les pnictogènes ternaires des métaux alcalins de structure orthorhombique  $Na_2AuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ) font parties d'une longue liste de composés intermétalliques polaires qui ont été synthétisés par Eisenmann et al [2-7]. À l'égard de la littérature relativement abondante sur les phases Zintl, très peu est connu sur ces matériaux. En effet, À notre connaissance actuelle, seul leurs propriétés structurales sont étudiées [2-7], de ce fait, leurs propriétés physiques restent un inconnu à déterminer.

En physique de la matière condensée, la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory, DFT) développée par Hohenberg-Kohn [8] et Kohn-Sham [9], est actuellement la théorie la plus utilisée dans les simulations des premiers principes «ab-initio». Ces simulations permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sans connaissance expérimentale a priori des systèmes étudiés. Moyennant certaines approximations pratiques, la modélisation permet de prédire des propriétés de plus en plus complexes et de proposer a priori de nouveaux matériaux. D'autre part, la comparaison des résultats obtenus avec les expériences disponibles permet de valider la pertinence des approches théoriques adoptées.

Nous menons ici, une étude théorique par DFT pour construire une base de connaissances sur les propriétés physiques -à ce jour inexplorées- des pnictogènes ternaires des métaux alcalins  $Na_2AuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ). Une attention particulière est accordée à l'étude de leurs propriétés structurales, élastiques et électroniques. L'objectif est donc triple : aider à comprendre les données expérimentales disponibles, surtout les mécanismes assurant la cohésion et la stabilité mécanique de ces cristaux, servir de guide pour l'expérimentation et faire des prédictions pour de nouvelles propriétés. Cette étude systématique est donc basée sur la théorie fonctionnelle de la

densité moyennant l'approximation du gradient généralisé GGA-PBESol [10] et l'approche des pseudo-potentiels (PP) et des ondes planes (PW) implémentées dans le code CASTEP[11].

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

- La première partie présente les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et les approximations employées pour résoudre les équations de Kohn-Sham. Nous présentons aussi l'approche des ondes planes pour l'expansion des orbitales monoélectroniques de Kohn-Sham, et l'approche des pseudopotentiels ainsi que code de calcul CASTEP utilisé dans cette étude.

- La deuxième partie présente quelques notions fondamentales sur les propriétés élastiques que nous utilisons plus tard dans cette étude.

Ces deux premiers chapitres permettent d'apporter les éléments nécessaires à la compréhension du sujet et situent le travail mené parmi l'ensemble des investigations possibles. Le dernier chapitre est consacré à la présentation des résultats de nos calculs et leurs interprétations relatives aux propriétés structurales, élastiques et électroniques ainsi que l'anisotropie élastique des composés. Ces résultats ont été obtenus en utilisant les méthodes décrites dans le deuxième chapitre.

Enfin, une conclusion générale vient clôturer le manuscrit résumant les principaux résultats obtenus de ce travail.

## Références bibliographiques

---

- [1] F. Wang: « Rationalizing the structures of Zintl and polar intermetallic phases ». Thèse de Doctorat, [Iowa State University], [Ames, Iowa], 2011.
- [2] B. Eisenmann, G. Cordier, H. Schäfer, *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1974, pp. 457.
- [3] B. Eisenmann, G. Savelsberg, H. Schäfer, *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1976, pp. 1344.
- [4] G. Savelsberg, H. Schäfer, *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1977, pp. 745.
- [5] H.-U. Schuster, C. Mues, W. Jung, *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1979, pp. 354.
- [6] C. Mues, H.-U. Schuster, *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1980, pp. 1055.
- [7] K. Sung-Jin, M. Gordon J., C. John D., *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 636 (2010) 67-73.
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review*, 136 (1964) B864-B871.
- [9] W. Kohn, L.J. Sham, *Physical Review*, 140 (1965) A1133-A1138.
- [10] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Physical Review Letters*, 100 (2008) 136406.
- [11] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14 (2002) 2717.

---

# CHAPITRE I

## *Etude bibliographique*

---

# Chapitre I

## Étude bibliographique

### Introduction

Cette partie est une revue bibliographique sur la famille des phases Zintl  $A_2BX$  où  $A$  est un métal alcalin,  $B$  est un métal de transition et  $X$  est un élément du 13<sup>ème</sup> au 16<sup>ème</sup> groupe du Tableau périodique des éléments. Dans cette partie, on s'attache seulement à présenter les intermétalliques polaires de formule  $Na_2AuPn$  (Pn : Pnictogènes As, Sb) qui sont l'objet de cette étude. En fait, nous proposons d'abord une description générale des phases Zintl et des intermétalliques polaires. Nous exposons ensuite un bref historique en s'appuyant sur les travaux liés à la découverte de ces matériaux. Nous touchons aussi à leurs propriétés structurales où nous allons présenter une description de leurs structures cristallographiques.

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

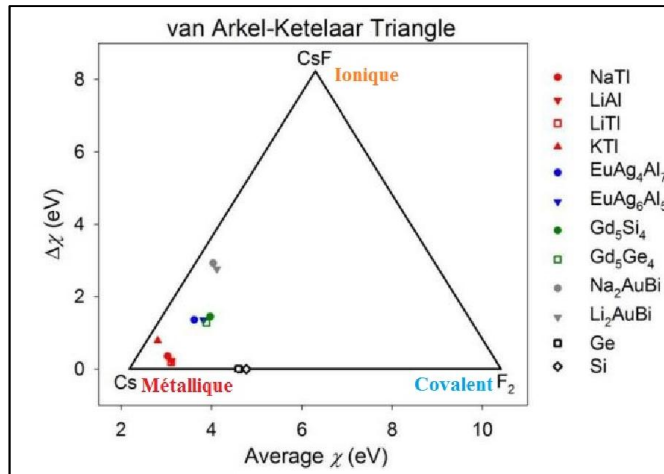
#### I.1.1. Définition des phases Zintl

Une phase Zintl est le produit d'une réaction entre un élément électropositif du groupe 1 (métal alcalin) ou du groupe 2 (alcalino-terreux) avec un élément électronégatif (métal de transition ou un élément de groupes 13, 14, 15 ou 16). Leur nom vient du chimiste allemand Eduard Zintl qui fut le premier à préparer systématiquement et à caractériser structurellement ces phases dans les années 1930, le terme "Zintl Phase" a été utilisé pour la première fois par F. Laves en 1941. Ces phases sont des classes spéciales (sous-groupe) des intermétalliques polaires qui contiennent un bloc d'éléments électropositifs et un bloc d'éléments électronégatifs. 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 [1].

Le concept Zintl a été appliqué à la phase classique  $NaTl$  qui suppose un transfert complet d'électrons du sodium plus électropositif au thallium plus électronégatif [2], comme dans les sels ioniques tels que le  $NaCl$ . La différence est que les anions résultants n'atteignent pas nécessairement un octet électronique en tant qu'espèce isolée mais peuvent plutôt se lier les uns aux autres. Ainsi, le polyanion ou l'anion Zintl  $[Tl]$  dans  $(Na^+ Tl)$  se comporte comme un élément du groupe 14, et forme un réseau de diamant, typique pour les éléments de ce groupe. Schafer, Eisenmann et Muller [3] ont proposé une définition plus générale où le transfert d'électrons est essentiellement complet entre les cations alcalin ou alcalino-terreux et les éléments électronégatifs qui utilisent ces électrons tels qu'ils atteignent une couche de valence remplie soit par liaison covalente ou par la formation de paires isolées d'électrons. 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)[2, 3].

Puisque les phases Zintl ne tombent dans aucune des trois catégories classiques de solides cristallins - métalliques, ioniques et covalents. Cela peut être facilement visualisé avec le triangle van Arkel-Ketelaar [4] (**Figure I.1**). Par conséquent, les phases Zintl et les intermétalliques polaires représentent des classes de composés intermédiaires entre les solides métalliques, ioniques et covalents.



**Figure I. 1:** Le triangle van Arkel-Ketelaar et localisation de certaines phases.

## I.2. Les intermétalliques polaires $\text{Na}_2\text{AuPn}$ (Pn=As, Sb)

### I.2.2. Bref historique

En 1974, Eisenmann et *al.* [5] ont préparé et déterminé la structure cristalline de nouveaux composés ternaires  $\text{ACuX}$  avec ( $A=\text{Ca}, \text{Sr}$  et  $X=\text{Sb}, \text{Bi}$ ). Ces composés sont compatibles avec la structure de type  $\text{NiAs}$  ( $\text{Ni}_2\text{In}$ ). Deux ans plus tard, ils ont synthétisé des composés ternaires de formule générale  $\text{A}_2\text{BX}$  où  $A$  est un métal alcalin,  $B$  est un métal de transition et  $X$  est un élément du 15<sup>ème</sup> groupe du tableau périodique. Ils ont obtenu trois composés intermétalliques polaires  $\text{Na}_2\text{CuAs}$ ,  $\text{K}_2\text{CuAs}$  et  $\text{K}_2\text{CuSb}$  [6]. La diffraction des rayons X montra qu'ils cristallisent dans la structure orthorhombique du groupe d'espace  $\text{Cmcm}$  où les deux éléments  $B$  et  $X$  forment une chaîne en zigzag le long de l'axe  $c$ . En 1977, Savelsberg et Schäfer [7] ont synthétisé d'autres nouveaux matériaux ayant les mêmes propriétés structurales, il s'agit des composés  $\text{K}_2\text{AgX}$  ( $X= \text{As}, \text{Sb}$  et  $\text{Bi}$ ) et  $\text{Na}_2\text{CuP}$ . En 1979, Schuster et *al.*[8] ont préparé un nouveau matériau  $\text{Na}_2\text{AgSb}$ . La structure de ce composé contient des chaînes en zigzag  $\text{Ag-Sb}$ . Après une année, Mues et Schuster [9] ont synthétiser trois autres composés  $\text{Na}_2\text{AuAs}$ ,  $\text{Na}_2\text{AuSb}$  et  $\text{K}_2\text{AuSb}$ . Le diagramme de diffraction sur poudre montra que les phases  $\text{Na}_2\text{AuAs}$  et  $\text{Na}_2\text{AuSb}$  sont compatibles avec la structure  $\text{Na}_2\text{CuAs}$ .

En 2010, Sung-Jin Kim et al. [10] ont synthétisé les intermétalliques polaires de formule  $A_2AuBi$  ( $A = Na, K$ ) et  $K_2AuSb$  qui cristallisent aussi dans la structure orthorhombique  $Na_2CuAs$ . Les calculs TB-LMTO montrent que  $Na_2AuBi$  et  $K_2AuBi$  sont des semi-conducteurs à gaps indirectes respectivement de 0.5 et  $\sim 1$ eV. L'analyse des courbes des densités d'états totale DOS et partielle PDOS montra une interaction covalente entre les atomes  $A$  et  $Pn$ . A notre connaissance actuelle, ce fut l'un des rares travaux théoriques consacrés à l'étude de ces composés et il n'existe aucune autre étude sur leurs propriétés électronique, optiques et élastiques.

### I.2.3. Description de la structure cristallographique

Les phases intermétalliques polaires  $Na_2AuPn$  ( $Pn=As,Sb$ ) cristallisent dans la structure orthorhombique (de groupe d'espace  $Cmcm$ , N°:63), et la multiplicité de la maille est ( $Z=4$ ). La maille conventionnelle de cette structure contient 16 atomes : 8 atomes de sodium  $Na$ , 4 atomes d'or  $Au$  et 4 atomes (d'arsenic  $As$  ou d'antimoine  $Sb$ ). L'agencement des atomes est le suivant :

- Les atomes de sodium  $Na$  occupent le site  $8g$  ( $x, y, 1/4$ ) caractérisé par les deux coordonnées  $x$  et  $y$  qui ne sont pas fixés par le groupe d'espace  $Cmcm$ .
- Les atomes d'or  $Au$  occupent le site  $4b$  ( $1/2, 0, 0$ ) au milieu des arrêts dans le plans ( $ab$ ) de la maille conventionnelle.
- Les atomes d'arsenic  $As$  ou d'antimoine  $Sb$  occupent le site  $4c$  ( $0, y, 1/4$ ) aussi caractérisé par la coordonné  $y$  qui n'est pas fixés par le groupe d'espace  $Cmcm$ .

Cette structure est caractérisée par l'existence des chaînes en zigzag de deux liaisons linéaires  $Au-Pn$  le long de l'axe  $c$  [9] (figure I.2). Les paramètres structuraux de ces deux composés ( $Na_2AuAs$  et  $Na_2AuSb$ ) sont rassemblés dans le **tableau I.1**

**Tableau I. 1:** Les paramètres de maille et les positions atomiques du  $Na_2AuAs$  et  $Na_2AuSb$  [9].

| Paramètres de maille (Å)  | $Na_2AuAs$ |      |        | $Na_2AuSb$ |      |        |
|---------------------------|------------|------|--------|------------|------|--------|
| $a$                       | 8.871      |      |        | 9.279      |      |        |
| $b$                       | 7.129      |      |        | 7.562      |      |        |
| $c$                       | 5.760      |      |        | 5.841      |      |        |
| $\alpha = \beta = \gamma$ | 90°        |      |        | 90°        |      |        |
| Positions atomiques       | $Na$       | $Au$ | $As$   | $Na$       | $Au$ | $Sb$   |
| $x$                       | 0.3208     | 0    | 0      | 0.3225     | 0    | 0      |
| $y$                       | 0.1508     | 0    | 0,2868 | 0.1611     | 0    | 0.2924 |
| $z$                       | 0.25       | 0    | 0.25   | 0.25       | 0    | 0.25   |

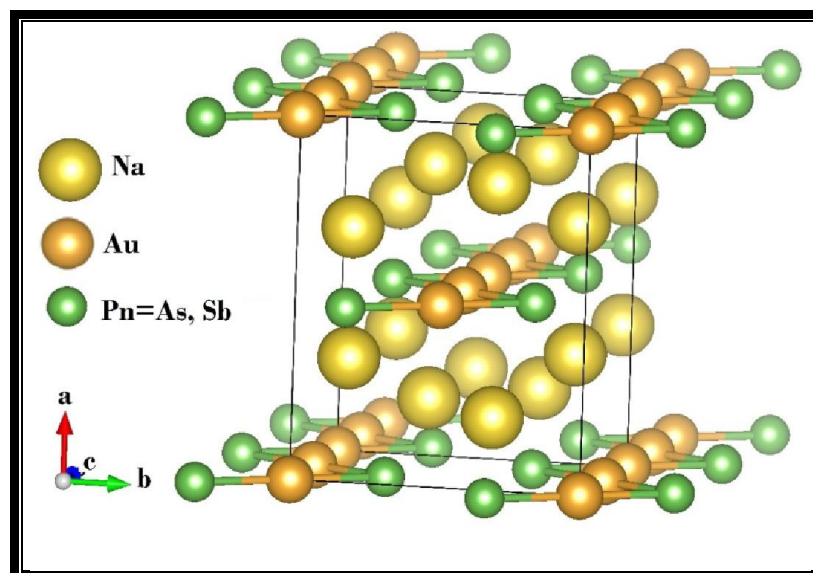


Figure I. 2: La structure Orthorhombique ( $Cmcm$ ) de  $Na_2AuAs$  et  $Na_2AuSb$ .

