

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR UNIVERSITY



جامعة باجي مختار - عنابة

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR

Année 2019

Faculté des Sciences

Département de Physique

Laboratoire d'Etude des Surfaces et Interfaces de la Matière Solide
(LESIMS)

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Thème:

Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques de quelques oxydes et chalcogénures des inter-alcalins : $KNaO$, $RbNaO$ et $KNaX$ ($X : S, Se$ et Te)

Par

BELGHIT Rafik

Directeur de thèse: BELKHIR Hafid

Prof. Univ. Badji Mokhtar-Annaba

Devant le jury :

Président : GHEMID Sebti

Prof. Univ. Badji Mokhtar-Annaba

Examineurs : MERADJI Hocine

Prof. Univ. Badji Mokhtar-Annaba

ZANAT Kamel

Prof. Univ. 8 Mai 1945-Guelma

KADRI Med Tahar

MCA. Univ. Badji Mokhtar-Annaba

Remerciements

*Un très grand merci au bon **DIEU** qui est toujours présent avec moi dans le meilleur et dans le pire.*

Avant de décrire ce travail de recherche que j'ai effectué au sein du Laboratoire d'étude de surfaces et interfaces de la matière solide (LESIMS), Département de Physique de l'université Badji Mokhtar, Annaba, je tiens à exprimer mes remerciements à un certain nombre des personnes.

*Mes remerciements vont tout d'abord à mon directeur de thèse Monsieur **Hafid BELKHIR**, Professeur à l'université de Annaba, qui m'a fait l'honneur d'accepter la direction de cette thèse et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail de recherche « Vous resterez toujours pour moi un symbole exemplaire de l'intégrité scientifique et de la bonne collaboration. Veuillez croire en l'expression de ma gratitude. »*

*J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur **Sebti GHEMID** Professeur à l'université de Annaba, pour l'honneur qu'il m'a fait d'accepter la présidence du jury de thèse.*

*Je tiens à remercier vivement les membres du jury, Monsieur **Hocine MERADJI** Professeur à l'université de Annaba, Monsieur **Kamel ZANAT** Professeur à l'université de Guelma, Monsieur **Mourad KADRI** Maître de conférences classe A à l'université de Annaba qui ont accepté de juger et examiner ce travail.*

*Bien évidemment, je n'oublie pas, Monsieur **Mohamed BOUOUDINA** Professeur à l'université de Bahreïn pour son aide et sa contribution qui a mené ce travail à terme.*

Enfin, j'exprime ma profonde gratitude à ma famille et tous ceux qui m'ont soutenu tout au long de ce travail et qui ont largement contribué à son aboutissement.

Dédicace

JE DÉDIE CE TRAVAIL :

À LA MÉMOIRE DE MON CHER PÈRE

**À L'ÂME DE MR. NASREDDINE DERRADJI
MON PREMIER DIRECTEUR DE THÈSE**

À MA CHÈRE MÈRE

À MES SŒURS ET À MES FRÈRES

À TOUS MES AMIS

ملخص

إنّ الهدف من دراستنا هاته هو البحث عن مواد ومركبات جديدة يمكن لها ان تتصرف كمواد مضادة كهربائيا (antiferroélectrique)، علما أنّ هاته المواد شديدة الطلب في مجالات عدّة في التكنولوجيا الحديثة. نعلم أن المواد المعروفة حاليا بامتلاكها لهاته الخاصية هي المواد التي تنتمي إلى عائلة $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT). بما أنّها تحتوي على الرصاص و هذا الأخير يعتبر عنصرا ساما، فمن الأفضل تجنبه و يعد هذا السبب الرئيسي لإختيارنا خمسة مركبات، أكسيدين $KNaO$ و $RbNaO$ و ثلاثة كالكوجينات $KNaSe$ و $KNaSKNaTe$. لقد أجرينا دراسة مفصلة للمركبات الخمسة، إبتداءا من الخواص البنيوية وصولا إلى الخواص الضوئية مرورا بالخواص المرونية فالإلكترونية. إنّ النتائج المتحصل عليها جدّ مهمة كما تعتبر الأولى من نوعها .

Résumé

Le but de cette thèse c'est l'exploration de nouveaux matériaux qui sont susceptibles d'afficher le comportement (anti-ferroélectrique). De tels matériaux sont très sollicités dans une grande variété d'applications technologiques on connaît déjà l'archétype de cette famille de matériaux c'est $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT), mais comme le plomb est toxique, il est recommandé de l'éviter et c'est la raison par laquelle nous avons choisi deux oxydes $KNaO$ et $RbNaO$ et trois chalcogénures $KNaS$, $KNaSe$ et $KNaTe$. Nous avons effectué une étude détaillée de l'ensemble de ces cinq composés allant des propriétés structurales aux propriétés optiques en passant par les propriétés élastiques et électroniques. Les résultats obtenus sont très intéressants et originaux.

Mots clés: FP-lapw, inter-alcalin, propriétés électroniques, optiques, élastiques

Abstract

The aim of this thesis is the exploration of new materials that are provable to display anti-ferroelectric behavior. These materials are in great demand in a wide variety of technological applications. We are knowing the archetype of this family of materials is $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT), but as the lead is toxic, it is recommended to avoid it and that is the reason why we chose two oxides $KNaO$ and $RbNaO$ and three chalcogenides $KNaS$, $KNaSe$ and $KNaTe$. We carried out a detailed study of all these five compounds, from structural properties to optical properties, through elastic and electronic properties. The obtained results are very interesting and original.

KEYWORDS: FP-lapw, inter-alkalin, proprietes electroniques, optiques, elastiques

Sommaire

Introduction Générale.....	02
-----------------------------------	-----------

Chapitre I: Théorie de la fonctionnelle de la densité

I.1 Introduction.....	07
I.2 Equation de Schrödinger pour un cristal.....	07
I.3 Les différentes approximations.....	09
I.3.a L'approximation de Born-Oppenheimer.....	09
I.3.b Approche de Hartree.....	10
I.3.c Approximation de Hartree-Fock.....	12
I.4 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	12
I.4.a Introduction.....	12
I.4.b Théorème de Hohenberg-Kohn.....	13
I.4.c Les équations de Kohn et Sham.....	14
I.4.d Echange et de corrélation.....	15
I.4.e Approximation de la densité locale (LDA).....	16
I.4.f Approximation du gradient généralisé (GGA).....	16
I.5 Solution de l'équation de Kohn-Sham à une particule	17

Références

Chapitre II: Méthode des ondes planes augmentées linéarisées

II.1 Introduction.....	21
II.2 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW).....	21
II.2.a Introduction.....	21
II.2.b La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	22
II.2.c La méthode LAPW.....	25
II.2.c.1 La méthode LAPW+lo.....	26
II.2.d Les fonctions de base.....	27
II.2.d.1 Les fonctions radiales non relativistes.....	28
II.2.d.2 Les fonctions radiales relativistes.....	29
II.2.e La détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}	29
II.2.f Représentation de la densité de charge et du potentiel.....	30
II.2.f.1 Le potentiel coulombien.....	31

II.2.f.2 Le potentiel d'échange et de corrélation.....	31
II.3 Le code Wien2k.....	33

Références

Chapitre III: Etude des propriétés physiques des oxydes des inter-alcalins $KNaO$ et $RbNaO$

III.1. Introduction.....	38
III.2. Détails de calcul.....	40
III.3. Résultats et Discussions.....	40
III.3.a. Propriétés structurales.....	40
III.3.b. ? Propriétés élastiques.....	42
III.3.c. Propriétés électroniques.....	52
III.4. Conclusion.....	56

Références

Chapitre IV: Etude des propriétés physiques des chalcogénures des inter-alcalins $KNaX$ ($X=S, Se$ et Te)

IV.1 Introduction.....	62
IV.2 Détails de calcul.....	64
IV.3 Résultats et discussions.....	65
IV.3.a Propriétés structurales.....	65
IV.3.b Propriétés élastiques.....	67
IV.3.c Propriétés électroniques.....	74
IV.3.d Propriétés optiques.....	79
VI.4. Conclusion.....	86