La structure  $Na_2AuAs$  ( $Na_2AuSb$ ) contiennent des chaînes en zigzag  $Au-As$  ( $Au-Sb$ ), dans lesquelles les atomes d'or  $Au$  sont liés linéairement aux éléments 5B de tableau périodique. Ces chaînes sont bien séparés les unes des autres par les atomes du métal alcalin environnants. Cette chaîne se compose de deux doubles liaisons  $Au-Pn-Au$  collinaires ayant l'atome  $Pn$  ( $As/Sb$ ) en commun séparés par un angle aigu  $\theta$  (Figure I.3). Les distances interatomiques qui caractérisent ces chaînes et l'angle entre  $Au-Pn-Au$  dans les deux composés sont énumérés dans le **tableau I.2**

Tableau I. 2: Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) et l'angle  $\theta$  ( $^\circ$ ) pour les composés  $Na_2AuPn$  ( $Pn=As, Sb$ )[9].

|            | Longueur de la liaison ( $\text{\AA}$ ) |         | $Au-Pn-Au$ |
|------------|---|---------|------------|
|            | $Au-Pn$                                 | $Au-Au$ |            |
| $Na_2AuAs$ | 2.501                                   | 2.880   | 70.3137    |
| $Na_2AuSb$ | 2.649                                   | 2.921   | 66.8823    |

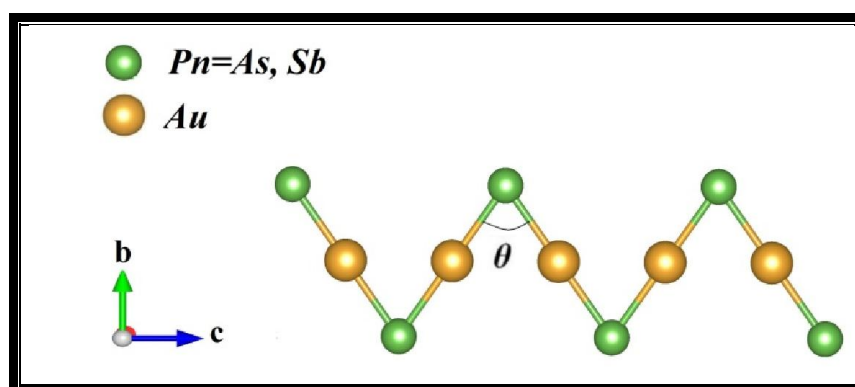
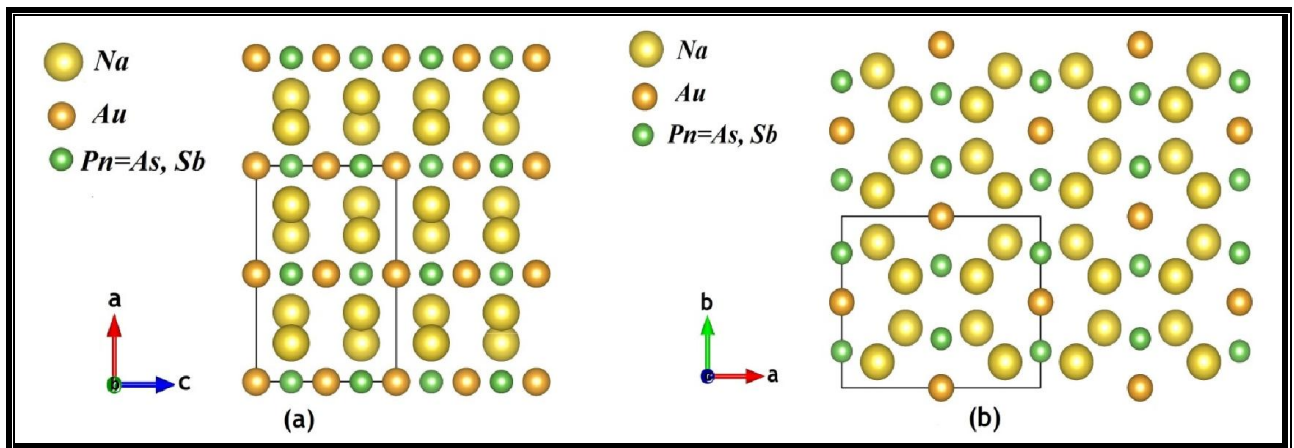


Figure I. 3: La chaîne zigzaguant  $Au-Pn$ .

La structure  $Na_2AuAs$  ( $Na_2AuSb$ ) peut être également décrite de manière simplifiée (**figure I.4**). Elle est construite des ions du sodium  $Na^+$  qui forment de grands canaux parallèles à l'axe  $c$ , ces canaux sont occupés par les chaînes en zigzag  $[AuPn]^{-2}$  (**figure I.4 (b)**). Les chaînes sont constituées d'un arrangement alterné d'atomes d'or et d'atomes pnictogènes ( $As$  ou  $Sb$ ), où les atomes de l'or forment des chaînes linéaires avec les anions d'arsenic  $As$  ou d'antimoine  $Sb$ . Les atomes de sodium 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  $[AuPn]^{-2}$  (**figure I.4 (a)**).



**Figure I. 4:** La structure Orthorhombique de  $Na_2AuAs$  et  $Na_2AuSb$  : (a) vue le long de l'axe  $b$  (b) vue le long de l'axe  $c$ .

À ce jour, les phases Zintl à l'état solide 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 : supraconducteurs, matériaux thermoélectriques, matériaux pour stockage de l'hydrogène, et matériaux magnétocaloriques améliorés [1]. Il est donc important d'étudier leurs propriétés physiques inexplorées pour en déduire de nouvelles applications potentielles.

## Références bibliographiques

---

- [1] F. Wang: « Rationalizing the structures of Zintl and polar intermetallic phases ». Thèse de Doctorat, [Iowa State University], [Ames, Iowa], 2011.
- [2] J.H. Westbrook, R.L. Fleischer, Intermetallic compounds : principles and practice. Vol. 3, Progress, Wiley, Chichester, 2002.
- [3] I. Nandhakumar, N.M. White, S. Beeby, C. Royal Society of, Thermoelectric materials and devices, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2017.
- [4] A.E.v. Arkel, Molecules and crystals in inorganic chemistry, Interscience Publishers, New York, 1956.
- [5] B. Eisenmann, G. Cordier, H. Schäfer, Zeitschrift für Naturforschung B, 1974, pp. 457.
- [6] B. Eisenmann, G. Savelsberg, H. Schäfer, Zeitschrift für Naturforschung B, 1976, pp. 1344.
- [7] G. Savelsberg, H. Schäfer, Zeitschrift für Naturforschung B, 1977, pp. 745.
- [8] H.-U. Schuster, C. Mues, W. Jung, Zeitschrift für Naturforschung B, 1979, pp. 354.
- [9] C. Mues, H.-U. Schuster, Zeitschrift für Naturforschung B, 1980, pp. 1055.
- [10] K. Sung-Jin, M. Gordon J., C. John D., Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 636 (2010) 67-73.

---

# CHAPITRE II

## *Le Cadre théorique*

---

# Chapitre II

## Le Cadre théorique

### Introduction

Depuis l'avènement de la mécanique quantique, la description d'un système de particules en interactions (problème à N corps) a fait l'objet d'incessantes recherches, qui sont d'une importance extrême lorsque l'on veut décrire la structure électronique d'un solide. Le traitement de ce problème basé principalement sur la résolution de l'équation de Schrödinger. La résolution de cette équation reste très difficile, ce qui conduit à présenter de diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue.

Dans ce chapitre, nous allons exposer quelques outils théoriques qui nous ont permis de décrire le problème d'un système à plusieurs corps avec une brève présentation des différentes approximations pour la résolution de l'équation de Schrödinger, nous commençons par l'approximation de Born-Oppenheimer, la théorie de Hartree et Hartree-Fock, par la suite nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ceci constitue le sujet de ce chapitre, où l'on va exposer les différentes méthodes appliquées dans le cadre de la DFT pour traiter un milieu solide. Ensuite nous allons introduire les approches du pseudo-potentiel (PP) et des ondes planes (PW). Nous terminerons ce chapitre par un développement sur les propriétés élastiques du solide cristallin.

### II.1 L'équation de Schrödinger

Pour un corps solide constitué de  $n$  électrons et  $N$  noyaux atomiques. L'équation qui décrit ce système quantique dans son état fondamental est l'équation de Schrödinger indépendante du temps, s'écrit comme suit [1] :

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

Dans laquelle

- $H$  représente l'opérateur hamiltonien total du système ;
- $\Psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\})$  représente la fonction d'onde du système qui dépend de toutes les coordonnées électroniques et nucléaires, indépendante du temps ;
- $E$  est la valeur propre de l'hamiltonien, qui représente l'énergie totale du système ;
- $\{\vec{R}_I\} = \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N$  représente l'ensemble des coordonnées des noyaux, et  $\{\vec{r}_i\} = \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n$  représente l'ensemble des coordonnées des électrons

L'Hamiltonien total peut être écrit sous la forme :

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

Les deux premiers termes désignent respectivement les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et celle de noyaux et les trois termes suivants sont respectivement les opérateurs d'énergie d'interaction électrons-noyaux, l'énergie potentielle des électrons (interaction coulombienne répulsive électron-électron) et l'énergie potentielle des noyaux (interaction coulombienne répulsive noyau-noyau).

Les termes qui apparaissent dans l'hamiltonien prennent la forme explicite suivante :

$$T_e = -\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \quad (\text{II.3})$$

$$T_N = -\sum_I^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \quad (\text{II.4})$$

$$U_{Ne} = -\sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (\text{II.5})$$

$$U_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.6})$$

$$U_{NN} = \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (\text{II.7})$$

Où  $m$  et  $M$  sont les masses des électrons et noyaux respectivement,  $Z_I$  et  $Z_J$  sont les charges des noyaux  $I$  et  $J$ . Afin de simplifier l'écriture des équations, on utilisera les unités atomiques (u.a.), c'est-à-dire  $\hbar = e = m_e = 1$  ( $m_e$  étant la masse de l'électron et  $e$  la charge élémentaire), ce qui donne des énergies en Hartree et des longueurs en Bohr.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[ -\sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_I^N \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = E\Psi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \quad (\text{II.8})$$

Toutes les propriétés observables du système électrons-noyaux sont contenues dans cette équation (II.8). Il suffit donc de la résoudre pour avoir accès aux états du système et à ses propriétés physiques. Cependant, il n'est pas possible de résoudre rigoureusement une telle équation, puisqu'il s'agit d'une fonction d'onde corrélée entre toutes les particules, la complexité de cette équation croît exponentiellement avec le nombre de particules. Des approximations donc ont dû être introduites afin de pouvoir résoudre cette équation de façon approchée. On commence par la première approximation, celle de Born-Oppenheimer.

## II.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

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

$$H_e = T_e + U_{Ne} + U_{ee} \quad (II.9)$$

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

$$\Psi \left( \left\{ \vec{R}_I \right\}, \left\{ \vec{r}_i \right\} \right) = \Psi_e \left( \left\{ \vec{R}_I \right\}, \left\{ \vec{r}_i \right\} \right) \times \varphi_N \left( \left\{ \vec{R}_I \right\} \right) \quad (II.10)$$

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

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (II.11)$$

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

## II.3 L'approximation de Hartree et Hartree-Fock

La complexité de résoudre l'équation (II.11) est due aux interactions électron-électron, donc nous oblige à passer par d'autres approches pour résoudre ce problème. En 1928, Hartree [3] fut le premier à proposer une approximation qui consiste à supposer que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux. Alors la fonction d'onde du système électronique  $\Psi_e$  s'écrit comme un produit de fonction d'onde mono-électronique :

$$\Psi_e \left( \left\{ \vec{R}_I \right\}, \left\{ \vec{r}_i \right\} \right) = \prod_{i=1}^n \Psi_i \left( \vec{r}_i \right) \quad (II.12)$$

Les équations du système à résoudre seront données par :

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + U_{ext}(\vec{R}, \vec{r}) + U_H(\vec{r}) \right) \Psi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.13})$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique de l'électron et 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 suivi pour résoudre ces équations est dit auto cohérent ou SCF (Self Consistent Field).

La fonction d'onde représentée par l'équation (II.12) dans l'approximation de Hartree n'est pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli (parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons). En 1930, Fock [4] a proposé d'exprimer la fonction d'onde multiélectronique sous forme d'un déterminant de Slater [5] :

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_n) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_n(\vec{r}_1) & \Psi_n(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.14})$$

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$  est le facteur de normalisation du déterminant;  $n$  étant le nombre d'électrons. Chaque fonction d'onde  $\Psi_i(\vec{r}_i)$  est appelée spin orbital, parce qu'elle se compose de deux parties : une fonction d'orbitale spatiale et l'autre est une fonction de spin (up ou down).

En utilisant ce déterminant, nous obtenons les équations mono électroniques de Hartree-Fock :

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + U_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + \sum_{j=1}^n \int_{j \neq i} \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right) \Psi_i(\vec{r}) - \sum_{j=1}^n \int_{j \neq i} \frac{\Psi_j(\vec{r}) \Psi_j^*(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.15})$$

Les deux premiers termes représentent l'énergie cinétique de l'électron plus l'énergie d'attraction entre noyaux et électrons. Les deux autres termes sont respectivement : l'intégrale de Coulomb noté  $J_{ij}$  qui décrit l'interaction coulombienne classique entre électrons (le potentiel de Hartree) et l'intégrale d'échange noté  $K_{ij}$  un terme purement quantique qui résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde. L'approche de Hartree-Fock permet de respecter le principe de Pauli, introduit l'effet d'échange. Cependant, elle ne prend pas en considération l'effet de corrélation.

## II.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

Les lourdeurs des calculs et l'imprécision des résultats dans les approximations qui se sont développées jusqu'aux années 60, ont poussé les chercheurs vers de nouvelles méthodes. En 1964, Walter Kohn et Pierre Hohenberg ont proposé une nouvelle idée qui consiste à remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique. Historiquement, les premières idées de cette théorie furent introduites dans les travaux développés par Thomas [6] et Fermi [7] en 1927. Cette théorie fut appelée la DFT (density functional theory), son idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre-elles, sont des fonctionnelles de la seule densité électronique. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de  $3N$  variables (où  $N$  est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables, ce qui réduit considérablement les temps de calculs.

### II.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le formalisme de la DFT est basé sur deux théorèmes essentiels, démontrés par Hohenberg et Kohn [8]. Ces deux théorèmes sont donnés comme suit :

#### Théorème 1 :

Le premier théorème montre que: pour un système de particules en interaction dans un potentiel externe  $U_{ext}(r)$  (créé par les noyaux) à l'état fondamental, avec toutes ses propriétés observables, est entièrement déterminé par la donnée de sa densité électronique  $n(\vec{r})$  en tout point. Toutes les observables de ce système sont fonctionnelles uniques de la densité électronique.

L'énergie totale, en particulier, est donc une fonctionnelle de la densité, soit  $E = E[n(\vec{r})]$ , cette énergie peut alors s'écrire :

$$E[n(\vec{r})] = T_e[n(\vec{r})] + \underbrace{U_{ee}[n(\vec{r})]}_{F_{HK}[n(\vec{r})]} + \int U_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II.16})$$

Où  $F_{HK}[n(\vec{r})]$  est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn contient une composante d'énergie cinétique des électrons  $T_e[n(\vec{r})]$ , et une composante d'interaction électron-électron  $U_{ee}[n(\vec{r})]$ . Le terme  $\int U_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r}$  représente l'interaction noyaux-électrons.

#### Théorème 2 :

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 :

$$\left. \frac{\partial E [n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} \right|_{n_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{II.17})$$

Où  $n_0(\vec{r})$  est la densité électronique de l'état fondamental du système. Selon les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, la résolution de l'équation de Schrödinger consiste à rechercher la minimisation de l'énergie. Cependant, le problème qui se pose est comment réécrire une formulation analytique de la fonctionnelle  $F_{HK}[n(\vec{r})]$  pour un système à  $n$  électrons interagissant? En particulier une formulation exacte pour exprimer l'énergie cinétique comme une fonctionnelle de la densité électronique. Par conséquent, il est nécessaire de recourir à des approximations.

#### II.4.2 L'approche de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham [9] proposent de remplacer un système à plusieurs électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $U_{ext}$  par un système beaucoup plus simple d'électrons sans interactions (système d'électrons indépendants) soumis au potentiel effectif  $U_{eff}$ , où la densité électronique à l'état fondamental du système réel est égale à celui d'un autre système fictif de particules sans interactions. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. La fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[n] = T_0[n] + U_H[n] + U_{xc}[n] + U_{ext}[n] \quad (\text{II.18})$$

Où :  $T_0[n]$  est l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction,  $U_H[n]$  désigne l'énergie potentielle de Hartree,  $U_{xc}[n]$  est le potentiel d'échange-corrélation.

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

$$\underbrace{\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + U_{\text{eff}}(\vec{r}) \right]}_{H_{KS}} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.19})$$

Où le potentiel effectif est défini par:

$$U_{\text{eff}}(\vec{r}) = U_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + U_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{II.20})$$

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

$$n(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.21})$$

Ces équations différentes des équations de Hartree par le terme d'échange-corrélation est donnée par :

$$U_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} \quad (\text{II.22})$$

$E_{xc}[n(\vec{r})]$  Comprend la correction à l'énergie cinétique pour un gaz d'électrons en interaction et la correction à l'énergie de Hartree dans l'interaction électron-électron.

En principe, si l'expression exactes de  $E_{xc}[n(\vec{r})]$  était connue, la densité  $n(\vec{r})$  et l'énergie totale  $E$  serait exactes. Toute la difficulté donc réside désormais dans l'évaluation de l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}[n(\vec{r})]$  dont l'expression exacte n'est connue que pour un gaz uniforme d'électrons. Par conséquent, beaucoup de travaux ont suivi à ce jour ceux de Kohn et Sham afin de trouver une forme approchée de la fonctionnelle  $E_{xc}[n(\vec{r})]$ .

### II.4.3 La fonctionnelle d'échange et corrélation

Le problème est que nous ne pouvons pas définir le terme d'échange -corrélation de manière exact lors de la résolution des équations de Kohn-Sham, on doit donc faire des approches pour traiter ce problème.

#### II.4.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

Dans cette approximation LDA (Local Density Approximation) [10], la densité électronique est supposée localement constante et homogène; par suite 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 :

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.23})$$

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

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \varepsilon_c[n(\vec{r})] + \varepsilon_x[n(\vec{r})] \quad (\text{II.24})$$

Il existe de nombreux travaux de paramétrisation de  $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ , par exemple ceux proposée par Barth et Hedin, ou encor de Perdew, Zunger. Les résultats les plus précis sont basés sur les simulations de Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [11]. 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.

#### **II.4.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)**

L'approximation du gradient généralisé (GGA) [12] parfois appelé méthode non locale, qui consiste à rendre la fonctionnelle  $E_{xc}n(\vec{r})$  dépendante non seulement de la densité électronique en chaque point, mais aussi de son gradient  $|\nabla n(\vec{r})|$ , dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système (le caractère non uniforme de la distribution électronique). L'énergie d'échange-corrélation donc s'écrit en fonction de la densité électronique et de son gradient, de la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA} [n(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc} [n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.25})$$

Plusieurs expressions ont été proposées pour décrire la fonctionnelle GGA, suivant le choix de  $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})]$ . Parmi elles, la fonctionnelle de Perdew-Wang (PW91) et de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Dans cette étude, nous avons utilisé la forme proposée par Perdew-Burke-Enzerhof pour les solides (PBESol). Les méthodes GGA permettent une amélioration par rapport à l'approche locale. Cependant, ces méthodes ne produisent pas toujours de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traité.

#### **II.4.3.3 Les fonctionnelles hybrides**

L'emploi des approximations « classiques » de la DFT (LDA et GGA), permet d'obtenir une description précise de la plupart des propriétés des solides. Cependant, le traitement de ces deux approximations génère quelques erreurs significatives comme l'erreur de self-interaction ; la mauvaise représentation des phénomènes de corrélation non-locale. Ces deux approches conduisent à une délocalisation électronique trop importante, et donc aux mauvais résultats des propriétés de certains matériaux comme les oxydes des métaux de transitions.

Pour pallier ces erreurs, une nouvelle alternative de fonctionnelles a été introduite en 1993 par Becke. Dans ces modèles, La caractéristique de fonctionnelle d'échange-corrélation est d'avoir une partie d'échange issu du modèle de Hartree-Fock alors que la partie de corrélation est issue du formalisme de la DFT (LDA ou GGA). Ceci est l'idée de départ des fonctionnelles 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. Leur inconvénient majeur est que l'emploi de ces méthodes hybrides augmente fortement le coût des calculs.

## II.5 Implémentations pratiques de la DFT

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

### II.5.1 Les systèmes périodiques et théorème de Bloch

Pour une structure cristalline la périodicité entraîne des simplifications importantes. En effet, la propriété d'invariance du système par symétrie de translation a été décrite dans le théorème de Bloch [13], qu'énonce que la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel périodique, peut être exprimée comme un produit d'une onde plane et d'une fonction  $u_j^k(\vec{r})$  de même périodicité du réseau, c'est-à-dire on peut écrire:

$$\varphi_j^k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_j^k(\vec{r}) \quad (\text{II.26})$$

Avec

$$u_j^k(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \tilde{u}(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (\text{II.27})$$

Ces fonctions d'onde sont appelées les fonctions d'ondes de Bloch, les vecteurs  $\vec{k}$  et  $\vec{G}$  sont définis dans l'espace réciproque au sein de la première zone de Brillouin (noté ZB). Le théorème de Bloch permet de simplifier le problème consistant à résoudre un nombre infini d'équations mono-électroniques en celui de la résolution d'un nombre fini d'équations mais pour un nombre infini de points  $k$  dans un volume fini (zone de Brillouin). Ce théorème donc permet de limiter l'étude des fonctions d'onde à la cellule unité du cristal c'est-à-dire à une partie finie du réseau réciproque.

### II.5.2 Echantillonnage de la zone de Brillouin

Dans la DFT, le calcul de la densité électronique conditionne toutes les propriétés de l'état fondamental du système (telles que l'énergie totale). La densité électronique dans la base d'ondes planes se calcule en intégrant sur toute la zone de Brillouin en sommant sur toutes les bandes  $j$  occupées. Ceci nécessite l'utilisation d'un maillage très dense pour décrire correctement les électrons du système.

Le calcul de la densité donc exige l'utilisation d'un moyen particulièrement efficace pour minimiser le coût numérique et consisté à utiliser une grille uniforme de points  $k$  judicieusement choisis dans la zone de Brillouin irréductible (IZB). En fait, plusieurs méthodes ont été

proposées pour le choix de la grille des points  $k$ , mais la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [14] qui sera adoptée dans cette étude. Pratiquement, la densité du maillage doit être optimisée à l'aide des tests de convergence sur l'énergie totale du système et, de ce fait, la précision des calculs peut être contrôlé en augmentant le nombre de points  $k$  jusqu'à l'obtention de la convergence sur l'énergie totale. Dans cette technique, la taille de la grille et la vitesse de convergence dépendent des propriétés physiques modélisées ainsi que du système étudié.

### II.5.3 La base d'ondes planes : l'énergie de coupure

Afin d'élaborer un calcul réel, il est nécessaire de choisir une base de fonctions pour exprimer les fonctions d'onde. Par conséquent, il est préférable d'utiliser la base d'ondes planes. La décomposition en ondes planes des fonctions d'ondes  $\varphi_j^k(\vec{r})$  consiste à exprimer ces fonctions d'onde à l'aide de séries de Fourier :

$$\varphi_j^k(\vec{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{G}} C_j^k e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{II.28})$$

Théoriquement, pour décrire une fonction d'onde mono-électronique, il faudrait logiquement un nombre infini d'ondes planes. Néanmoins, en pratique, ce nombre est limité par une énergie de coupure (ou *cut-off energy*) notée  $E_{cut}$ , qui représente un critère d'arrêt correspondant à une minimisation de l'erreur commise au niveau de l'énergie cinétique (les ondes planes étant des fonctions propres de l'opérateur énergie cinétique) :

$$\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{cut} \quad (\text{II.29})$$

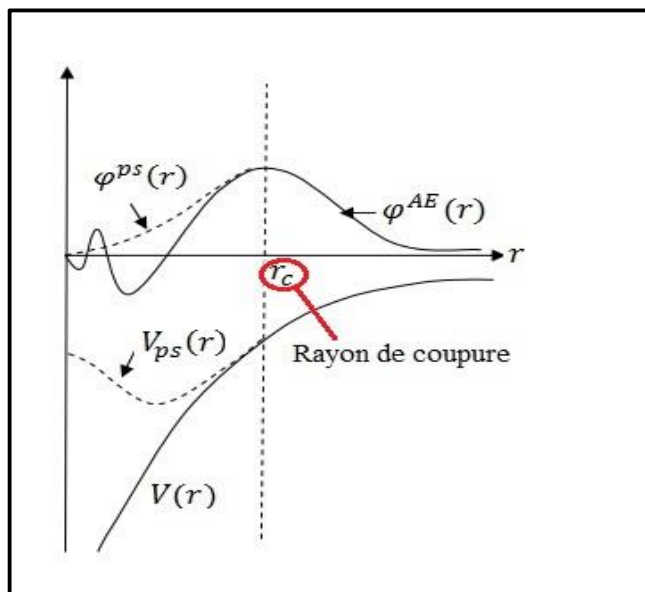
La troncature de la base apportera des erreurs sur le calcul de l'énergie totale. Ces erreurs peuvent être manipulées en augmentant l'énergie de coupure, donc la base est étendue (augmentation du nombre d'ondes planes) et d'améliorer ainsi la précision des calculs, mais en conséquence le temps de calcul augmente fortement. Alors, on doit déterminer un compromis entre l'énergie de coupure et temps de calcul, pour laquelle l'énergie totale converge avec la précision requise, de sorte qu'il est nécessaire d'effectuer des études de convergence avant d'interpréter les résultats. La valeur de l'énergie de coupure  $E_{cut}$  dépend du système étudié et en particulier du choix du pseudo-potentiel utilisé.

### II.5.4 La méthode des pseudo-potentiels

La méthode des pseudopotentiels repose sur l'hypothèse que seuls les électrons de valence (les électrons les plus externes) contribuent de façon significative aux propriétés physiques et chimiques d'un système électroniques donné, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques alors que les électrons de cœur (les électrons les plus internes) ne sont pas fortement sensibles à l'environnement chimique. Les cœurs ioniques (noyau et électrons

de cœur) sont ainsi considérés comme étant “gelés” dans leurs configurations atomiques; c’est l’approximation du cœur gelé [15]. Donc cette méthode consiste à ne traiter explicitement que les électrons de valence, qui se déplacent alors dans un potentiel effectif, produit par ces cœurs ioniques inertes, appelé **pseudopotentiel**.

Les fonctions d’onde des électrons de valence oscillent rapidement dans la région proche du noyau. Elles restent donc difficiles à décrire à partir d’une base d’ondes planes élevées. On remplace alors la partie de la fonction d’onde proche du cœur ionique par des fonctions d’onde fictives, ou pseudofonctions d’onde, qui donnent lieu aux mêmes fonctions d’onde de valence au delà d’un certain rayon de coupure  $r_c$ . Ces pseudofonctions d’onde sont alors plus “douces” que les vraies fonctions d’onde. On dit également que le potentiel très “dur” du cœur ionique est remplacé par un pseudopotentiel plus “doux”, pour  $|r| > r_c$ ,  $V_{ps}(r) = V(r)$  et  $\varphi^{ps}(r) = \varphi^{AE}(r)$  (Figure II.1).



**Figure II.1:** Représentation schématique du potentiel tous électrons et pseudo-potentiel et leurs fonctions d’ondes correspondantes.

L’utilisation de l’approche des pseudopotentiels permet de réduire le nombre d’électrons à prendre en compte dans les calculs (puisque’elle ne traite explicitement que les électrons de valence), donc le nombre d’ondes planes nécessaire à la description des fonctions d’ondes s’en trouve fortement réduit. Ceci conduit à réduire le volume de calcul; alors un gain de temps d’exécution. Les méthodes de construction des pseudopotentiels sont divisées en catégories selon la base utilisée pour développer les pseudo-fonctions, on cite comme exemple : les pseudopotentiels à norme conservée. Dans cette étude on a utilisé que des pseudo-potentiel de Vanderbilt également appelés pseudopotentiels “ultrasoft”, US-PP). Ces pseudopotentiels sont caractérisés par des pseudofonctions d’onde arbitrairement douce dans les régions du cœur.

## II.6 Code de calcul : CASTEP

Tous les résultats rapportés dans ce manuscrit ont été obtenus grâce au code CASTEP (CAMbridge Serial Total Energy Package) [16], et sont basés sur les considérations théoriques présentées au cours de ce chapitre. Ce code a 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) et commercialisés par Dassault systèmes Biovia, avec une interface graphique qui fonctionne sous Windows et Linux. CASTEP est développé par le groupe de la théorie de la matière condensée à l'Université de Cambridge, Royaume-Uni, c'est un programme qui emploie la DFT pour simuler les propriétés des solides, et peut prédire les propriétés, y compris les constantes élastiques, les propriétés structurales et les propriétés électronique (les structures de bande d'énergie, les densités d'états électroniques, les densités de charge) et les propriétés optiques ainsi que les propriétés thermodynamiques. Ce code sert à simuler l'énergie totale d'un système par intégration de façon judicieuse des points  $k$  dans la première zone de Brillouin (CASTEP utilise la méthode de Monkhorst-Pack [14] pour l'échantillonnage de la ZB) avec une base d'ondes planes pour l'expansion des fonctions d'ondes.