Références

Conclusion générale.....	91
---------------------------------	-----------

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Chapitre III		
Tableau. III.1	<i>Classification des chalcogénures des métaux inter-alcalins dans les deux structures cristallines anti- PbFCl (Tetragonale) et anti- PbCl₂ (Orthorhombique). V_m en (cm³/mol).</i>	39
Tableau. III.2	<i>Constantes du réseau à l'équilibre (a, c en Å), module de compressibilité (B en GPa) et sa première dérivé (B'), obtenus à partir de l'équation d'état de Birch-Murnaghan EOS de KNaO et RbNaO.</i>	41
Tableau. III.3	<i>Les constantes élastiques calculées (en GPa) et les compliances élastiques des composés KNaO et RbNaO.</i>	42
Tableau. III.4	<i>Les propriétés mécaniques de KNaO et RbNaO (B, G et H_V (la dureté de Vickers) en (GPa)).</i>	44
Tableau. III.5	<i>L'indice d'anisotropie universel (A^U), l'indice d'anisotropie de compression (A_B), et L'indice d'anisotropie de cisaillement avec les facteurs d'anisotropie (A_1, A_2 et A_3) de KNaO et RbNaO.</i>	46
Tableau. III.6	<i>La densité, la vitesse du son (en m/s) et la température de Debye (en K) des composés KNaO et RbNaO.</i>	50
Tableau. III.7	<i>Les vitesses sonores anisotropes(en km/s.) de KNaO et RbNaO.</i>	51
Tableau. III.8	<i>Valeurs des gaps directs et indirects des deux composésKNaOet RbNaO calculées à l'aide des trois approximations WC-GGA, EV-GGA et TB-mBJ.</i>	54
Chapitre IV		
Tableau. IV.1	<i>Les paramètres structuraux (a, b et c en Å), les positions atomiques, le module de compressibilité B (en GPa) et sa première dérivée B' des trois composés KNaS, KNaSe et KNaTe</i>	66
Tableau. IV.2	<i>Les constantes élastiques calculées (en GPa) et les compliances élastiques correspondantes en (GPa)⁻¹ des trois composés KNaS, KNaSe et KNaTe.</i>	67
Tableau. VI.3	<i>Les modules élastiques calculés B, G et E en GPa des trois composés KNaS, KNaSe et KNaTe à structure orthorhombique.</i>	69
Tableau. IV.4	<i>Différents indices anisotropiques calculés pour les composés KNaS, KNaSe, KNaTe dans la structure orthorhombique.</i>	70
Tableau. IV.5	<i>La densité calculée (ρ), la vitesse du son (en m/s) et la température de Debye (en K) des trois composés KNaS, KNaSe et KNaTe.</i>	73

Tableau. IV.6	<i>Les vitesses acoustiques anisotropes (en km s) des composés KNaS, KNaSe et KNaTe.</i>	74
Tableau. IV.7	<i>Différents gaps en eV selon les différentes directions de haute symétrie des trois composés KNaS, KNaSe et KNaTe.</i>	75
Tableau IV.8	<i>valeurs des gaps et seuil d'absorption des trois composés KNaS, KNaSe et KNaTe.</i>	82
Tableau. IV.9	<i>Les valeurs de la constante diélectrique statique dans les trois directions $\epsilon_1^{xx}(0)$, $\epsilon_1^{yy}(0)$ et $\epsilon_1^{zz}(0)$, l'énergie correspondante au maximum de $\epsilon_2^{xx}(\omega)$, $\epsilon_2^{yy}(\omega)$ et $\epsilon_2^{zz}(\omega)$, le maximum de la fonction perte d'énergie $L(\omega)$ (en eV) pour les trois composés KNaS, KNaSe et KNaTe.</i>	82
Tableau. IV.10	<i>valeurs des largeurs à mi-hauteur des spectres d'absorption $\Delta\omega$, énergie de seuil de la conductivité optique et le gap pour les trois composés KNaS, KNaSe et KNaTe.</i>	84
Tableau IV.11	<i>Valeurs des constantes diélectriques statiques et l'indice de réfraction statique des trois composés KNaS, KNaSe et KNaTe.</i>	84

Liste des Figures

Figure	Titre	page
Chapitre I		
Figure I.1	<i>L'organigramme du cycle auto-cohérent utilisé dans la résolution des équations de Kohn-Sham</i>	18
Chapitre II		
Figure II.1	<i>Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.</i>	23
Figure II.2	<i>Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.</i>	32
Figure II.3	<i>Structure du code Wien2k.</i>	35
Chapitre III		
Figure III.1	<i>la structure cristalline des composés ternaires KNaO (RbNaO), ou les atomes rouges sont des "O", les atomes bleus sont des "Na" et les atomes oranges sont des "K(Rb)".</i>	39
Figure III.2	<i>Représentation des surface des modules de compression B, de cisaillement G et d'Young E des composés KNaO et RbNaO.</i>	47
Figure III.3	<i>Les contours planaires du module de compressibilité de KNaO et RbNaO sont indiqués pour les plans cristallographiques (100), (010) et (001)</i>	48
Figure III.4	<i>Les contours planaires du module de cisaillement de KNaO et RbNaO sont indiqués pour les plans cristallographiques (100), (010) et (001).</i>	49
Figure III.5	<i>Les contours planaires du module de Young de KNaO et RbNaO sont indiqués pour les plans cristallographiques (100), (010) et (001).</i>	49
Figure III.6	<i>les structures des bandes d'énergie pour les composés KNaO et RbNaO</i>	52
Figure III.7	<i>Vue agrandie de la structure de bande autour du gap fondamental pour les composés KNaO et RbNaO.</i>	53
Figure III.8	<i>Densité partielle des états (PDOS) des composés ternaires KNaO et RbNaO.</i>	55
Figure III.9	<i>Les contours de la densité de charge des composés ternaires KNaO et RbNaO.</i>	56

Chapitre IV		
Figure IV.1	<i>(1) Modèle structural d'un antiferroélectrique à base de $PbZrO_3$ illustrant le déplacement antiparallèle des cations Pb^{2+}. La zone rouge représente la maille orthorhombique. (2) Cycle d'hystérésis d'un matériau antiferroélectrique et orientations des dipôles élémentaires.</i>	62
Figure IV.2	<i>Structure cristalline des composés ternaires $KNaX$ ($X = S, Se$ et Te). Les atomes bleus sont des potassium les atomes violets sont des sodium les atomes jaunes sont des chalcogènes.</i>	65
Figure VI.3	<i>Les surfaces tridimensionnelles du volume, du cisaillement et du module d'Young pour les composés ternaires $KNaX$ ($X = S, Se$ et Te).</i>	72
Figure IV.4	<i>La structure de bandes et la densité d'états totale (TDOS) des trois composés $KNaX$ ($X = S, Se$ et Te).</i>	76
Figure VI.5	<i>Densité partielle des états (PDOS) des composés ternaires $KNaX$ ($X = S, Se$ et Te)</i>	78
Figure VI.6	<i>Les contours des charges des composés ternaires $KNaX$ ($X = S, Se$ et Te).</i>	79
Figure VI.7	<i>La partie réelle de la fonction diélectrique (a) et la partie imaginaire de la fonction diélectrique (b) des composés $KNaX$ ($X = S, Se$ et Te).</i>	81
Figure IV.8	<i>La conductivité optique (a) et les spectres d'absorption (b) des composés ternaires $KNaX$ ($X = S, Se$ et Te).</i>	83
Figure IV.9	<i>Indice de réfraction (a), indice d'extinction (b), réflectivité (c) et fonction de perte d'énergie (L) des trois composés $KNaS, KNaSe$ et $KNaTe$.</i>	85

Introduction Générale

Les matériaux utilisés par l'être humain ont évolué continuellement, mais avec une accélération considérable dans les dernières décennies.

Actuellement, nous vivons l'ère de l'élaboration des matériaux sur mesure appelés aussi les matériaux fonctionnels qui sont adaptatifs et évolutifs.

On les trouve avec différents types: oxydes, chalcogénures, oxychalcogénures, pnictides, et oxypnictides et pouvant présenter des propriétés physiques intéressantes en vue d'applications variées (thermoélectricité, supraconductivité, propriétés diélectriques, ferroélectriques,etc.).

Parmi ces matériaux il y a la famille des oxydes et des chalcogénures des interalcalins de formule générale ABX (où A et B sont des métaux alcalins: Li, Na, K, Rb et Cs et X est un chalcogène: O, S, Se ou Te) avec une structure pérovskite qui a suscité un intérêt particulier de la communauté scientifique depuis plus de quatre décennies. Cet intérêt résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B et de l'anion X ce qui entraîne un changement des différentes propriétés du matériau.

Une de ces propriétés qui fascine actuellement les scientifiques est "l'anti-ferroélectricité" qui résulte d'un " agencement antiparallèle de dipôles électriques".

Les applications technologiques des matériaux anti-ferroélectriques sont multiples, on les trouve dans la conception des capteurs, dans les convertisseurs d'énergie et dans les systèmes de stockage des données, du fait qu'il sont une forte densité d'énergie, une faible perte diélectrique et une vitesse de décharge rapide.

La première étude de cette classe de matériaux est une investigation expérimentale des propriétés structurales faite en 1982 par Sabrowsky et *al.*[1].

Il a été montré que les deux composés $KNaO$ et $RbNaO$ ont une structure type anti- $PbFCl$ avec un groupe spatial ($P4/nmm$) connue aussi comme type Cu_2Sb .

Dans cette structure les métal alcalin K ou Rb occupe le site de Wyckoff $2c(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z_A)$ tandis que les sites de Na et O sont $2a(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0)$ et $2c(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z_O)$ respectivement, ou z_A et z_O sont des paramètres structuraux internes déterminant les positions respectives des atomes alcalins K ou Rb et l'oxygène O selon l'axe z.