## II.7 Propriétés élastiques du solide

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

### II.7.1 Élasticité des solides isotropes

Un milieu est dit élastique s'il ne subit que des déformations réversibles, en supprimant les forces responsables de ces déformations, le milieu retrouve sa forme initiale. Dans le domaine d'élasticité, la déformation est linéairement proportionnelle à la contrainte appliquée suivant la loi de Hooke, cette loi valable dans la limite des faibles déformations pour les matériaux isotropes (un matériau isotrope 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 :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{II.30})$$

Où  $i, j, k, l = 1, 2, 3$  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 :

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (\text{II.31})$$

En raison de la symétrie du tenseur de contrainte ( $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ ) et le tenseur de déformation ( $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ ), le nombre de composantes indépendantes de  $C_{ijkl}$  se réduit à 36 (matrice de  $6 \times 6$ ). 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 :

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

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

**Tableau II. 1:** Le nombre des constantes élastiques  $C_{ij}$  pour chaque système cristallin.

| Systèmes cristallins | Nombre de $C_{ij}$ |
|----------------------|--------------------|
| Triclinique          | 21                 |
| Monoclinique         | 13                 |
| Orthorhombique       | 9                  |
| Tétragonal           | 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 constantes élastiques s'écrit dans ce cas :

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

### II.7.2 Conditions de stabilité mécanique

Une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques soit positivement définie (c.-à-d. les déterminants des matrices d'ordres successifs 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 [17] :

$$\begin{cases} C_{11} > 0; C_{11}C_{22} > C_{12}^2 \\ C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 > 0 \\ C_{44} > 0; C_{55} > 0; C_{66} > 0 \end{cases} \quad (\text{II.34})$$

### II.7.3 Les grandeurs élastiques des solides

Le comportement élastique d'un système isotrope se décrit entièrement par le module de compressibilité  $B$  et le module de cisaillement  $G$  (shear modulus). A partir de ces modules on peut définir le module de Young  $E$  et le coefficient de poisson  $\nu$  (**Tableau II.2**).

Ces modules d'élasticité sont calculés dans l'approximation de Voigt-Reuss-Hill, Les modules de Voigt correspondent à faire une moyenne sur la relation de Hooke  $C_{ij}$  sur toutes les orientations possibles des grains, elles reposent sur l'hypothèse que la déformation est uniforme dans chaque grain. Quant à les modules de Reuss sont correspondent à faire une moyenne sur la relation inverse  $S_{ij}$ , elle repose sur l'hypothèse que la contrainte est uniforme dans chaque grain. L'approche de Hill qui est compris entre les deux modules (la moyenne des deux). Pour un système orthorhombique, ces modules donc sont définie par :

**Tableau II. 2:** La signification physique de chaque module d'élasticité et son équation en fonction des  $C_{ij}$  (méthodes de Voigt et Reuss).

| Modules d'élasticité             | Signification physique  | Equation  |
|----------------------------------|---|---|
| <b>Module de compressibilité</b> | Résistance au changement de volume sous pression  | $B_V = \frac{1}{9} [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})]$                    |
|                                  | Hydrostatique   | $B_R = [S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})]^{-1}$                           |
| <b>Module de cisaillement</b>    | Résistance au mouvement de  | $15G_V = (C_{11} + C_{22} + C_{33}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})$ |
|                                  | glissement des plans à l'intérieur du solide  | $15G_R = 4(S_{11} + S_{22} + S_{33} - S_{12} - S_{13} - S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})$  |
| <b>Module de Young</b>           | Résistance à la déformation uni-axiale  | $E = \frac{9BG}{3B + G}$  |
| <b>Coefficient de Poisson</b>    | Caractérise la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué. | $\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}$   |

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

## II.7.4 Anisotropie du comportement élastique

L'anisotropie élastique se traduit mécaniquement par une 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. 3:** La signification physique de chaque indice d'anisotropie et son équation correspondante.

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

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

Une autre manière utile et plus directe d'identifié l'anisotropie élastique consiste à représenter graphiquement un diagramme de surface tridimensionnel de la dépendance directionnelle des modules élastiques. Chaque point de cette surface est repéré par son vecteur position dont le module représente la valeur de la grandeur élastique mesurée dans la direction donnée par les cosinus directeur 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 [18]:

$$E = \left[ S_{11}l_1^4 + S_{22}l_2^4 + S_{33}l_3^4 + (2S_{13} + S_{55})l_1^2l_3^2 + (2S_{12} + S_{66})l_1^2l_2^2 + (2S_{23} + S_{44})l_2^2l_3^2 \right]^{-1} \quad (\text{II.35})$$

$$B = \left[ (S_{11} + S_{12} + S_{13})l_1^2 + (S_{12} + S_{22} + S_{23})l_2^2 + (S_{13} + S_{23} + S_{33})l_3^2 \right]^{-1} \quad (\text{II.36})$$

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

$$\begin{cases} l_1 = \cos(\varphi)\sin(\theta) \\ l_2 = \sin(\varphi)\sin(\theta) \\ l_3 = \cos(\theta) \end{cases} \quad (\text{II.37})$$

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

### II.7.5 Température de Debye et les vitesses d'ondes élastiques

Un des paramètres les plus importants qui détermine les propriétés thermodynamiques des matériaux est la température de Debye. Par définition, elle est la température à laquelle les vibrations des atomes dans le solide atteignent leur maximum de modes possibles. À basse température, 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 :

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{\rho N_A}{M} \right) \right]^{1/3} V_m \quad (\text{II.38})$$

Où  $h$  est la constante de Planck,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $n$  est le nombre d'atomes par molécule,  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $\rho$  est la densité du matériau et  $M$  est la masse moléculaire. La vitesse d'onde moyenne du son  $V_m$  est donnée par l'équation suivante :

$$V_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{II.39})$$

Dans laquelle  $V_l$  et  $V_t$  sont respectivement les vitesses d'ondes acoustiques longitudinales et transversales. Ces deux paramètres peuvent être estimés à partir des modules élastiques  $B$  et  $G$  par les équations suivantes :

$$V_t = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{II.40})$$

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

## Références bibliographiques

---

- [1] E. Schrödinger. (erste Mitteilung). Ann. Physik .79, 361 (1926).
- [2] M. Born and J.R. Oppenheimer. Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [3] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930).
- [5] J. C. Slater. Phys Rev. 34, 1293 (1929).
- [6] L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Sos. 23, 542 (1927).
- [7] E.Z. Fermi, Phys. 48,73 (1928).
- [8] P. C. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B. 136. 864 (1964)
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (4A), A1133 (1965).
- [10] L. S. Sham and W. Kohn, Phys. Rev. 145, 561 (1966).
- [11] D. M. Ceperley and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett.45 (7), 566 (1980).
- [12] D. C. Langreth, M. J. Mehl, Phys. Rev. B 28, 1809 (1983).
- [13] P. Kiréev. La physique des semiconducteurs. 2<sup>e</sup> édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [14] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev.B 13, 5188 (1976).
- [15] D. Khadidja : « Propriétés électroniques et élastiques des semi-conducteurs anorganiques». Thèse de Doctorat, Université de Sétif, 2012.
- [16] M. D. Segall, P. J. D Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark and M. C. Payne, J. Phys. Cond. Matter. 14, 2717(2002).
- [17] F. Mouhat, F.-X. Coudert, Physical Review B. 90, 224104 (2014).
- [18] J. F. Nye, Physical propertie of cristal, Oxford University Press, Oxford, (1985).

---

# CHAPITRE III

## *Résultats et discussion*

---

# Chapitre III

## Résultats et discussion

### Introduction

Dans ce chapitre les résultats des calculs théoriques accomplis pour les propriétés structurales, électroniques et élastiques des intermétalliques polaires  $Na_2AuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ) de structure orthorhombique, seront présentés et discutés. Les calculs ont été effectués en utilisant le code CASTEP [1] basé sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode des ondes planes (PW) avec l'approche des pseudo-potentiels (PP) ultradoux [2]. Les états  $2s^2 2p^6 3s^1$  pour  $Na$  ;  $5d^{10}6s^1$  pour  $Au$  ;  $4s^2 4p^3$  pour  $As$  ;  $5s^2 5p^3$  pour  $Sb$ , ont été considérées comme configurations de valence. Pour modéliser les effets d'échange et corrélation électroniques, nous travaillerons principalement dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA) tel qu'elle a été paramétrée par Perdew-Burk-Ernzerhof pour les solides (PBESol) [3].

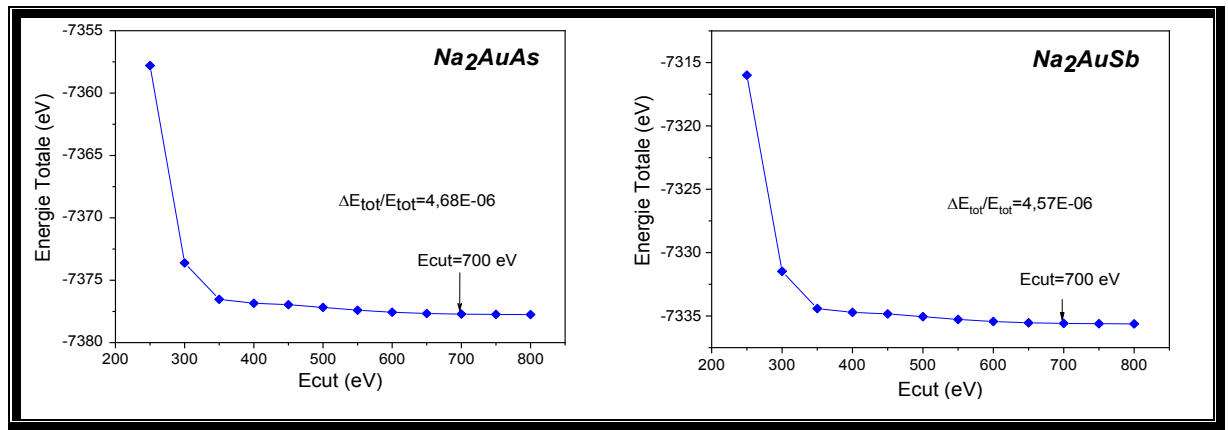
### III.1. Étude de la convergence

Tout d'abord, il est nécessaire d'optimiser les paramètres de calcul avant de passer au calcul des différentes propriétés. Dans le cas de la méthode des pseudo-potentiels et des ondes planes, il s'agit d'optimiser la taille de la base des ondes planes sur laquelle sont développées les orbitales de Kohn et Sham -les orbitales qui déterminent la densité électronique du système en son état d'équilibre-, et d'optimiser le nombre des points  $k$  ( $Nkpt$ ) utilisés pour l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin -où on résout les équations de Kohn-Sham-.

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

Les orbitales de Kohn-Sham sont décomposées sur une base d'onde plane. Toutefois, cette décomposition n'est exacte qu'à condition que cette base soit infinie, ceci est pratiquement impossible. Par conséquent, ces bases sont souvent tronquées par la valeur de l'énergie cinétique de l'onde plane dont la fréquence est la plus élevée. Cette énergie est appelée énergie de coupure  $E_{cut}$ , qui est responsable de la taille de la base sur laquelle on fait la projection de la fonction d'onde. On peut considérer que la taille de base est suffisante lorsque l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure atteint un plateau, alors on dit que l'énergie totale est convergée.

Pour les composés polaires  $Na_2AuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ), l'énergie totale convergée est obtenue pour une énergie de coupure  $E_{cut} = 700eV$ . Les résultats de l'étude de convergence de l'énergie totale en fonction de  $E_{cut}$  pour ces composés sont représentés dans la **figure III.1**



**Figure III. 1:** L'étude de convergence de l'énergie totale en fonction de  $E_{cut}$  pour les composés  $Na_2AuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ).

Le critère le plus important dans cette étude de convergence est la variation relative de l'énergie totale en fonction de  $E_{cut}$ , le **Tableau III.1** montre l'évolution de  $E_{tot}$  en fonction de  $E_{cut}$  pour  $Na_2AuAs$ .

**Tableau III. 1:** Convergence de l'énergie totale en fonction de  $E_{cut}$  pour  $Na_2AuAs$  avec la variation relative de l'énergie.

| $E_{cut}(eV)$ | $Energie\ Totale\ (eV)$ | $\Delta E_{tot}/E_{tot}$ |
|---------------|-------------------------|--------------------------|
| 250           | -7357,79159             | 2,70502E-03              |
| 300           | -7373,61198             | 5,60684E-04              |
| 350           | -7376,53131             | 1,64990E-04              |
| 400           | -7376,84601             | 1,22335E-04              |
| 450           | -7376,96036             | 1,06836E-04              |
| 500           | -7377,17861             | 7,72539E-05              |
| 550           | -7377,40086             | 4,71295E-05              |
| 600           | -7377,56541             | 2,48260E-05              |
| 650           | -7377,66529             | 1,12879E-05              |
| <b>700</b>    | <b>-7377,714</b>        | <b>4,68571E-06</b>       |
| 750           | -7377,73638             | 1,65226E-06              |
| 800           | -7377,74857             | 0                        |

On analysant les résultats obtenus, on voit bien que la variation relative de l'énergie totale est de l'ordre de  $10^{-6}$  pour le paramètre de calcul  $E_{cut} = 700\ eV$ .

### 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 discret de vecteurs  $k$  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

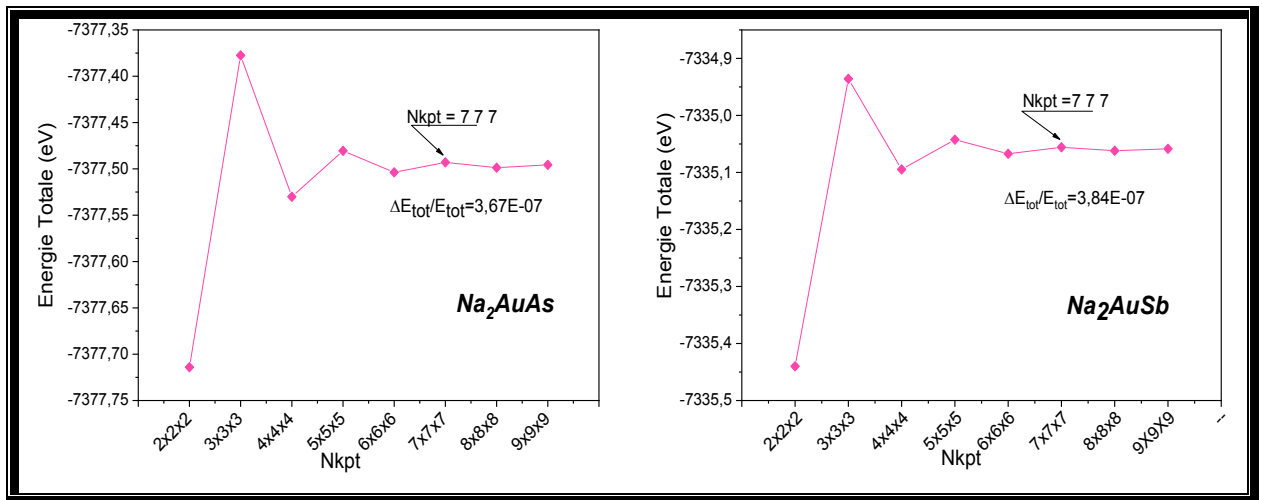
méthode standard de Monkhorst et Pack [4]. Après la détermination de l'énergie de coupure, on fixe ce dernier à sa valeur optimale et on fait varier le nombre de points  $k$ . Pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale. On dit que l'énergie totale est convergée par rapport au nombre de points  $k$  lorsque l'énergie totale en atteint un plateau.

Pour les composés polaires  $Na_2AuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ), l'énergie totale convergée est obtenue pour une grille d'échantillonnage de  $7 \times 7 \times 7$  de la zone irréductible de Brillouin, cela donne une variation relative de l'énergie totale de l'ordre de  $10^{-7}$ . La **figure III.2** représente les résultats de cette étude, et le **tableau III.2** donne un aperçu sur l'évolution de  $E_{tot}$  en fonction des  $N_{kpt}$  pour  $Na_2AuAs$ .

**Tableau III. 2:** Convergence de l'énergie totale en fonction de  $N_{kpt}$  pour  $Na_2AuAs$  avec la variation relative de l'énergie.

| Nombre de points $k$ | Energie Totale (eV) | $\Delta E_{tot}/E_{tot}$ |
|----------------------|---------------------|--------------------------|
| 2x2x2                | -7377,71399         | -2,95940E-05             |
| 3x3x3                | -7377,37746         | 1,60217E-05              |
| 4x4x4                | -7377,53006         | -4,66283E-06             |
| 5x5x5                | -7377,48048         | 2,05761E-06              |
| 6x6x6                | -7377,50371         | -1,09115E-06             |
| <b>7x7x7</b>         | <b>-7377,49295</b>  | <b>3,67333E-07</b>       |
| 8x8x8                | -7377,49871         | -4,13419E-07             |
| 9x9x9                | -7377,49566         | 0                        |

Les tests de convergence pour les deux composés étudiés, nous permettent de choisir comme paramètres de calcul les valeurs :  $E_{cut} = 700eV$  et une grille de  $7 \times 7 \times 7$ . Le choix de ces paramètres permet d'optimiser la précision en fonction des ressources informatique disponibles.



**Figure III. 2:** L'étude de convergence de l'énergie totale en fonction de  $N_{kpt}$  pour les composés  $Na_2AuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ).

### III.2. Propriétés structurales

Pour déterminer les différentes propriétés de l'état fondamental, il est important tout d'abord de procéder à l'optimisation de la géométrie d'équilibre du système étudié. Cette étape nous permet d'obtenir une structure relaxée et plus stable (donc état d'équilibre pour le système) qui correspond à une énergie totale minimale. Cela consiste à annuler les forces d'Hellmann-Feynman [5,6] qui s'exercent sur les atomes du solide.

Dans cette étude, la structure des composés polaires  $Na_2AuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ) 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 utilisant les critères suivants, nous avons déterminé avec succès la structure optimale pour ces composés :

- Tolérance en énergie :  $1.0 \times 10^{-6}$  eV/atome.
- Forces maximales : 0,005 eV/Å.
- Stress maximal : 0,01 GPa.
- Déplacement maximal :  $5.0 \times 10^{-4}$  Å.

Les résultats obtenus (paramètres structuraux, positions atomiques, volumes et densité) des deux matériaux, sont présentés dans les **Tableaux III.3** et **III.4** avec les données expérimentales disponibles [8] à titre de comparaison.

**Tableau III. 3:** Les paramètres structuraux expérimental(Exp) et calculer(Cal): Les paramètres de maille ( $a$ ,  $b$  et  $c$ ) volume ( $V$ ) et la densité ( $\rho$ ) pour les composés  $Na_2AuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ).

| Système                           | $Na_2AuAs$        |         | $Na_2AuSb$        |         |
|-----------------------------------|-------------------|---------|-------------------|---------|
|                                   | $Cmcm$ (No.63), 4 |         | $Cmcm$ (No.63), 4 |         |
| Groupe d'espace, Z                |                   |         |                   |         |
| Symétrie                          | Orthorhombique    |         | Orthorhombique    |         |
| Paramètres de maille (Å)          | Cal.              | Exp.[8] | Cal.              | Exp.[8] |
| <b>a</b>                          | 8.850             | 8.871   | 9,305             | 9.279   |
| <b>b</b>                          | 7.049             | 7.129   | 7,473             | 7.562   |
| <b>c</b>                          | 5.763             | 5.760   | 5,842             | 5.841   |
| <b>a/c</b>                        | 1.536             | 1.540   | 1.592             | 1.588   |
| <b>b/c</b>                        | 1.223             | 1.237   | 1.279             | 1.294   |
| <b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>     | 359.52            | 364.27  | 406.22            | 409.85  |
| <b>Densité (g/cm<sup>3</sup>)</b> | 5.872             | 5,796   | 5,963             | 5,910   |

**Tableau III. 4:** Les coordonnées atomiques ( $x,y,z$ ) expérimental(*Exp*) et calculer(*Cal*) pour les composés  $Na_2AuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ), et position de Wyckoff ( $P.W$ ).

|            | Atome | P.W. | X       |         | Y       |         | Z    |         |
|------------|-------|------|---------|---------|---------|---------|------|---------|
|            |       |      | Cal.    | Exp.[8] | Cal.    | Exp.[8] | Cal. | Exp.[8] |
| $Na_2AuAs$ | Na    | 8g   | 0.31963 | 0.3208  | 0.15646 | 0.1508  | 0.25 | 0.25    |
|            | Au    | 4a   | 0       | 0       | 0       | 0       | 0    | 0       |
|            | As    | 4c   | 0       | 0       | 0.29327 | 0.2868  | 0.25 | 0.25    |
| $Na_2AuSb$ | Na    | 8g   | 0.32052 | 0.3225  | 0.16975 | 0.1611  | 0.25 | 0.25    |
|            | Au    | 4a   | 0       | 0       | 0       | 0       | 0    | 0       |
|            | Sb    | 4c   | 0       | 0       | 0.30336 | 0.2924  | 0.25 | 0.25    |

Les résultats obtenus avec l'approximation GGA- PBESol sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales disponibles pour les deux composés. Les écarts relatifs des valeurs obtenues pour les paramètres de maille par rapport aux résultats expérimentaux sont pour  $Na_2AuAs$  ( $Na_2AuSb$ ) de l'ordre de 0.23% (0.28%) pour a ; 1.12% (1.18%) pour b ; 0.05% (0.01%) pour c. Les volumes et les densités optimisées sont par conséquent en parfait accord avec l'expérience. En effet, la déviation maximale n'est que de 1.30% pour les volumes et de 1.31% pour les densités. Ces résultats témoignent de la validité de l'approche adoptée dans cette étude, et donne loyauté aux prédictions effectuées concernant les propriétés électroniques et élastiques de ces composés.

La structure des intermétalliques polaires  $Na_2AuPn$  ( $Pn=As,Sb$ ) et particulièrement caractérisé par des chaînes en zigzag le long de l'axe  $c$ -. La chaîne se compose d'une double liaisons linéaires  $Au-Pn-Au$  ayant l'atome  $Pn$  en commun, et séparées les unes des autres par un angle aigu  $\theta$ . La longueur des deux liaisons  $Au-Au$  et  $Au-Pn$  qui caractérise ces chaînes, les distances interatomiques obtenus dans cette étude avec les données expérimentales disponibles [8] et l'angle entre  $Au-Pn-Au$  sont donnés dans le **tableau III.5**. Comme on peut le constater sur ce tableau, l'approche adoptée reproduit fidèlement les résultats expérimentaux.

**Tableau III. 5:** Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) et l'angle  $\theta$  ( $^\circ$ ) pour les composés  $Na_2AuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ).

|            | Liaison | Distance |         | Angle $Au-Pn-Au$ |         |
|------------|---------|----------|---------|------------------|---------|
|            |         | Cal.     | Exp.[8] | Cal.             | Exp.[8] |
| $Na_2AuAs$ | $Au-As$ | 2.51975  | 2.50080 | 69.7480          | 70.3137 |
|            | $Au-Au$ | 2.88145  | 2.88000 |                  |         |
|            | $As-Na$ | 3.31310  | 3.31955 |                  |         |
|            | $Au-Na$ | 3.36072  | 3.36571 |                  |         |
| $Na_2AuSb$ | $Au-Sb$ | 2.69676  | 2.64980 | 65.5819          | 66.8823 |
|            | $Au-Au$ | 2.92100  | 2.92050 |                  |         |
|            | $Sb-Na$ | 3.37069  | 3.37130 |                  |         |
|            | $Au-Na$ | 3.55481  | 3.54561 |                  |         |

La maille conventionnelle de la structure orthorhombique des composés  $Na_2AuPn$  ( $Pn=As,Sb$ ) et la chaîne en zigzag le long de l'axe  $c$ -, sont mentionnées dans les **Figures I.2** et **I.3** dans le Chapitre I.

### III.3. Propriétés Élastiques

Les propriétés élastiques sont fortement corrélées au type de liaisons entre les atomes car leur mesure apporte des informations concernant les forces liant les atomes ou les ions constituant un solide. L'analyse du comportement élastique d'un matériau se ramène à la détermination des constantes élastiques correspondantes. L'anisotropie des liaisons interatomiques, la stabilité structurelle, les propriétés mécaniques, vibrationnels et thermodynamiques sont définies par la simple connaissance des constantes élastiques  $C_{ij}$ , ces paramètres peuvent être déterminés de façon efficace à partir des calculs ab- initio.

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:

- Tolérance en énergie :  $1.0 \times 10^{-6}$  eV/atome.
- Forces maximales : 0,002 eV/Å.
- Déplacement maximal :  $1.0 \times 10^{-4}$  Å.

Pour un système orthorhombique, trois types de déformations - la première avec  $\varepsilon_{11}$  et  $\varepsilon_{23}$  qui diffèrent de zéro, la seconde avec  $\varepsilon_{22}$  et  $\varepsilon_{31}$  qui diffèrent de zéro et la troisième avec  $\varepsilon_{33}$  et  $\varepsilon_{12}$  qui diffèrent de zéro- sont suffisantes pour déduire les composantes du stress liée aux 9 constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{55}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  et  $C_{23}$ ). Trois amplitudes positives et trois amplitudes négatives ont été appliquées pour chacune de ces déformations. Les constants élastiques sont ensuite déterminés par un ajustement linéaire de la courbe des contraintes calculées en fonction des déformations appliquées. Pour rester dans le domaine d'élasticité linéaire des composées étudiier, toute en minimisant l'erreur qui résulte en comparant le stress lié à des structures voisines, la distorsion maximale utilisée est de 0.4%.

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

Une description complète du comportement élastique d'un cristal de symétrie orthorhombique requis neuf constants élastiques indépendants  $C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}, C_{12}, C_{13}$  et  $C_{23}$ . Les trois premières constantes  $C_{11}$ ,  $C_{22}$  et  $C_{33}$  représentent la résistance à la compression unidirectionnelle respectivement suivant les directions principales [100], [010] et [001] (i.e.,

suivant les axes principales a, b et c). D'autre part les six constantes qui restent  $C_{44}$   $C_{55}$   $C_{66}$   $C_{12}$   $C_{13}$  et  $C_{23}$  définissent la résistance aux contraintes de cisaillement. Les valeurs calculées des constantes élastiques  $C_{ij}$  pour nos composés  $Na_2AuPn$  ( $Pn= As, Sb$ ) de structure orthorhombique, en utilisant la GGA- PBESol, sont illustrées dans le **tableau III.6**

**Tableau III. 6:** Les constantes élastiques  $C_{ij}$  calculées (en GPa) pour les composés polaires  $Na_2AuPn$  ( $Pn= As, Sb$ ).

|            | $C_{11}$ | $C_{22}$ | $C_{33}$ | $C_{44}$ | $C_{55}$ | $C_{66}$ | $C_{12}$ | $C_{13}$ | $C_{23}$ |
|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $Na_2AuAs$ | 64.88    | 65.43    | 60.88    | 33.29    | 9.14     | 14.67    | 10.20    | 4.24     | 30.26    |
| $Na_2AuSb$ | 54.60    | 64.81    | 59.17    | 24.73    | 10.64    | 11.24    | 10.11    | 6.80     | 31.05    |

Ces résultats montrent clairement que les valeurs calculées pour  $C_{11}$ ,  $C_{22}$  et  $C_{33}$  sont plus grandes que les valeurs calculées pour  $C_{44}$ ,  $C_{55}$  et  $C_{66}$ , signifiant ainsi, que les deux matériaux étudiés sont plus résistant à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement. Les valeurs élevées de  $C_{22}$  et  $C_{33}$  témoignent de la rigidité de la liaison  $Au-Pn$  le long de l'axe  $b$ - (direction [010]) et de la liaison  $Au-Au$  le long de l'axe  $c$ - (direction [001]).

### III.3.2. Stabilité mécanique

Une analyse minutieuse des valeurs obtenues pour les  $C_{ij}$  des composés polaires  $Na_2AuPn$  ( $Pn= As, Sb$ ) montre que les critères de stabilité mécanique des cristaux orthorhombiques sont tous acquis (voir les critères de Born dans le Chapitre II), et par conséquent ces composés sont considérés mécaniquement stables.

### III.3.3. Modules d'élasticité effectifs

Il est souvent difficile d'obtenir des monocristaux de haute qualité, il est donc très important pour la plupart des applications, d'avoir une idée sur la réponse élastique d'une substance polycristalline isotrope à une contrainte externe. Plusieurs grandeurs (grandeurs élastiques) liées au constantes élastiques  $C_{ij}$  peuvent être déduites telle que le module de cisaillement  $G$  et le module de compressibilité  $B$ . À partir de ces modules on peut définir le module de Young  $E$  et le coefficient de poisson  $\nu$  (voir Chapitre II) ainsi que la dureté Vickers  $H_V$  déduite à partir du modèle empirique de Chen [9]:

$$H_V = 2 \left( G \left( \frac{G}{B} \right)^2 \right)^{0.585} - 3 \quad (\text{III.1})$$

Nos résultats concernant à ces grandeurs élastiques et le rapport  $B/G$  des composés  $Na_2AuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ) dans l'approximation Voigt-Hill-Reuss, sont présentés dans le **Tableau III.7**

**Tableau III. 7:** Modules d'élasticités calculées par GGA-PBESol en GPa pour  $Na_2AuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ).

|            | $B_R$ | $B_V$ | $B_H$ | $G_R$ | $G_V$ | $G_H$ | $B_H/G_H$ | $E$   | $\nu$ | $H_V$ |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|-------|
| $Na_2AuAs$ | 30.44 | 31.18 | 30.81 | 16.64 | 21.19 | 18.91 | 1.629     | 47.10 | 0.25  | 3.31  |
| $Na_2AuSb$ | 29.16 | 30.50 | 29.83 | 15.36 | 18.03 | 16.70 | 1.786     | 42.22 | 0.26  | 2.27  |

Les faibles valeurs des modules élastiques  $B$  et  $G$  témoignent de la faible dureté des matériaux étudiés comme le confirme aussi leur faible dureté Vickers. Ces matériaux sont souples (faible valeur de  $E$ ) et facilement compressibles sous l'effet d'une pression hydrostatique (faible valeur de  $B$ ). De plus, la faible valeur de  $G$  indique que le paramètre qui limite la stabilité mécanique de ces deux systèmes est le module de cisaillement  $G$ . Nos résultats montrent aussi que le module de Young  $E$  décroît en passant de  $Na_2AuAs$  à  $Na_2AuSb$ , indiquant ainsi la diminution de la rigidité de ces systèmes dans le même sens.