Par la suite, d'autres pérovskites furent élaborées comme $KNaS$, $KNaSe$ et $KNaTe$ [2–4]. L'étude de leurs propriétés structurales montre qu'ils ont une structure de type anti- $PbCl_2$ ($Pnma$).

Au début des années 2010, quelques articles de revue ont été publiés dans le but de faire un inventaire des connaissances accumulées sur ces matériaux depuis leur découverte et ont fait apparaître que notre compréhension des matériaux anti-ferroélectriques restait très modeste. L'étude notoire consacrée à cette classe est celle de Bennett et al. [5,6] faite en 2013 à l'aide de la méthode *ab-initio*, ou ils ont prédit une classe de matériaux anti-ferroélectriques englobant 70 composés répartis comme suit: 37 composés déjà synthétisés et répertoriés dans la base de données *ICSD*, ensuite il y a 13 composés choisis à partir de l'étude de Zhang et al. [7] et les 20 composés restant sortent d'une étude précédente en 2012 des mêmes auteurs [5].

Ces matériaux n'étaient pas considérés comme anti-ferroélectriques, mais l'investigation de plusieurs paramètres physiques tels que les paramètres structuraux, le gap, la distorsion non polaire et l'écart énergétique entre les phases AFE et FE montrent clairement que les composés $KNaS$, $KNaSe$ et $KNaTe$ sont des candidats prometteurs en tant que matériaux anti-ferroélectriques avec un caractère semi-conducteur.

Ce travail de thèse s'inscrit dans cette perspective et s'intéresse donc à contribuer à une meilleure compréhension de l'anti-ferroélectricité et mieux cerner son origine microscopique.

Le manuscrit de la thèse se compose de quatre chapitres. Les deux premiers chapitres ont été consacrés à la présentation des notions théoriques de la densité de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) (chapitre I) et la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (*FP-LAPW*) avec son code *WIEN2k* avec lequel nous avons effectué cette étude (chap. II).

Les deux autres chapitres résument nos différents résultats relatifs à l'étude des oxydes *KNaO* et *RbNaO* (chap. III) et les chalcogénures *KNaS*, *KNaSe* et *KNaTe* dans le chapitre IV.

En plus de ces quatre chapitres il y a une introduction et une conclusion générale qui s'achève avec des perspectives comme continuité de cette étude.

Références

- [1] H. Sabrowsky, U. Schröer, Darstellung und Kristallstruktur von KNaO und RbNaO, *Z. Naturforsch. B.* 37 (1982) 818–819. doi:10.1515/znb-1982-0704.
- [2] R.D. Hitzbleck, P. Vogt, H. Sabrowsky, Notizen: Über die Interalkalimetallselenide KLiSe und KNaSe, *Z. Naturforsch.* 44b (1989) 1607. doi:10.1515/znb-1989-1226.
- [3] H. Sabrowsky, A. Thimm, P. Vogt, B. Harbrecht, Kaliumnatriumsulfid KNaS, ein neues Interalkalimetallsulfid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 546 (1987) 169–176. doi:10.1002/zaac.19875460318.
- [4] H. Rolf-D . Hitzbleck, Petra Vogt und Sabrowsky, Erste Interalkalimetalltelluride: NaLiTe, KLiTe, KNaTe, *Z. Naturforsch.* 44b (1989) 1602–1604.
- [5] J.W. Bennett, K.F. Garrity, K.M. Rabe, D. Vanderbilt, Hexagonal ABC semiconductors as ferroelectrics, *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012) 1–5. doi:10.1103/PhysRevLett.109.167602.
- [6] J.W. Bennett, K.F. Garrity, K.M. Rabe, D. Vanderbilt, Supplemental material for Orthorhombic ABC semiconductors as antiferroelectrics, *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013). doi:10.1103/PhysRevLett.110.017603.
- [7] X. Zhang, L. Yu, A. Zakutayev, A. Zunger, Sorting stable versus unstable hypothetical compounds: The case of multi-functional ABX Half-Heusler filled tetrahedral structures, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 1425–1435. doi:10.1002/adfm.201102546.

Chapitre I: Théorie de la fonctionnelle de la densité

I.1 Introduction

La physique et la chimie de la matière condensée sont des branches qui s'intéressent à la compréhension et l'exploitation des systèmes constitués d'électrons et de noyaux en interaction. L'étude des différentes propriétés d'un ensemble de particules, ce fait à l'aide de la mécanique quantique, par le biais de l'équation de Schrödinger.

Il existe des solutions analytiques de cette équation pour les systèmes simples et des solutions numériques exactes pour un nombre extrêmement réduit d'atomes et de molécules. Or le calcul de l'état fondamental d'un système à N corps formant un cristal est impossible à résoudre directement, puisque chaque particule interagit avec toutes les autres particules ; de plus l'interaction coulombienne est de longue portée et écrantée, en raison de la forte corrélation entre les électrons, de ce fait l'équation de Schrödinger devient mathématiquement insoluble.

Cependant, dans la plupart des cas, le recours à un certain nombre d'approximations s'avère absolument indispensable. C'est pourquoi les nombreuses approches visant à obtenir des informations utiles sur tous ces systèmes sont en continuel développement. Nous nous intéressons ici à la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT, Density Functional Theory*), développée en 1964 par Hohenberg et Kohn qui, a acquis aujourd'hui, grâce à son efficacité, ses lettres de noblesse. C'est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides ordonnés, il est donc possible de décrire ce système de façon *ab-initio* [1].

I.2 Equation de Schrödinger pour un cristal

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourdes (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger:

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = E \Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \quad (\text{I. 1})$$

Où \hat{H} est l'opérateur hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie cinétique et potentielle, des noyaux et des électrons. E est l'énergie totale du cristal et Ψ est la fonction d'onde du système qui est fonction des coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toute l'information du système.

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots) \quad (\text{I. 2})$$

\mathbf{r}_i , ($i=1 \dots N_e$) représente les coordonnées spatiales des électrons où N_e est le nombre d'électrons et \mathbf{R}_α , ($\alpha=1 \dots N_\alpha$) sont les coordonnées spatiales des noyaux où N_α est le nombre d'ions dans le système.

L'opérateur hamiltonien comprend toutes les formes d'énergie :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_z + \hat{U}_e + \hat{U}_z + \hat{U}_{eZ} \quad (\text{I. 3})$$

Ou bien :

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_\alpha}{2M_\alpha} \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \quad (\text{I. 4})$$

T_e et T_z sont respectivement l'énergie cinétique totale des électrons et des noyaux, les termes restants désignent les énergies d'interaction coulombiennes électron-électron, noyau-noyau, noyau-électron. Avec m la masse de l'électron et M_α la masse du noyau. L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_z + \hat{U}_e + \hat{U}_z + \hat{U}_{eZ}) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots) \quad (\text{I. 5})$$

Cette équation contient $3(Z+1) N_\alpha$ variables, et puisque on trouve dans un cm^3 d'un solide cristallin près de 10^{22} atomes, il est plus qu'évident que l'on ne saurait obtenir une solution car il s'agit d'un problème à N corps qui n'est résolu qu'en moyennant un certain nombre d'approximations. A l'ordre zéro on trouve l'approximation de Born-Oppenheimer dite aussi l'approximation adiabatique [2].

I.3 Les différentes approximations

I.3.a L'approximation de Born-Oppenheimer

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus supérieure à celle des électrons.

L'hypothèse la plus grossière que l'on pourrait faire est celle qui imposerait que les noyaux atomiques soient immobiles. En adoptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction entre ions devient constante, mais que l'on peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine.

Compte tenu de ce que $\hat{T}_Z = 0$ et $\hat{U}_Z = Cst$ nous pouvons définir une fonction d'onde Ψ_e comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau hamiltonien, c'est l'hamiltonien des électrons qui est donné par :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{U}_e + \hat{U}_{eZ} \quad (\text{I. 6})$$

Ou bien :

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \\ j \neq i}} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (\text{1. 7})$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{I.8})$$

$$\left[\sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \\ j \neq i}} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha^0|} \right] \Psi_e(r, R_\alpha^0) = E_e(R_\alpha^0) \Psi_e(r, R_\alpha^0) \quad (\text{I. 9})$$

Dans cette équation comme dans l'expression de Ψ_e , le R_α^0 figure non plus comme une variable mais plutôt comme un paramètre.

E_e représente l'énergie des électrons qui se meuvent dans le champ créé par des ions fixes.

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction. En outre, tous les termes de l'Hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à *l'approximation de Hartree*.

I.3.b Approche de Hartree

L'approximation de Hartree [3] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \Psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (\text{I.10})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock» [4] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons dans la résolution de l'équation de Schrödinger.

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \langle \Psi | \Psi \rangle \rangle} \quad (\text{I.11})$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde $\Psi_i(\mathbf{r})$ doit, (pour rendre minimale l'énergie moyenne $\langle H \rangle$), être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule. Dans la suite du texte, nous utiliserons les unités atomique ($\hbar = m_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$) avec la correspondance 1 u.a. de longueur = 0.529177 Å et 1 Ry = 13.605814 eV.

$$[-\nabla^2 + W(\mathbf{r}) + U_i(\mathbf{r})]\Psi_i(\mathbf{r}) = E_i\Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.12})$$

Le premier terme $W(r)$ représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les ions du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais. Le second terme est appelé potentiel moyen auto cohérent et qui représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état Ψ_j :

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(r')}{|r - r'|} d^3r' \quad (\text{I. 13})$$

avec, pour densité électronique au point r' :

$$\rho_i(r') = \sum_{j \neq i} |\Psi_j(r')|^2 \quad (\text{I. 14})$$

Il existe N équations de la forme (I.12) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(r)$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait une auto-cohérence des solutions trouvées. On distingue essentiellement trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger:

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO), utilisables pour les électrons quasi-liés, par exemple, pour les bandes « d » des métaux de transition.
- la méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW) [5] qui est mieux adaptée aux bandes de conduction de caractère « $s-p$ » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [6] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [7] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen à savoir Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «muffin-tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul.

I.3.c Approximation de Hartree-Fock

En 1927, Hartree proposa une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes polyélectroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes monoélectroniques [3].

A chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonctions d'onde à une particule, orthogonales entre elles :

$$\Psi = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_2(\mathbf{r}_2) \cdot \Psi_3(\mathbf{r}_3) \dots \cdot \Psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (\text{I.15})$$

En 1930, Fock a démontré que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde lorsqu'il s'agit des fermions [8]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique.

La méthode de Hartree-Fock [4] permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à n électrons et N noyaux dans laquelle la fonction d'onde polyélectronique Ψ_{HF} est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater composé d'orbitales de spins monoélectroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\mathbf{r}_1) & \Psi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \dots & \Psi_1(\mathbf{r}_N) \\ \Psi_2(\mathbf{r}_1) & \Psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \dots & \Psi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_N(\mathbf{r}_1) & \Psi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \dots & \Psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.16})$$

I.4 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

I.4.a Introduction

Le concept fondamental de la fonctionnelle de la densité consiste à exprimer l'énergie d'un système électronique en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ qui minimise l'énergie du système. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas et Fermi [9] exprimant toutes les contributions d'énergie totale (cinétique aussi bien que

électrostatique) en termes de la densité électronique. Cette approche consiste à subdiviser le système inhomogène en un comportement d'un gaz homogène de densité constante. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système existe depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais elle n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [1] ainsi que ceux de Kohn et Sham en 1965 [10] et qui ont présenté la meilleure procédure de réalisation de la DFT. Les équations de Kohn-Sham traitent le problème à N corps à l'aide d'un système d'équations de Schrödinger et le transformant en un problème à un seul corps dans un champ effectif, prenant en compte toutes les interactions et fournissent une base théorique principale pour le calcul de la structure de bandes.

I.4.b Théorème de Hohenberg-Kohn

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn [1] sont relatifs à tout système d'électrons (fermions) dans un champ externe $V_{ext}(r)$ tel que celui induit par les noyaux. Ces théorèmes sont les suivants :

- **Théorème 1:** Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$.
- **Théorème 2:** L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique, $E = E(\rho)$, et le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho(r) = \rho_0(r)$ (principe variationnel). Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonction de cette densité électronique de l'état fondamental.

Une extension de ces propriétés à un système magnétique est faisable, à condition que E devienne une fonctionnelle des deux états de spin : $E[\rho] = E[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$.

Sous cette forme, l'applicabilité et l'utilité de la DFT dépend de la forme de la fonctionnelle de densité ρ , dont les deux théorèmes précédents ne donnent aucune indication. Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment « exactes » permettant de traiter ρ .

I.4.c Les équations de Kohn et Sham

Les équations de Kohn-Sham publiées en 1965 [10], ont permis de faire de la DFT un outil pratique pour obtenir l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique. Leur formulation est basée sur l'idée suivante :

- Le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentées par des fonctions d'onde mono-particules $\Psi_i(\mathbf{r})$. Ce système de particules à l'état fondamental possède la même densité électronique, donc la même énergie $E[\rho]$ que le gaz électronique réel.

$$H_{KS}\Psi_i = [T_e(\mathbf{r}) + V_{eff}(\mathbf{r})]\Psi_i = \varepsilon_i\Psi_i \quad (\text{I.17})$$

où $T_e(\mathbf{r})$ est l'énergie cinétique des particules fictives sans interaction et ε_i l'énergie de l'état $\Psi_i(\mathbf{r})$. Les particules fictives subissent un potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$, somme de trois potentiels :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.18})$$

$V_{ext}(\mathbf{r})$ est le potentiel externe créé par les noyaux, $V_H(\mathbf{r})$ est le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombienne classique entre les particules de gaz électronique et $V_{xc}(\mathbf{r})$ est le potentiel d'échange-corrélation. Ces deux derniers termes s'expriment très simplement en fonction de la densité électronique :

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \quad (\text{I.19})$$

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc} \rho(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{I.20})$$

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ainsi que le développement amenant aux équations mono-particules de Kohn et Sham sont parfaitement rigoureux et sont obtenus sans avoir recours à des approximations. Cependant, la fonctionnelle d'échange-corrélation $V_{xc}(r)$ qui apparaît dans les équations rend toute résolution exacte impossible, du fait que sa forme analytique étant inconnue.

I.4.d Echange et corrélation

L'énergie d'échange-corrélation est simplement l'énergie d'interaction électrostatique entre l'électron et le trou d'échange-corrélation qui l'entoure. Le trou d'échange-corrélation sert à traduire la diminution de densité électronique dans tout l'espace entraînée par la présence d'un électron en un point particulier. Le trou d'échange-corrélation est créé par trois effets:

- Un effet de correction de " Self-interaction ", c'est un effet classique qui stipule qu'un électron ne peut pas interagir avec lui-même.
- Le principe d'exclusion de Pauli, qui tend à éloigner dans l'espace deux électrons possédant des spins parallèles.
- La répulsion de coulomb, qui maintient deux électrons quelconques séparés en terme de distance.

Les deux premiers effets sont responsables de l'énergie d'échange, tandis que le troisième terme est responsable de l'énergie de corrélation.

L'expression exacte du potentiel d'échange-corrélation est inconnue. Elle est déterminée à partir des approximations qui traitent l'effet d'échange et de corrélation entre les électrons.

Les approximations les plus commodes sont:

- L'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation)
- L'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation).

I.4.e Approximation de la densité locale (LDA)

Dans cette approche on considère la densité électronique du solide semblable à celle d'un gaz d'électrons homogène, ce qui implique que les effets d'échange et de corrélation ont un caractère local. Dans ce cas, l'énergie d'échange-corrélation peut être écrite sous cette forme:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho)\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (\text{I.21})$$

Où ε_{xc} est l'énergie d'échange corrélation par particule d'un gaz d'électrons de densité uniforme ρ , qui a été paramétrée pour différentes valeurs de la densité électronique [11].

I.4.f Approximation du gradient généralisé (GGA)

Le succès de l'approximation de la densité locale a engendré le développement de l'approximation du gradient généralisé (GGA), en apportant une nette amélioration de celle-ci et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange et de corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité ρ et de sa variation locale $|\vec{\nabla}\rho|$. Une première approche (GGA) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux d'Herman et *al.* [12]. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})\varepsilon_x^{hom}] d^3\mathbf{r} \equiv \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_x^{hom}(\rho)F_{xc}[\rho|\vec{\nabla}\rho|] d^3\mathbf{r} \quad (\text{I.22})$$

Ou ε_x^{hom} est l'énergie d'échange d'un système homogène de densité $\rho(\mathbf{r})$. Il existe de nombreuses formes de F_{xc} , les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Becke (B88) [11], Perdew et Wang (PW91) [13] et Perdew, Burke et Ernzerhof [12].

I.5 Solution de l'équation de Kohn-Sham à une particule

Les orbitales de KS sont décrites par :

$$\Psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_j C_{ij} \varphi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (\text{I.23})$$

où $\varphi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients du développement.

La résolution des équations de KS se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la **figure (I.1)**.

On commence par introduire la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire:

$$H - \varepsilon_i S = 0 \quad (\text{I.24})$$

Où H représente la matrice Hamiltonienne et S représente la matrice de recouvrement.

Ensuite la nouvelle densité électronique ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées. Si les calculs ne concordent pas, on mélange la densité électronique ρ_{out} avec la densité électronique initiale ρ_{in} pour construire une nouvelle densité électronique de départ de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \quad (\text{I.25})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mélange, la procédure itérative se poursuit jusqu'à ce que la convergence souhaitée soit obtenue.