Le coefficient de Poisson  $\nu$ , mesure la stabilité du cristal au cisaillement et prend des valeurs entre 0 et 0.5. Pour les systèmes où règnent des interactions interatomiques centrales, la valeur minimale de  $\nu$  est de 0.25 [10] (i.e. cristaux ioniques  $\nu=0.25$  ou matériaux métalliques  $\nu=0.33$  [11]). Pour les matériaux covalents où règnent des interactions interatomiques non centrales la valeur typique de  $\nu$  est d'environ 0.1. Les valeurs de  $\nu$  calculées pour les deux matériaux sont légèrement supérieurs à 0.25 (limite inférieure pour les forces interatomiques centrales), ce qui montre que les forces interatomiques dans les systèmes considérés sont plutôt d'un caractère central dominant, et ainsi un caractère ionique prononcé des liaisons interatomique 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 [12]. La valeur de  $B/G$  est inférieure à 1.75 pour le  $Na_2AuAs$ . Par conséquent ce système doit être classé comme matériau fragile. Par contre, la valeur de ce rapport est supérieur à 1.75 pour  $Na_2AuSb$ , ainsi,  $Na_2AuSb$  doit être classé plutôt, comme matériau ductile.

### III.3.4. Anisotropie du comportement élastique

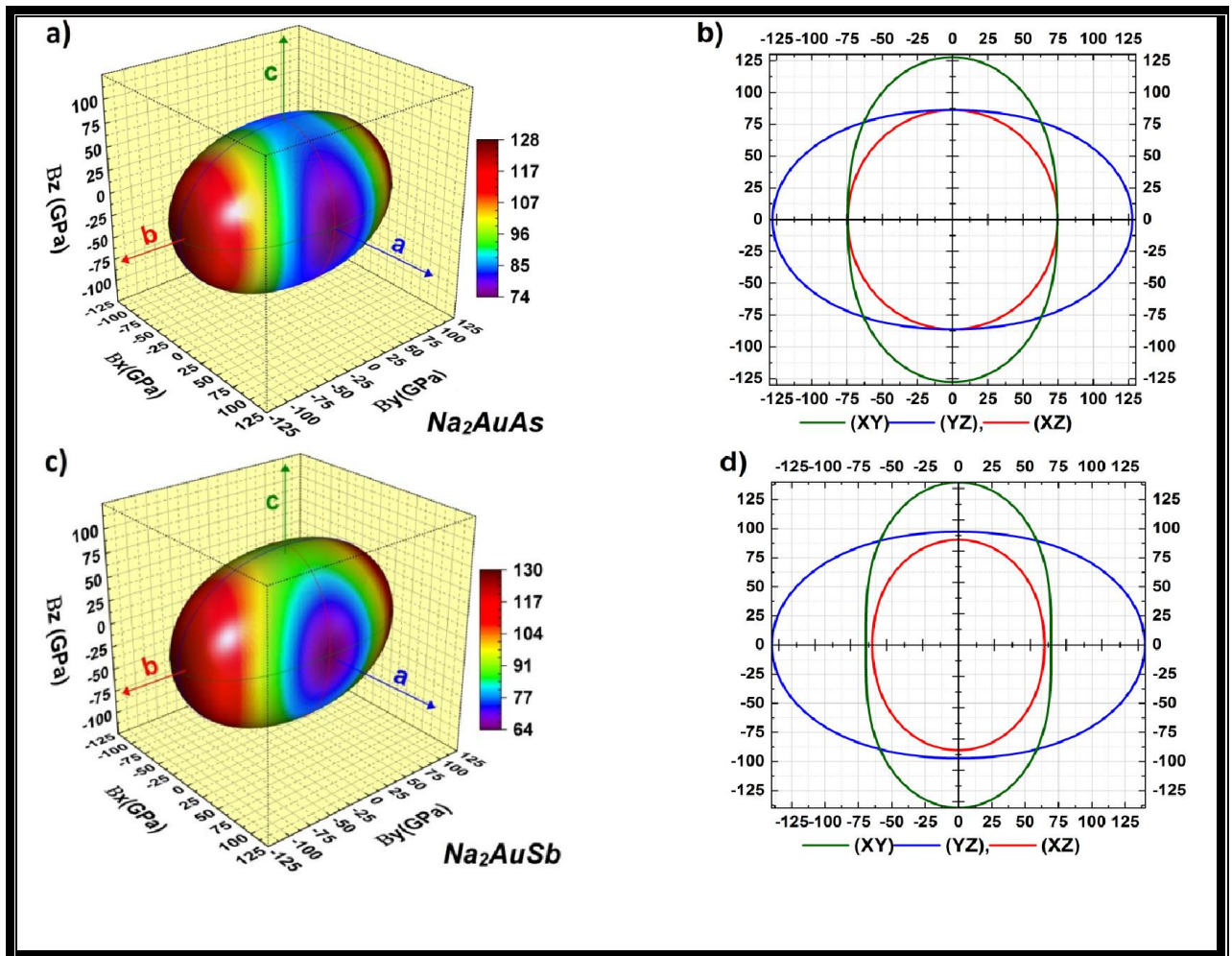
Pour étudier l'anisotropie du comportement élastique des deux intermétalliques polaires  $Na_2AuAs$  et  $Na_2AuSb$ , nous avons calculé l'indice d'anisotropie universel  $A^u$ , le pourcentage d'anisotropie élastique en compression  $A_B$  et en cisaillement  $A_G$ , et les coefficients d'anisotropies en cisaillement  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  (voir chapitre II). Le calcul de ces paramètres permet de quantifier le degré d'anisotropie élastique dans ces matériaux et d'avoir une idée sur ces origines. Les valeurs obtenues sont données dans le **Tableau III.8**

**Tableau III. 8:** Les indices d'anisotropie calculées pour  $Na_2AuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ).

|            | $A^u$ | $A_B(\%)$ | $A_G(\%)$ | $A_1$ | $A_2$ | $A_3$ |
|------------|-------|-----------|-----------|-------|-------|-------|
| $Na_2AuAs$ | 1.389 | 1.20      | 12.03     | 1.135 | 0.556 | 0.534 |
| $Na_2AuSb$ | 0.913 | 2.25      | 7.99      | 0.987 | 0.688 | 0.453 |

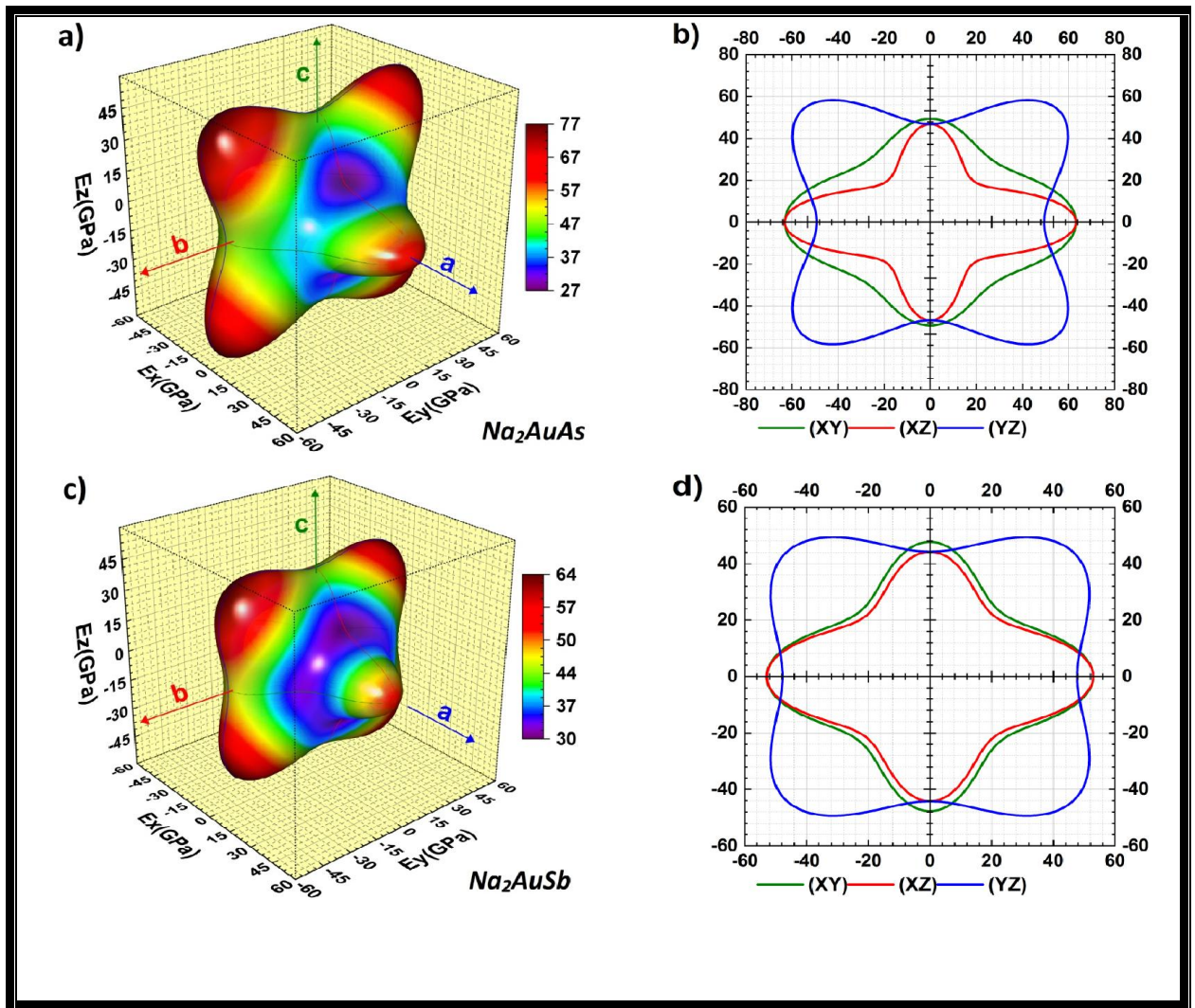
L'indice d'anisotropie universel calculé pour les deux composés ( $A^u \neq 0$ ), indique que les matériaux considérés sont élastiquement anisotropes. De plus, le système  $Na_2AuAs$  présente un degré d'anisotropie élastique plus important. Pour expliquer l'origine de cette anisotropie, nous avons aussi calculé le pourcentage d'anisotropie en compressibilité et en cisaillement. Les résultats obtenus montrent que l'anisotropie en cisaillement  $A_G$  est dominante. Une analyse plus approfondie des coefficients d'anisotropie en cisaillement dans les plans principaux (100), (010) et (001) montre que d'anisotropie en cisaillement dans les plans (010) et (001) est plus prononcée, ce qui implique que parmi ces plans principaux, les deux plans (010) et (001) sont les plus aisés au clivage.

Les études mentionnées ci-dessus sont insuffisantes pour décrire complètement l'anisotropie du comportement élastique d'un cristal. Une autre manière utile et plus commode pour quantifier l'anisotropie élastique consiste à étudier la dépendance directionnelle des différents modules d'élasticité tel que le module de Young et le module de compressibilité, qui sont aussi les deux paramètres les plus utilisés pour la description du comportement élastique des matériaux polycristallins. 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 pour la grandeur concerné (module constant pour toutes les directions), 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.



**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  $Na_2AuAs$  et  $Na_2AuSb$ .

A partir de la **figure III.3**, on peut facilement voir que le module de compressibilité est anisotrope pour les deux matériaux. Cependant, l'anisotropie en compression est relativement faible pour les deux matériaux, elle est d'avantage plus faible pour  $Na_2AuAs$ . Ce résultat est en bon accord avec les valeurs des pourcentages d'anisotropie en compression. Les projections de du module de compressibilité dans différents plans tracées dans le côté droit de la **Fig. III.3**, montrent clairement que le module de compressibilité le long de l'axe  $b$ - est le plus grand, ce qui implique que la compression le long de l'axe  $b$ - est plus difficile que la compression le long des axes  $a$ - et  $c$ -. Le degré d'anisotropie pour  $Na_2AuSb$  est plus élevé que pour  $Na_2AuAs$ , en particulier dans les plans (xy) et (yz). Les deux matériaux possèdent un comportement isotrope presque parfait du module de compressibilité dans le plan (xz).



**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  $Na_2AuAs$  et  $Na_2AuSb$ .

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

Il est intéressant de noter que la valeur maximale du module de Young pour les deux matériaux, aurais lieu dans le plan (yz), quand la contrainte est appliquée dans l'une des directions  $[011]$ ,  $[0\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[0\bar{1}1]$  et  $[01\bar{1}]$ . Tandis que la valeur minimale est réalisées dans le plan (xz), lorsque la contrainte est appliquée dans l'une des directions principales  $[010]$ ,  $[001]$ ,  $[0\bar{1}0]$  et  $[00\bar{1}]$ . Les résultats montrent aussi clairement que la réponse élastique à une traction/compression uni axiale est presque identique dans les deux plans (xz) et (xy) pour  $Na_2AuSb$ , tandis que ce n'est pas le cas pour le  $Na_2AuAs$ , qui affiche ainsi une forte anisotropie dans le plan (xz). Ce résultat corrobore nos conclusions précédentes fondées sur l'analyse de

l'indice d'anisotropie universel, qui stipulent que  $Na_2AuAs$  est plus anisotrope que  $Na_2AuSb$ .

### III.3.5. La température de Debye

La température de Debye  $\theta_D$  est un autre paramètre intimement lié aux propriétés thermodynamiques du solide tel que la conductivité thermique et la capacité calorifique. Aux basses températures,  $\theta_D$  peut être prédite par la simple connaissance des propriétés élastiques du matériau considéré. En effet, aux basses températures, seuls les modes acoustiques contribuent de manière significative aux excitations phononiques. Cela permet, à partir des vitesses de propagations des ondes élastiques – donc à partir des constantes élastiques – de calculer  $\theta_D$  (voir chapitre II). Les résultats de nos calculs sont présentés dans le **Tableau III.9**.