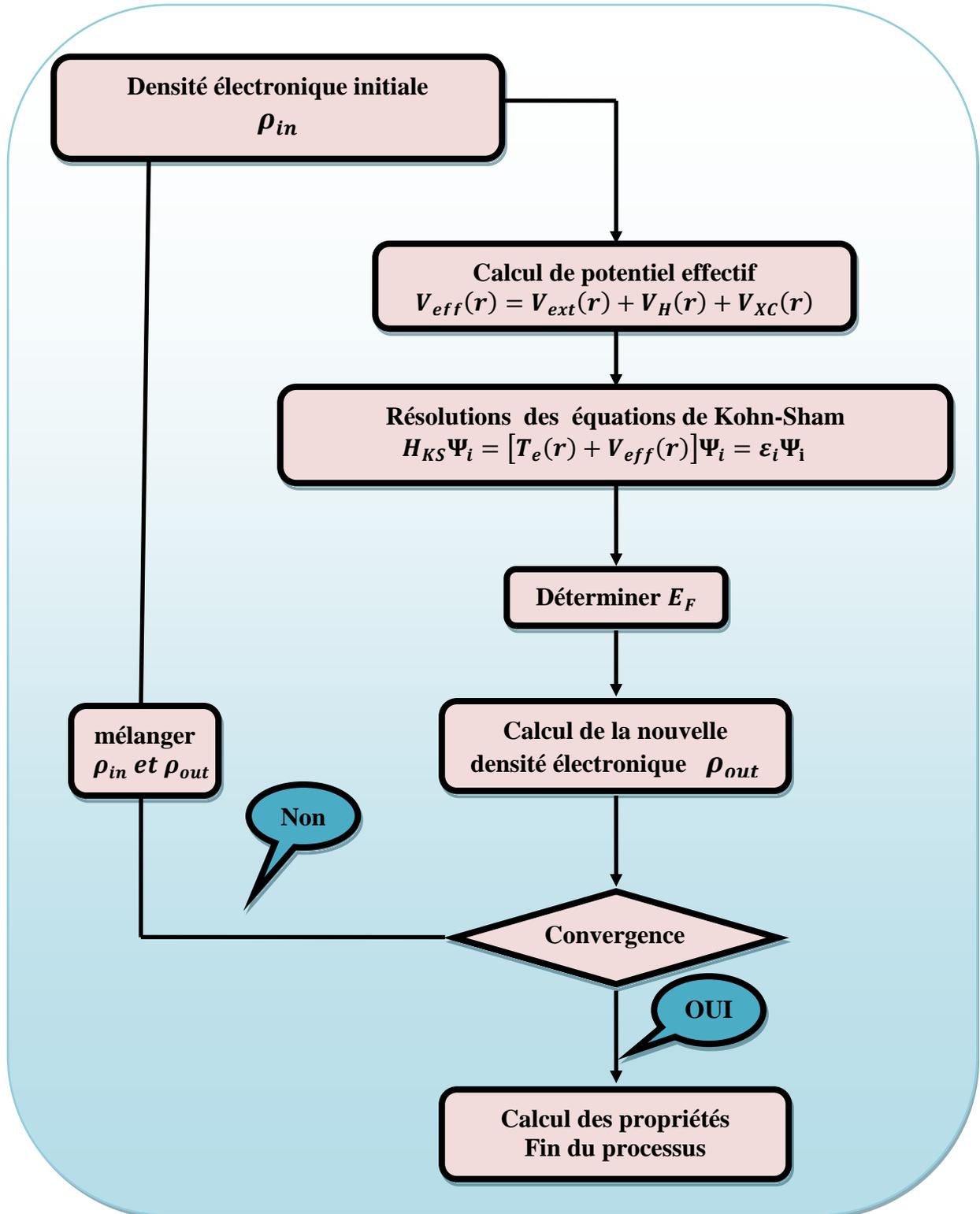


Figure I.1 L'organigramme du cycle auto-cohérent utilisé dans la résolution des équations de Kohn-Sham.

Références

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) 864–871. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, *Ann. Phys.* (1927) 457–484. <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- [3] D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non - Coulomb Central Field . Part I . Theory, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24 (1928) 89–110. [doi:10.1017/S0305004100011919](https://doi.org/10.1017/S0305004100011919).
- [4] J.C. Slater, A Simplification of the Hartree-Fock Method, *Phys. Rev.* 81 (1935) 385–390. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.81.385>.
- [5] O. TRUMAN, Woodruff, On the orthogonalized plane wave method for calculating energy Eigen-values in a periodic potential, in: California Institute of Technology, 1956: pp. 368–411.
- [6] C. Ambrosch-Draxl, Augmented Planewave Methods, *Phys. Scr.* T109 (2004) 48. [doi:10.1238/physica.topical.109a00048](https://doi.org/10.1238/physica.topical.109a00048).
- [7] P. Mavropoulos, N. Papanikolaou, The Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) Green Function Method I . *Electronic Structure of Periodic Systems*, 31 (2006).
- [8] Leningrad, V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems), (1930) 126–148.
- [9] R. Von I Fermi, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente., (1928) 73–79.
- [10] W. KOHN, L.J. SHAM, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 385 (1965).
- [11] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry . III . The role of exact exchange, 5648 (2001). [doi:10.1063/1.464913](https://doi.org/10.1063/1.464913).
- [12] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, (1996) 3865–3868.
- [13] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B.* 45 (1992) 244–249.

Chapitre II: Méthode des ondes planes augmentées linéarisées

II.1. Introduction

Toutes les propriétés de la matière solide sont gouvernées par le comportement des électrons et des phonons dans le réseau cristallin. Plusieurs méthodes théoriques ont été conçues pour décrire le comportement des électrons à l'aide de la mécanique quantique en résolvant l'équation de Schrödinger. Elles sont classées en trois catégories:

- i. Les méthodes empiriques sont celles qui sont basées sur des données expérimentales.
- ii. Les méthodes semi-empiriques sont celles qui utilisent un minimum de données expérimentales avec des données fondamentales.
- iii. Les méthodes *ab-initio* utilisent uniquement quelques données fondamentales sans utiliser des paramètres ajustables ou empiriques.

C'est cette dernière catégorie qui nous intéresse dans ce travail, elle est aussi formée de plusieurs méthodes qui se différencient entre elles par le choix de la base des fonctions d'onde et du potentiel qui règne dans le réseau cristallin par exemple:

- i. La méthode ASW (Augmented Sphere Waves) fait appel à des ondes sphériques.
- ii. L'approximation ASA (Atomic Sphere Approximation) consiste à faire un recouvrement des sphères de manière à remplir tout l'espace, supprimant ainsi la zone interstitielle du calcul.
- iii. La méthode FP-LMTO (Full-Potential Linearized Muffin-tin Orbitales) utilise des produits de fonctions de Hankel et d'harmoniques sphériques.
- iv. La méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves) utilisée dans cette thèse sera présentée d'une manière détaillée dans le paragraphe suivant.

II.2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

II.2.a. Introduction

En 1937, Slater [1] a développé la méthode des ondes planes augmentées (APW), suivie de plusieurs améliorations faites par Anderson [2]. Actuellement elle est devenue la méthode des

ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), elle est l'une des plus précises et très employée aujourd'hui, elle est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.2.b. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

L'objectif de la méthode des ondes planes augmentées (APW) consiste à résoudre l'équation de Schrödinger à un électron dans le potentiel périodique du cristal. Pour faciliter la résolution de cette équation, Slater proposa une procédure radiale en introduisant l'approximation muffin-tin dans la description du potentiel cristallin [1].

Elle consiste à diviser le cristal en deux régions, une région sphérique de rayon R_{MT} et une autre interstitielle (Figure: II.1).

Le potentiel est développé sous la forme suivante :

$$\mathbf{V}(\vec{r}) = \begin{cases} \mathbf{V}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \leq R_{MT} \\ \mathbf{0} & \mathbf{r} > R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

Les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée.

- Ondes planes dans la région interstitielle.
- Solution radiale de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère muffin-tin.

Donc la fonction d'onde peut être écrite sous la forme :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & \mathbf{r} > R_{MT} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \leq R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.2})$$

Ω : Volume de la maille élémentaire.

A_{lm} : Coefficients de développement harmonique sphérique Y_{lm} .

C_G : Coefficients de développement en ondes planes.

$U_l(r)$: La solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.3})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-tin et E_l l'énergie de linéarisation.

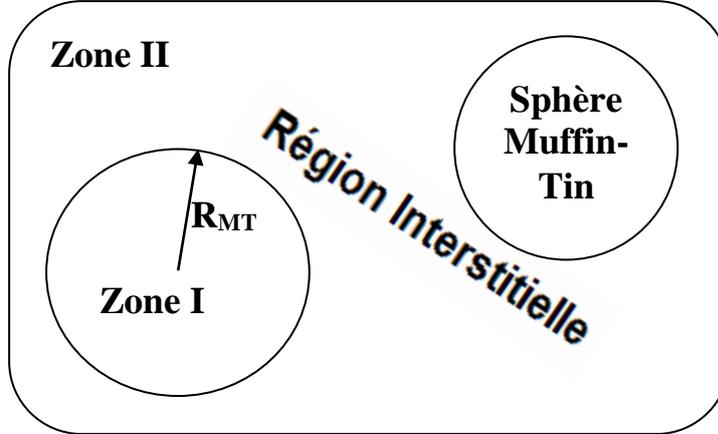


Figure. II.1 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Les fonctions radiales sont définies par l'équation (II.3), elles sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère. Comme le montre l'équation suivante:

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.4})$$

U_1, U_2 : sont les solutions radiales correspondant aux énergies E_1 et E_2 . Le choix des fonctions d'ondes par Slater, consiste à prendre les fonctions type ondes planes pour la région interstitielle car les électrons évoluent dans un potentiel constant donc sont considérés libres. Par contre à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin ou règne un potentiel sphérique ce sont les fonctions radiales qui peuvent-être solution de l'équation de Schrödinger mais lorsque l'énergie de linéarisation se confond avec la valeur propre E .

Cette approximation est satisfaisante pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, mais elle devient de moins en moins correcte avec la diminution de la symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes

existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R)} \sum_G C_G J_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|R) Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \quad (\text{II. 5})$$

J_l : sont les fonctions de Bessel sphériques.

Où l'origine est prise au centre de la sphère, de rayon R . Les coefficients A_{lm} sont complètement déterminés par ceux des ondes planes. Les paramètres d'énergie E_l sont les coefficients variationnels de la méthode (APW).

Donc les solutions II-2 deviennent:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{l,m} i^l \frac{J_l(|\vec{K} + \vec{G}|\vec{r})}{U_l(E, r)} U_l(E, r) Y_{lm} \dot{Y}_{lm}(\theta_{\vec{g}} + \varphi_{\vec{g}}) \quad (\text{II. 6})$$

$(\theta_{\vec{g}} + \varphi_{\vec{g}})$ sont les coordonnées sphériques du vecteur $(\vec{K} + \vec{G})$

Ensuite les A_{lm} sont déterminés par les coefficients des ondes C_G et les paramètres de l'énergie E_l , sachant que ces derniers sont variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice G et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (APW).

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction radiale du fait que les coefficients A_{lm} contiennent le terme $U_l(R)$ au dénominateur. Il est possible de trouver des valeurs de l'énergie E_l , à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction $U_l(R)$ s'annule, à ce moment les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est le problème de l'asymptote.

Le manque de la liberté variationnelle dû à la fixation de E_l conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation.

Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [3] et Anderson [2].

II.2.c. La méthode LAPW

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (II.3) et la fonction $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.7})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité du potentiel avec les ondes planes de l'extérieur. Ainsi les fonctions d'onde sont définies comme des ondes planes augmentées linéairement et deviennent les fonctions de base de la méthode FP-LAPW :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r \leq R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.8})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l ils sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère légèrement de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, \mathbf{r}) = U_l(E_l, \mathbf{r}) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, \mathbf{r}) + \mathcal{O}[(E - E_l)^2] \quad (\text{II.9})$$

Où $O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, les fonctions d'onde correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre $(E - E_l)^2$ et sur l'énergie de bandes de l'ordre $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En générale, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera plus dans la méthode FP-LAPW.

Takeda et Kubler [4] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N - 1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée.

On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que la méthode FP-LAPW standard. Singh [5] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

II.2.c.1. La méthode LAPW+lo

Les états électroniques sont classés en trois catégories : les états de cœur, les états de semi cœur et les états de valence. Les états de cœur sont complètement enfermés à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin », ils sont caractérisés par le fait qu'ils ne participent pas directement dans la liaison chimique avec les autres atomes et ils sont traités comme étant dans un atome libre mais

soumis à un potentiel extérieur due aux états de valence. Les états de valence sont situés à l'extérieur de la sphère «Muffin-tin» et participent à la liaison chimique. Les états semi-cœur sont des états intermédiaires entre les états de cœur et de valence. Ils ont une énergie plus grande que celle des états de cœur avec un nombre quantique principal plus faible que celui des états de valence. On peut citer à titre d'exemple les états p du cuivre: une option est de traiter les états de faible énergie " $3p$ " comme des états de cœur et en considérant les états " $4s$ " comme états de valence. Cependant, il existe, dans ce cas, une fraction de charge en dehors de la sphère atomique «Muffin-tin» dans la mesure où les états " $3p$ " sont d'énergie trop élevée pour être confinés dans cette sphère. Ce problème est rencontré notamment lorsque les faibles distances de liaison ne permettent pas d'agrandir suffisamment la sphère «Muffin-tin», en particulier lorsque le composé est étudié en fonction de la pression ou lorsque les atomes sont déplacés de leurs positions d'équilibre afin d'étudier les vibrations du réseau. Une autre possibilité serait d'envisager le traitement des états " $3p$ " et " $4p$ " dans la région de valence mais la base manquerait alors de flexibilité pour traiter une telle situation. Pour résoudre ce problème, Singh [5] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions c'est ce qu'on appelle le concept des orbitales locales (LOs).

II.2.d. Les fonctions de base

Dans la méthode FP-LAPW les différentes bases utilisées sont :

- Dans les sphères atomiques, les solutions pour un potentiel ayant une symétrie sphérique sont des fonctions de base atomiques qui consistent en une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r, E)$ et de leurs dérivées multiples par les harmoniques sphériques.
- Dans la région interstitielle, les fonctions de base sont des ondes planes.

La construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer les fonctions radiales $U_l(r)$ et leur dérivée par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$, et les coefficients A_{lm} et B_{lm}

qui satisfont aux conditions aux limites.

Il existe deux types de fonctions radiales:

II.2.d.1. Les fonctions radiales non relativistes

Dans ce cas, les fonctions radiales $U_l(r)$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger pour le potentiel sphérique $V(r)$ dans la sphère muffin-tin pour $l = 0$ et pour une énergie de linéarisation E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.10})$$

Où la condition aux limites est respectée $rU_l(0) = 0$

La dérivée par rapport à l'énergie E_l est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.11})$$

En appliquant la condition de normalisation pour les solutions radiales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (\text{II.12})$$

U_l est une solution homogène de l'équation inhomogène (II.11), de la forme :

$$h_l \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l \quad (\text{II.13})$$

R_α est le rayon de la sphère Muffin-tin.

L'orthogonalité entre $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ nous donne :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{II.14})$$

La norme de $\dot{U}_l(r)$, soit ($\|\dot{U}_l\|$), indique l'ordre de grandeur de l'énergie E_l .

Les erreurs sur l'énergie E_l sont acceptables quand : $\|\dot{U}_l\| |E_l - E| \leq 1$

Si un tel choix n'est pas vérifié, on peut faire d'autres démarches.

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie E_l appartenant à chaque état.
- Utiliser un développement sous forme d'orbitales locales (méthode quadratique).

- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de la dérivée de U_l .

II.2.d.2. Les fonctions radiales relativistes

Les corrections relativistes deviennent importantes uniquement lorsque l'énergie cinétique des électrons est importante.

Puisque les bandes d'énergie qui ont un intérêt dans les solides sont petites, ceci signifie que les effets relativistes sont pris en compte dans les régions où le potentiel est fortement négatif (à proximité du noyau). Dans la méthode FP-LAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT et sont négligés dans la région interstitielle [6], puisque les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière, et dans la région interstitielle la vitesse de l'électron est limitée par le cut-off dans l'espace des k .

En fait, la modification relativiste consiste à remplacer les équations (II.10) et (II.11) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie, et de retenir les termes relativistes lors de l'évolution de la contribution de la sphère aux éléments de la matrice hamiltonienne.

Koelling et Harmon [7], Macdonald et ses collaborateurs, ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

II.2.e. La détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être contenues aux limites des sphères muffin-tin. Pour les obtenir on utilise:

- La valeur et la dérivée radiale de la décomposition du moment angulaire des ondes planes.
- La valeur de la fonction radiale U_l et de sa dérivée \dot{U}_l à la limite de la sphère.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle:

$$\varphi(\mathbf{k}_n) \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}}$$

Ω est le volume de la cellule élémentaire et \mathbf{k}_n est un vecteur du réseau réciproque:

$$\varphi(\mathbf{k}_n) = \sum_{lm} [A_{lm} \mathbf{U}_{lm}(E_l) + B_{lm} \mathbf{U}(E_l)] Y_{lm}(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 15})$$

La condition aux limites à la surface de la sphère muffin-tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh .

$$\varphi(\mathbf{k}_n, R_\alpha) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{lm} i^l j_l(\mathbf{k}_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(K_N) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{II. 16})$$

Avec : $\mathbf{k}_n = \mathbf{k} + \mathbf{K}_n$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$A_{lm}(\mathbf{k}_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(\mathbf{k}_n) a_l(\mathbf{k}_n) \quad (\text{II. 17})$$

$$B_{lm}(\mathbf{k}_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(\mathbf{k}_n) b_l(\mathbf{k}_n) \quad (\text{II. 18})$$

avec

$$\begin{cases} a_l(\mathbf{k}_n) = \frac{\dot{U}(\frac{d}{dr}) j_l(\mathbf{k}_n, R_\alpha) - (\frac{d\dot{U}}{dr}) j_l(\mathbf{k}_n, R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[(\frac{dU_l}{dr}) \dot{U}_l - U_l (\frac{d\dot{U}_l}{dr}) \right]} \\ b_l(\mathbf{k}_n) = \frac{(\frac{dU_l}{dr}) j_e(\mathbf{k}_n, R_\alpha) - U_l (\frac{d}{dr}) j_e(\mathbf{k}_n, R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[(\frac{dU_l}{dr}) \dot{U}_l - U_l (\frac{d\dot{U}_l}{dr}) \right]} \end{cases} \quad (\text{II. 19})$$

II.2.f. Représentation de la densité de charge et du potentiel

La solution des équations de Kohn et Sham obtenue par la méthode LAPW est basée sur l'utilisation de la double représentation des fonctions d'ondes, de la charge et du potentiel, on va considérer les cas suivants :

1. A l'intérieur des sphères, la densité possède la symétrie du site.
2. La densité dans la région interstitielle a la symétrie du groupe d'espace.
3. La densité est une quantité réelle.