**Tableau III. 9:** Température de Debye, densité et vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne pour  $Na_2AuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ).

|            | $\rho(g/cm^3)$ | $V_l(m/s)$ | $V_t(m/s)$ | $V_m(m/s)$ | $\theta_D(K)$ |
|------------|----------------|------------|------------|------------|---------------|
| $Na_2AuAs$ | 5.872          | 3088,75    | 1794.54    | 1991,27    | 210,09        |
| $Na_2AuSb$ | 5,963          | 2955,76    | 1673,39    | 1860,90    | 188,50        |

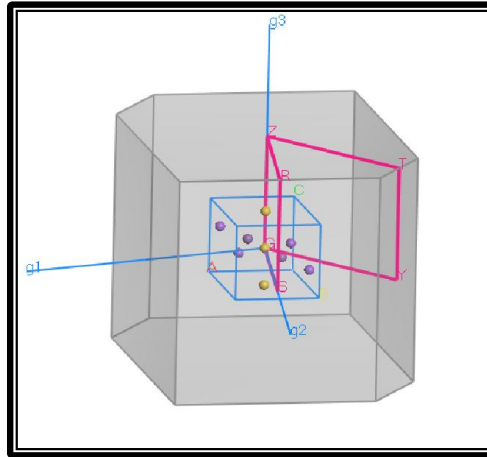
Nos résultats révèlent des faibles valeurs de  $\theta_D$  pour les deux systèmes étudiés, ce qui suggère de faibles conductivités thermiques et de faibles capacités calorifiques. De plus, il apparait clair que la valeur de  $\theta_D$  diminue en allant de  $Na_2AuAs$  à  $Na_2AuSb$ . Du fait que la température de Debye est intimement liée à la rigidité et à la densité du matériau à travers les vitesses de propagation des ondes acoustiques, ce comportement est principalement causé par une diminution de la rigidité et une augmentation de la densité ce qui réduit inévitablement la vitesse de propagation des ondes acoustiques et provoque la tendance observée.

### III.4. Propriétés électroniques

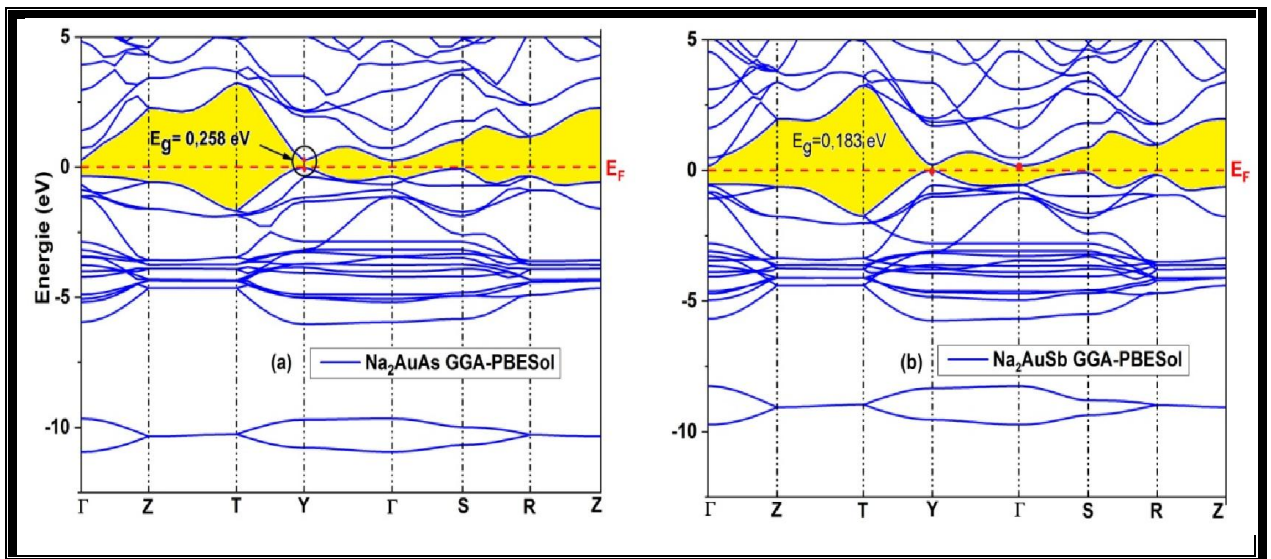
L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent de préciser son caractère (isolant, conducteur ou semi-conducteur) et de connaître la nature des liaisons entre les atomes qui le constituent, et par la suite les différents phénomènes qui entrent en jeu pour la définition de ces propriétés physiques. Ces propriétés comprennent la structure des bandes électroniques, la densité d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS), ainsi que la distribution des charges électroniques de valence. Dans ce travail, l'étude des propriétés électroniques a été réalisée en utilisant l'approximation GGA-PBESol avec une grille d'échantillonnage plus dense de points  $k$  (16x16x16) ce qui correspond à 576 points pour une valeur de séparation de 0.015 Å suivant les axes.

### III.4.1. Structure des bandes d'énergie

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions entre les points de hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Le **figure III.5** illustre la zone de Brillouin de la maille élémentaire des intermétalliques polaires  $Na_2AuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ) 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).



**Figure III. 6:** Structure des bandes d'énergie du  $Na_2AuAs$  et  $Na_2AuSb$  calculée par GGA-PBESol.

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

Sur la **Fig III.6**, on constate qu'il y'a une grande ressemblance entre la structure électroniques deux matériaux. Le niveau de Fermi  $E_F$ , représenté par la ligne horizontale de

couleur rouge pour  $E = 0$  eV, est situé directement au-dessus du maximum de la bande de valence au point  $Y$ . Les bandes de valence et les bandes de conduction sont séparées par une bande interdite étroite (la bande de valence en dessous du niveau de Fermi  $E_F$  et la bande de conduction au dessus de  $E_F$ ), résultant ainsi une densité d'états nulle au niveau de Fermi dans les deux matériaux. En conséquence,  $Na_2AuAs$  et  $Na_2AuSb$  sont des semi-conducteurs à faibles gaps. De plus comme on peut clairement le constater, le maximum de bandes de valence se situe au point  $Y$  pour les deux matériaux tandis que le minimum de bandes de conduction se trouve au point  $Y$  pour  $Na_2AuAs$  et au point  $\Gamma$  pour  $Na_2AuSb$ , ce qui nous donne un gap direct ( $Y - Y$ ) de 0.258 eV pour le  $Na_2AuAs$ , et un gap indirect ( $Y - \Gamma$ ) de 0.183 eV pour le  $Na_2AuSb$ . Au voisinage du niveau de Fermi, le spectre de la bande de conduction est plus dispersifs qu'en dessous (bande de valence), ceci implique une bonne mobilité des électrons de conduction. À notre connaissance aucun travail expérimental ou théorique n'a été réalisé jusqu'à présent pour le comparer avec nos résultats.

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

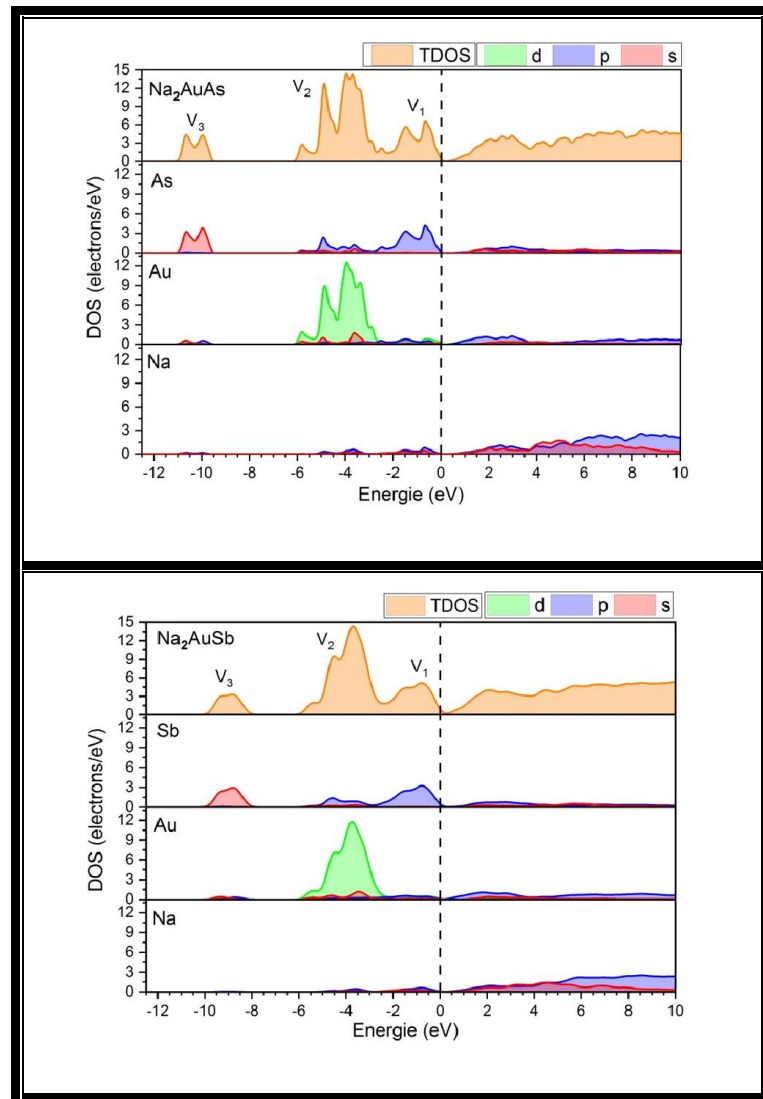
### III.4.2. Densité d'états électronique

Dans le but d'identifier avec précision les états formant chaque bande. En d'autre terme, pour déterminer l'origine des quatre parties entièrement séparées qui caractérisent la structure de bandes électroniques – situées respectivement entre -11 et -9.5eV pour  $Na_2AuAs$  (-9.5 et -8eV pour  $Na_2AuSb$ ) ; [-6; -2.7eV] ; entre -2.7 et en dessous de niveau de Fermi ; et entre [0 ; 5eV] – nous avons calculer les densités d'états électroniques totales (TDOS: total density of state) et les densités d'états partiels résolus en orbitales et en atomes (PDOS : partiel density of state). L'analyse des courbes des densités d'états partielles d'un matériau permet de connaître les états électroniques contribuant aux différents pics et sous-bandes de la densité d'états totale du ce matériau.

Les densités d'états partielles PDOS et totales TDOS pour  $Na_2AuAs$  et  $Na_2AuSb$  projetées, entre -12.5 et 10 eV sont représentés sur la **figure III.7** (le niveau de Fermi est pris comme référence des énergies).

À partir de cette figure, il ressort clairement l'existence de quatre parties distinctes séparées par des gaps 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. Ces structures résultent de l'hybridation des orbitales atomiques dans les deux systèmes. On note qu'il existe un chevauchement entre  $V_1$  et  $V_2$  pour ces deux systèmes, visible

aussi dans la structure des bandes.



**Figure III.7:** La densité d'états électroniques totale et partielle du  $Na_2AuAs$  et  $Na_2AuSb$ .

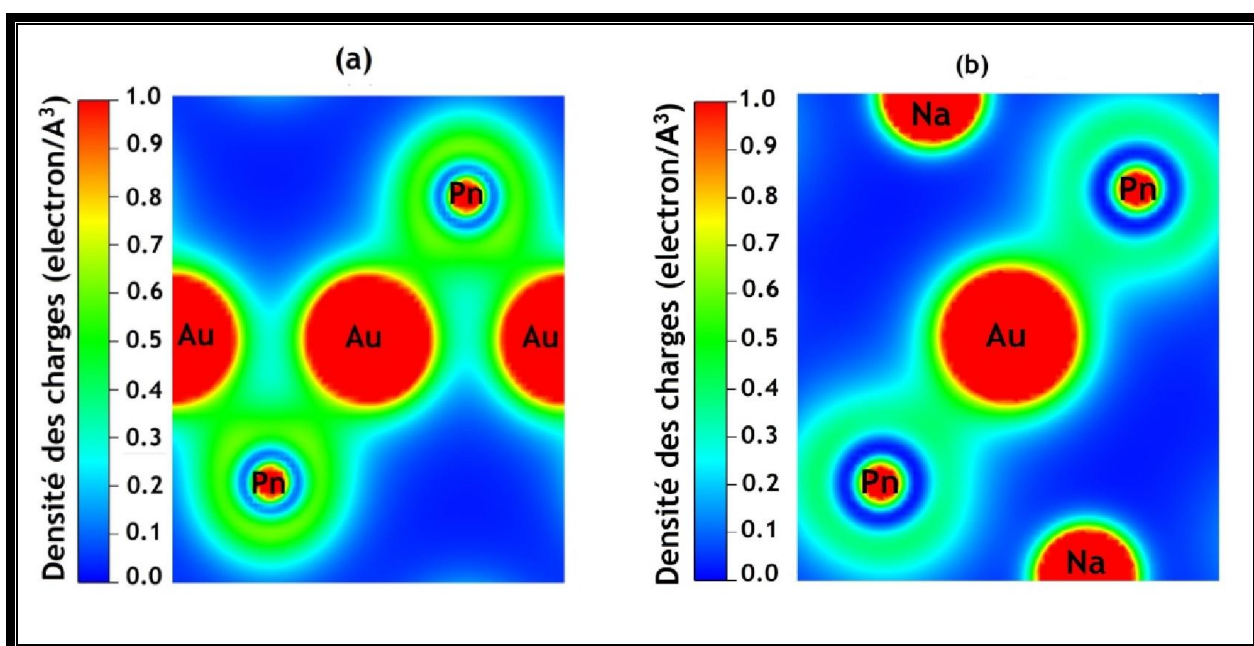
**Identification des bandes :**

On peut maintenant déduire de la **figure III.7** que la partie inférieure de la bande de valence  $V_3$ , localisée entre -11 et -9.5eV pour  $Na_2AuAs$  (-10 et -8eV pour  $Na_2AuSb$ ) est principalement formée des états  $s$  d'arsenic  $As$  (d'antimoine  $Sb$ ) avec une très faible contribution des états  $p$  et  $s$  du l'or  $Au$ . La deuxième structure  $V_2$  située entre -6.5 et -2.5eV pour les deux matériaux est formée principalement des états  $d$  de l'or  $Au$  avec une hybridation plus importante des états  $p$  d'arsenic  $As$  (d'antimoine  $Sb$ ). La partie supérieure de la bande de valence  $V_1$  située juste en dessous du niveau de Fermi est principalement constituée des orbitales  $p$  d'arsenic  $As$  (d'antimoine  $Sb$ ). La bande de conduction est dominée essentiellement par les états  $p$  et  $s$  du sodium  $Na$  qui ne contribue pratiquement pas dans la bande de valence, cela suggère que l'atome de sodium a tendance de céder ces électrons de valence et d'établir des liaisons ioniques

avec ces voisins.

### III.4.3. Cartes de densité des charges électroniques

La liaison chimique résulte de la distribution de la charge électronique entre les atomes. Connaître sa nature nécessite l'étude de la densité de charge électronique associée aux états de valence. Ainsi, pour visualiser la nature et le caractère des liaisons dans les deux matériaux prénommés ( $Na_2AuAs$  et  $Na_2AuSb$ ), nous avons représenté sur la **figure III.8** les cartes de densité de charge de ces matériaux dans les plans  $(\bar{1}10)$  et  $(\bar{2}\bar{3}1)$ . Ces cartes permettent d'envisager la liaison  $Au-Au$  et  $Au-Pn$  ( $Pn=As$  et  $Sb$ ) (**figure III.8 (a)**) dans la chaîne en zigzag le long de l'axe  $c$ , et la liaison entre  $Na$  et ses plus proches voisins (**figure III.8 (b)**).