4. Les densités à l'intérieur des atomes, reliées par des opérations de symétrie, sont identiques.

Le potentiel, comprend le terme d'échange et de corrélation, le terme coulombien $V_H(r)$ et le potentiel nucléaire.

II.2.f.1. Le potentiel coulombien

Le terme coulombien $V_C(r)$ est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge.

$$\nabla^2 V_C(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II.20})$$

La résolution de cette équation se fait avec la méthode dite de pseudo charge, basée sur deux observations :

- ✓ La densité de charge est continue, elle varie rapidement dans la région sphérique et lentement dans la région interstitielle.
- ✓ Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multi-pôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

II.2.f.2. Le potentiel d'échange et de corrélation

Le potentiel d'échange et de corrélation traité par l'approximation de la densité locale (LDA) ou l'approximation du gradient généralisé (GGA) est non linéaire, de ce fait, il doit être calculé dans l'espace réel ou il est linéaire et diagonal. Le problème donc consiste à transformer la densité de charge dans l'espace réel, ce qui permet le calcul de V_{eff} qui contient le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} , puis on le transforme à nouveau dans la représentation LAPW (la procédure est illustrée sur la figure (II-2)).

La procédure qui doit être appliquée dans la région interstitielle consiste à utiliser la transformée de Fourier [8,9] pour obtenir directement la charge interstitielle dans l'espace réel.

Les coefficients des ondes planes sont construits à partir de la représentation en étoile de la charge interstitielle. Ensuite une transformation de Fourier rapide *FFT* est utilisée pour

transformer ces valeurs dans la grille de l'espace réel. Le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} est calculé à chaque point de la maille. La transformée de Fourier rapide est utilisée par la suite pour transformer V_{xc} en une représentation d'ondes planes, pour laquelle les coefficients des étoiles sont obtenus.

Une procédure similaire est utilisée à l'intérieur de la sphère, sauf que les transformations sont différentes à cause des différentes représentations de ρ . Puisque la variation radiale est déjà sur la maille de l'espace réel et les transformations ne sont pas nécessaires pour ces coordonnées, alors le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} peut être calculé séparément pour chaque valeur de la grille radiale. Ainsi, les transformations sont intervenues entre la représentation en harmoniques du réseau et la maille de l'espace réel.

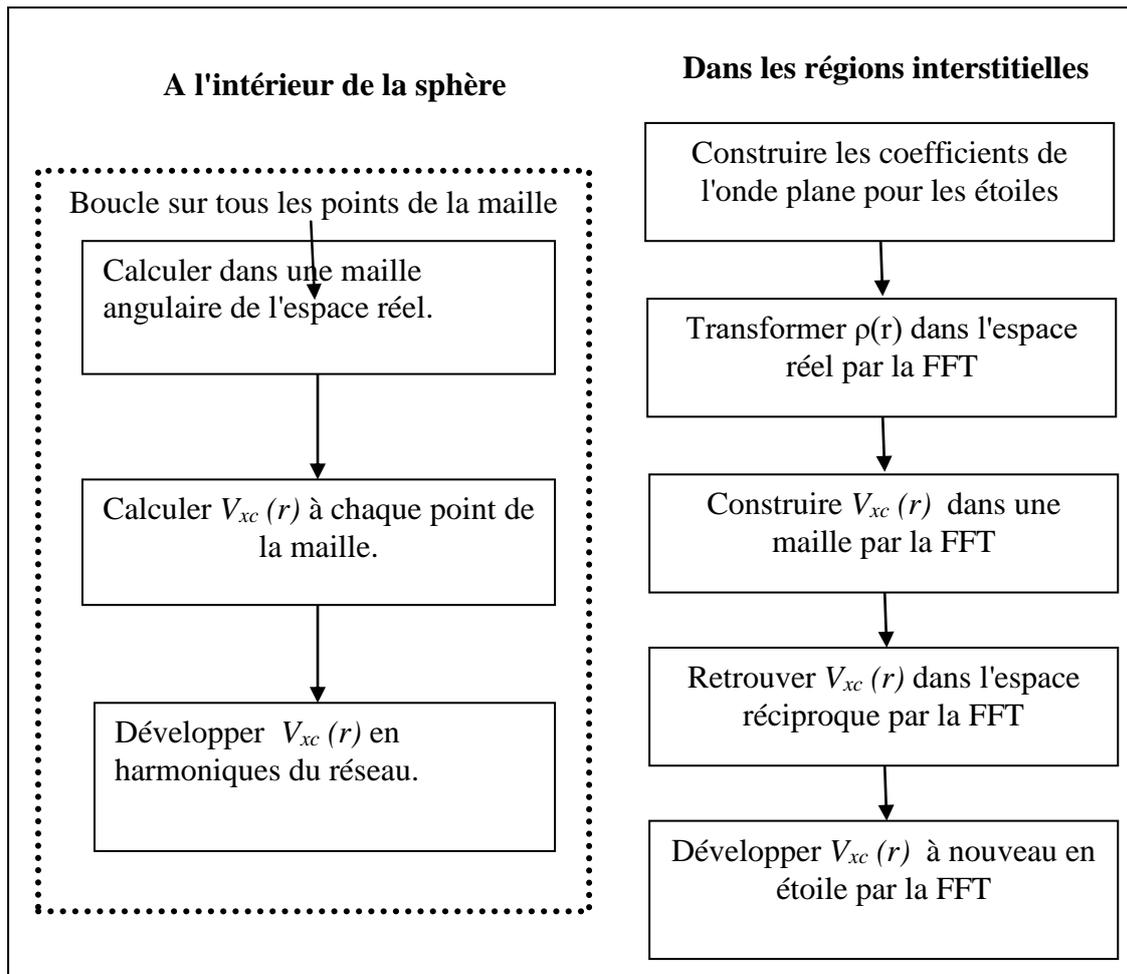


Figure. II.2: Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

II.3 Le code Wien2k

Le code Wien2k est une implémentation de la méthode FP-LAPW. Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [10]. Ses applications sont nombreuses, telles que le gradient du champ électrique, les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques.

Le code Wien2k est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELL SCRIPT. Le rôle des différents programmes est montré sur la figure (II.3)

Le calcul se fait en trois étapes :

1. Initialisation : pour déterminer les propriétés d'un matériau donné, il faut générer les données de départ qui se trouvent dans le fichier case.struct. Ce dernier contient le paramètre du réseau, la structure cristalline, les rayons muffin-tin, les opérations de symétrie...etc. Cette étape est faite pour la préparation du cycle SCF. Ces éléments sont générés par une série de petits programmes:

NN : donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon de la sphère muffin-tin.

LSTART : génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande (c'est à dire états de cœur et états de valence, avec ou sans orbitales locales ...).

SYMMETRY : génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGGEN : génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

2. Calcul SCF : le cycle SCF comprend les étapes suivantes :

LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : calcule les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres).

LAPW2 : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

LCORE : calcule les états de cœur et les densités.

MIXER : mélange les densités de valence et du cœur pour produire la nouvelle densité.

3. Calcul des propriétés : le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

OPTIMISE : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

TETRA : calcule la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

OPTIC : calcule les propriétés optiques.