**Figure III. 8 :** Distribution de charges électroniques de valence dans: (a) le plan  $(\bar{1}10)$  qui met en évidence la liaison covalente entre les atomes  $Au$  et  $Pn$  dans la chaîne en zigzag, (b) le plan  $(\bar{2}\bar{3}1)$  qui met en évidence la nature ionique des liaisons  $Na-Au$  et  $Na-Pn$ .

Le chevauchement des nuages électroniques entre les atomes d'or indique clairement une forte interaction liante entre ces atomes. De même les résultats montrent bien la nature covalente de la liaison  $Au-Pn$  en raison de la grandes densité électroniques entre les atomes  $Au$  et  $Pn$  qui provient de l'hybridation entre les orbitales  $6s$  de  $Au$  et les orbitales  $4p$  de  $As$  ou  $5p$  de  $Sb$ . La densité électronique nulle au milieu de l'espace qui sépare les atomes de sodium et ses plus proches voisins, ainsi que la distribution sphérique de la charge autour des atomes  $Na$ , mettent en évidence la nature ionique des liaisons  $Na-Au$  et  $Na-Pn$  (**figure III.8 (b)**).

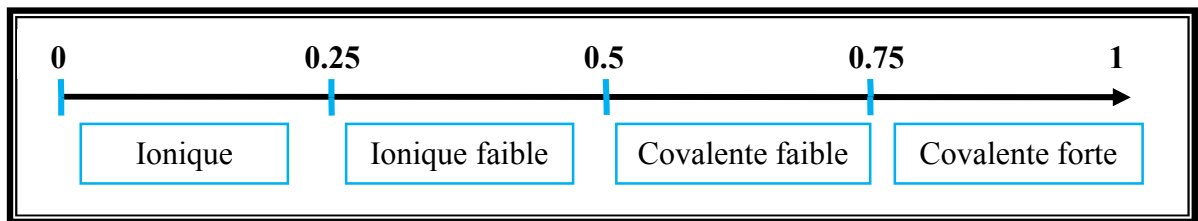
### III.4.4. Analyse des populations de Mulliken

Afin d'avoir une idée précise sur la nature des liaisons chimiques des composés  $Na_2AuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ), nous avons calculé la charge transférée entre les cations et les anions de chacun de ces deux composés en se basant sur l'analyse de population de Mulliken. Les résultats de ce type de calcul ; charges partielles des orbitales, charge totale pour chaque atome et la charge transférée entre les constituants de ces deux composés, sont rassemblés dans le **tableau III.10**

**Tableau III. 10:** Charges partielles et totales et charges transférées pour  $Na_2AuAs$  et  $Na_2AuSb$ , issues de l'analyse de population de Mulliken.

|                                  |           | <i>s</i> | <i>p</i> | <i>d</i> | <i>Totale</i> | <i>charge (e)</i> |
|----------------------------------|-----------|----------|----------|----------|---------------|-------------------|
|                                  | <i>Na</i> | 2.11     | 6.28     | -        | 8.39          | 0.61              |
| <b><i>Na<sub>2</sub>AuAs</i></b> | <i>Au</i> | 1.07     | 0.99     | 9.66     | 11.71         | -0.71             |
|                                  | <i>As</i> | 1.77     | 3.73     | -        | 5.50          | -0.50             |
|                                  | <i>Na</i> | 2.13     | 6.28     | -        | 8.40          | 0.60              |
| <b><i>Na<sub>2</sub>AuSb</i></b> | <i>Au</i> | 1.07     | 0.91     | 9.70     | 11.68         | -0.68             |
|                                  | <i>Sb</i> | 1.87     | 3.64     | -        | 5.51          | -0.51             |

Ce tableau montre que les charges se transfèrent du sodium *Na* vers les atomes pnéctogènes *Pn* (*As/Sb*) et *Au*. Les résultats issus d'une telle analyse montrent que, pour  $Na_2AuAs$  ( $Na_2AuSb$ ) chaque atome de sodium *Na* transfère une charge égale  $0.61e$  ( $0.60e$ ) vers l'arsenic *As* (*Sb*) qui reçoit  $0.50e$  ( $0.51e$ ) de la charge totale transférée, et l'or *Au* qui reçoit  $0.71e$  ( $0.68e$ ). Dans une liaison ionique pure, l'état d'oxydation du sodium *Na* est +1, celle de l'or *Au* est -1 et celle d'arsenic *As* (d'antimoine *Sb*) est -1. Ce que signifié que l'atome d'or et les atomes (*As* et *Sb*) ont manqué un électron pour que leurs couches externes (la couche de valence) soient complètes, le sodium *Na* possède un électron dans sa dernière couche électronique. Ainsi, les matériaux considérés possèdent l'état de valence formelle  $Na_2^{+1}Au^{-1}As^{-1}$  ( $Na_2^{+1}Au^{-1}Sb^{-1}$ ). Les transferts de charges sont gouvernés par la différence de l'électronégativité des atomes qui constituent ces matériaux (0.93 pour *Na*, 2.54 pour *Au*, 2.18 pour *As* et 2.05 pour *Sb*). Les résultats des calculs GGA-PBESol suggèrent les états de valence effectifs  $Na_2^{+0.61}Au^{-0.71}As^{-0.5}$  ( $Na_2^{+0.6}Au^{-0.68}Sb^{-0.51}$ ).



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

Donc à partir de ces résultats, on déduit que les liaisons entre les atomes dans ces deux systèmes ne sont pas purement ioniques. En effet, l'analyse des populations électroniques de la liaison *Au-As* (*Au-Sb*) (**Tableau III.11**) dans la chaîne en zigzag le long de l'axe *c*, et selon la classification de la **figure III.9** confirment sa nature covalente faible, tandis que les faibles populations de la liaison *Na-Au* confirment sa nature ionique.

**Tableau III. 11:** Population de Mulliken des liaisons atomique dans les matériaux polaires  $Na_2AuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ).

|                           | <i>Liaison</i> | <i>Population</i> | <i>Longueur (Å)</i> |
|---------------------------|----------------|-------------------|---------------------|
| <i>Na<sub>2</sub>AuAs</i> | <i>Na – Au</i> | -0.14             | 3.23850             |
|                           | <i>Au – Au</i> | 0.60              | 2.88146             |
|                           | <i>As – Au</i> | 0.64              | 2.51973             |
|                           | <i>Na – As</i> | -0.16             | 3.31311             |
| <i>Na<sub>2</sub>AuSb</i> | <i>Au – Au</i> | 0.63              | 2.92101             |
|                           | <i>Sb – Au</i> | 0.63              | 2.69679             |

## Conclusion

Le présent chapitre a été consacré pour l'analyse des résultats obtenus dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité et l'approches des pseudos potentiels et des ondes planes. Dans cette approche, les propriétés structurales, élastiques, électroniques et l'anisotropie du comportement élastique des intermétallique polaires  $Na_2AuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ) en structure orthorhombique ont été exploré pour la première fois. Les principaux résultats extraits de notre étude peuvent être résumés dans les points suivants :

- Les valeurs calculées des paramètres structuraux optimisés s'accordent parfaitement avec les données expérimentales, cela confirme la validité de l'approche théorique et des approximations adoptées;
- L'étude des propriétés élastiques de ces deux systèmes a met en évidence leur stabilité mécanique (les valeurs des constants élastiques calculées obéissent aux conditions de

stabilité mécaniques de Born) ;

- Les matériaux considérés dans cette étude sont tous caractérisés par de faibles modules d'élasticité. Ce sont donc des matériaux souples, de faible rigidité et de faible dureté.
- En se basant sur la suggestion de Pugh, les calculs des rapports  $B/G$  montrent que  $Na_2AuAs$  doit être classé comme un matériau fragile tandis que  $Na_2AuSb$  doit être ductile ;
- Les calculs des structures des bandes d'énergie montrent que ces matériaux sont des semi-conducteurs à faibles gaps avec un gap direct pour le  $Na_2AuAs$ , et un gap indirect pour le  $Na_2AuSb$  ;
- La considération des densités d'états électroniques projetés sur chaque site et les cartes de densité des charges électroniques ont montré que la liaison entre  $Au-As$  ( $Au-Sb$ ) dans la chaîne en zigzag le long de l'axe  $c$  est covalente polaire. Ce résultat a été confirmé par une analyse de population électronique de Mulliken.

## Références bibliographiques

---

- [1] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, *Journal of Physics: Condensed Matter* 14 (2002) 2717.
- [2] D. Vanderbilt, *Physical Review B*, 41 (1990) 7892-7895.
- [3] 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).
- [4] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev.B* 13, 5188 (1976).
- [5] H. Hellmann. Franz Deuticke, Leipzig, (1937).
- [6] R. Feynman, *Phys. Rev.* 56, 340 (1939).
- [7] T. H. Fischer and J. Almlof, *The Journal of Physical Chemistry*, vol.96, 9768 (1992).
- [8] C. Mues, H. U. Schuster, *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie* (33,1978-41,1986) 35, 1055-1058 (1980).
- [9] X.-Q. Chen, H. Niu, D. Li, Y. Li, *Intermetallics*. 19, 1275 (2011).
- [10] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnádi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov, L. Hultman. *Phy. Rev. B* 79, 125122 (2009).
- [11] J. haines, J. Leger, G. Bocquillon. *Annu. Rev. Mater. Res.* 31, 1 (2001).
- [12] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45, 823 (1954).

---

## *Conclusion générale*

## Conclusion générale

En se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudopotentiels à ondes planes comme sont implémentées dans le code CASTEP, nous avons présenté une étude *ab-initio* des propriétés structurales, élastiques et électroniques des intermétalliques polaires  $Na_2AuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ) de structure orthorhombique. Le potentiel d'échange-corrélation est traité dans l'approximation du gradient généralisé GGA-PBESol. Notre démarche a été guidée par un objectif important, qui est déterminé les différentes propriétés physiques de ces deux composés à ce jour inexplorés, en tenant compte de trois aspects majeurs : la stabilité de ces matériaux à l'état fondamentale, leurs propriétés mécaniques, et leurs structures électroniques.

L'approche choisie reproduit fidèlement la géométrie d'équilibres de ces matériaux. Cela témoigne de la validité de la méthodologie et des approximations adoptées. Le tenseur des constants élastiques satisfait les conditions de stabilité mécaniques de Born, et par conséquent la structure orthorhombique de nos composés étudiés est mécaniquement stable. Les faibles valeurs des modules de compression  $B$ , de cisaillement  $G$  et de la dureté Vickers indiquent que les matériaux considérés sont souples et facilement compressibles. Les calculs des rapports  $B/G$  montrent que  $Na_2AuAs$  est un matériau fragile tandis que le  $Na_2AuSb$  est ductile. Les matériaux étudiés sont caractérisés par des faibles valeurs de la température de Debye, signifiant qu'ils ont de faibles conductivités thermiques et de faibles capacités calorifiques. Les valeurs obtenues pour l'indice d'anisotropie universel ont révélé un comportement élastique anisotrope qui provient principalement de l'anisotropie en cisaillement. Nous avons confirmé ce résultat par l'étude de la dépendance directionnelle du module de Young et de la compressibilité.

Les calculs des structures des bandes d'énergie montrent que ces matériaux sont des semi-conducteurs à faibles gaps avec un gap direct pour le  $Na_2AuAs$ , et un gap indirect pour le  $Na_2AuSb$ . Les cartes des distributions de charges électroniques de valence, et aussi l'analyse des spectres de densités d'états électroniques partielles PDOS, montrent bien la nature covalente polaire de la liaison  $Au-Pn$  dans la chaîne en zigzag le long de l'axe  $c$ - pour les deux systèmes. Nous avons confirmé ce résultat par une analyse de population de Mulliken.

En raison de l'absence d'études antérieures (expérimentales ou théoriques) sur les différentes propriétés physiques de ces matériaux, nos résultats donc peuvent être considérés comme un guide pour les prochaines études. A la fin, nous espérons que notre travail permettra d'ouvrir de nouvelles perspectives dans l'étude de ces matériaux.

## ملخص

في هذا البحث قمنا بإنجاز دراسة نظرية للخصائص البنيوية، المرورية و الإلكترونية، في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) إضافة إلى نظرية أشباه الكمونات (PP) والأمواج المستوية (PW)، للمركبات القطبية ( $Na_2AuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ). تم حساب هذه الخصائص باستعمال تقريب التدرج المعمم (GGA -PBESol) لكمون التبادل والإرتباط، باستعمال البرنامج CASTEP. نتائج الخصائص البنيوية التي تم الحصول عليها متوافقة بشكل جيد مع النتائج التجريبية السابقة المتوفرة. تبين هذه الدراسة أيضا أن المركب  $Na_2AuAs$  ذو طبيعة هشّة بينما المركب  $Na_2AuSb$  فهو ذو طبيعة لدنة. تظهر النتائج المتحصل عليها للبنية الإلكترونية أنها أشباه موصلات ذات فجوات طاوية صغيرة ( $Na_2AuAs$ ) ذات فجوة مباشرة بينما  $Na_2AuSb$  ذات فجوة غير مباشرة). وفي دراسة لطبيعة الروابط بين الذرات تبين أن الروابط ذات طبيعة تساهمية قطبية بين ذرات الزرنيخ (As أو الإثمد (Sb) والذهب المكوّنة للسلسلة المتعرجة المميزة لهذه البنية على طول المحور c.

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

## Résumé

En se basant sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des ondes planes (PW) associée au concept des pseudopotentiels (PP) implémentées dans le code CASTEP, nous avons effectué une étude par calcul ab-initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques des intermétalliques polaires  $Na_2AuPn$  ( $Pn=As, Sb$ ). Le potentiel d'échange-corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé GGA -PBESol. Les résultats montrent que l'approche adoptée reproduit fidèlement la géométrie d'équilibre expérimentale. Les propriétés élastiques montrent un caractère fragile pour  $Na_2AuAs$  tandis que le  $Na_2AuSb$  est ductile. La structure électronique obtenue révèle que les deux matériaux sont des semi-conducteurs à faibles gaps (gap direct pour le  $Na_2AuAs$  et un gap indirect pour le  $Na_2AuSb$ ). L'analyse des populations de Mulliken montre la nature covalente polaire de la liaison  $Au-As$  et ( $Au-Sb$ ) dans la chaîne en zigzag suivant l'axe  $c$ .

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

## Abstract

We have performed first principle calculation within the framework of density functional theory (DFT) and the ultrasoft pseudopotentials (PP) with planes waves approach (PW) as implemented in CASTEP package, for structural, elastic and electronic properties of polar intermetallic compounds  $Na_2AuPn$  ( $Pn = As, Sb$ ). All calculations were performed within the generalized gradient approximation GGA-PBESol for exchange-correlation potential. The obtained equilibrium structural parameters are in good agreement with the available experimental data. The elastic properties show a brittle character for  $Na_2AuAs$  while the  $Na_2AuSb$  is ductile. Data from electronic structures calculations reveal the herein considered materials are narrow band gap semiconductors (direct gap for  $Na_2AuAs$  and indirect gap for  $Na_2AuSb$ ). Mulliken charges analysis and band populations for both systems shows covalent interactions between  $Au$  and  $As, Sb$  atoms in the zigzag chains along the  $c$ - axis.

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