XSPEC : calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

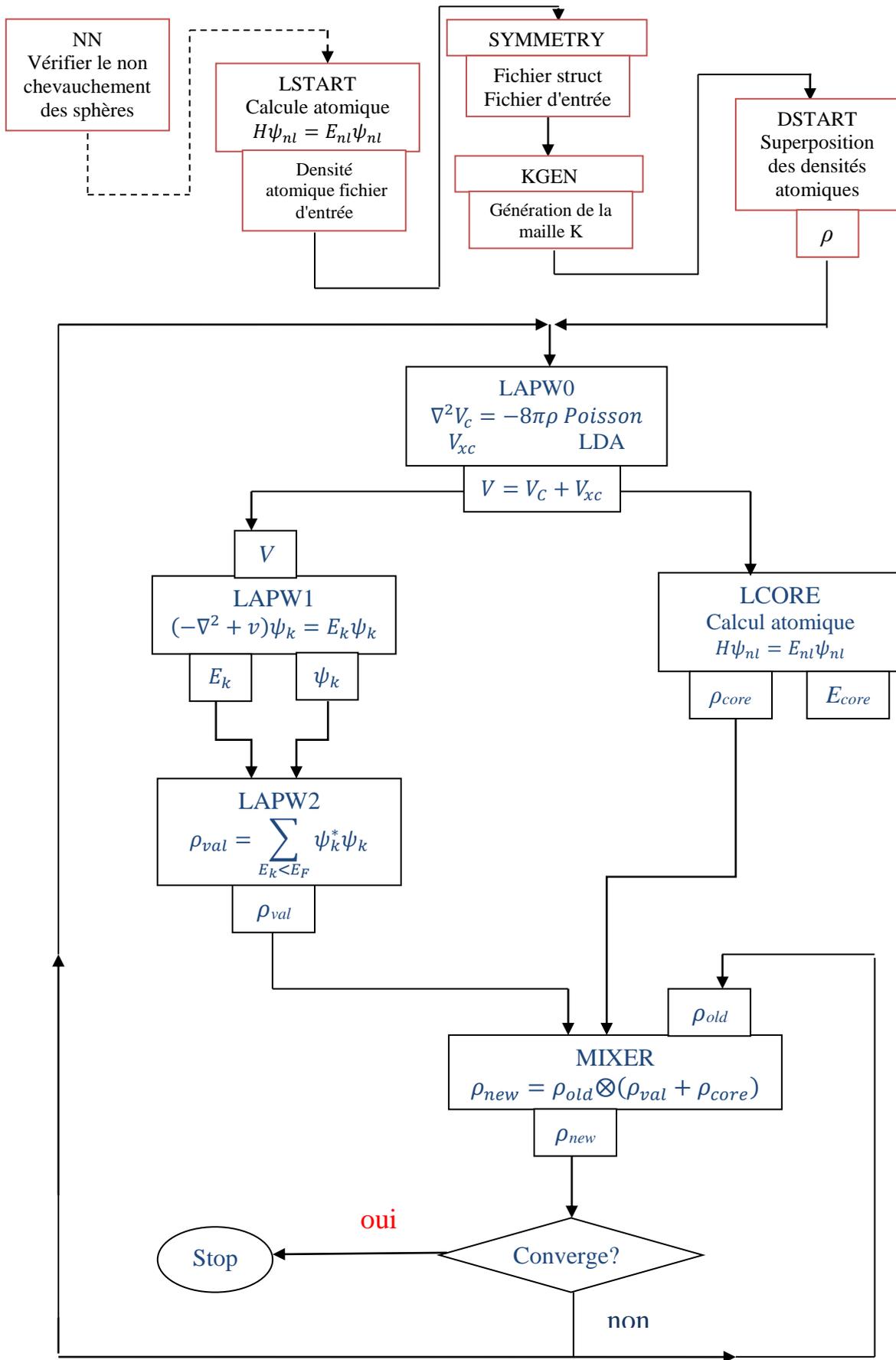


Figure II.3. Structure du code Wien2k [16].

Références

- [1] J. C. Slater, Wave Functions in a Periodic Potentia, *Phys. Rev.* 51 (1937) 846–851.
- [2] O.K. Andersen, October 1975, *Weatherwise*. 28 (1975) 276–283.
doi:10.1080/00431672.1975.9931783.
- [3] D.D. Koelling, G.O. Arbman, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: Application to copper, *J. Phys. F Met. Phys.* 5 (1975) 2041–2054. **doi:10.1088/0305-4608/5/11/016.**
- [4] T. Takeda, J. Kubler, Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations, *J. Phys. F Met. Phys.* 9 (1979) 661–672. **doi:10.1088/0305-4608/9/4/013.**
- [5] D. Singh, H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented plane-wave calculations, *Phys. Rev. B.* 43 (1991).
- [6] P. Novák, F. Boucher, P. Gressier, P. Blaha, K. Schwarz, Electronic structure of the mixed valence system, *Phys. Rev. B.* 63 (2001) 235114. **doi:10.1103/PhysRevB.63.235114.**
- [7] D.D. Koelling, B.N. Harmon, A technique for relativistic spin-polarised calculations, *J. Phys. C Solid State Phys.* 10 (1977) 3107–3114. **doi:10.1088/0022-3719/10/16/019.**
- [8] W. Watkins, R. Singleton, T. Poulter, Comments on “spectral analysis of the calls of the male Killer Whale,” *IEEE Trans. Audio Electroacoust.* 16 (1968) 523.
doi:10.1109/TAU.1968.1162017.
- [9] A.D. McLaren, Optimal Numerical Integration on a Sphere, *Math. Comput.* 17 (2006) 361. **doi:10.2307/2003998.**
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, Wien, Austria, 2001. citeulike-article-id:6205108.

Chapitre III:
Etude des propriétés physiques
des oxydes des inter-alcalins $KNaO$ et $RbNaO$

III.1 Introduction

Les chalcogénures des métaux inter-alcalins représentent une classe intéressante de composés synthétisés pour la première fois dans les années 1980 et qui ont fait par la suite l'objet d'une attention accrue. Avec leur formule générale ABC , où A et B représentent différents métaux alcalins (Li, Na, K, Rb et Cs) et C est un chalcogène (O, S, Se et Te), seules leurs structures cristallines et leurs couleurs ont été caractérisées[1–11]. En 1996, Sabrowsky et *al.* [12] ont élaboré une approche empirique pour prévoir si les chalcogénures de métaux alcalins peuvent être cristallisés dans les structures de type anti- $PbCl_2$ ou anti- $PbFCl$, cette approche est basée sur les deux relations suivantes :

☒ Lorsque $Q_m(ABC) = \frac{V_m(A_2C)}{V_m(B_2C)} \leq 1.45$ le matériau épouse la structure anti- $PbFCl$ (Tetragonale).

☒ Et lorsque $Q_m(ABC) = \frac{V_m(A_2C)}{V_m(B_2C)} > 1.45$ le matériau épouse la structure anti- $PbCl_2$ (Orthorhombique), où V_m est la masse molaire. Ces matériaux sont classés dans le tableau (III.1).

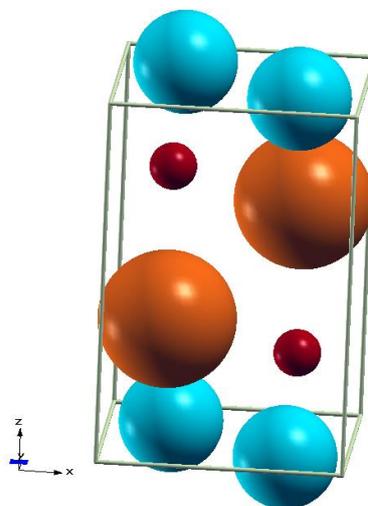
Les premiers oxydes de métaux alcalins étudiés étaient $KNaO$ et $RbNaO$ par Sabrowsky et Schröer [1]. Ces matériaux ont été caractérisés uniquement en termes de structure cristalline en tant que type anti- $PbFCl$ avec un groupe d'espace ($P4/nmm$) également appelé Cu_2Sb -type. Dans ces structures, les atomes de métaux alcalins K et Rb sont situés dans le site de Wyckoff 2c ($1/4, 1/4, z_A$) et les atomes de Na et de O occupent les sites de Wyckoff 2a ($3/4, 1/4, 0$) et 2c ($1/4, 1/4, z_O$), respectivement, où z_A et z_O sont les paramètres de structure interne décrivant les positions des atomes K (Rb) et O le long de l'axe z (figure III.1). En raison de leur symétrie, les composés $KNaO$ et $RbNaO$ sont tous les

deux des composants d'oxydes non-centro-symétriques (NCS), utiles pour de nombreuses applications telles que la pyroélectricité, la piézoélectricité, comportement de ferroélectricité et comportement optique non linéaire de second ordre (NLO)[13]. Il est important de signaler que jusqu'à présent et à notre connaissance, aucune étude, théorique ou expérimentale relative aux propriétés électroniques, optiques et élastiques n'a été publiée .

Structure anti- $PbFCl$ (Tetragonale)				structure anti- $PbCl_2$ (Orthorhombique)			
Composé	$V_m (A_2C)$	$V_m (B_2C)$	$Q_m(ABC)$	Composé	$V_m (A_2C)$	$V_m (B_2C)$	$Q_m(ABC)$
NaLiS	42.51	28.34	1.50	RbKS	70.61	61.51	1.15
KNaO	40.21	25.88	1.55	RbKO	46.51	40.21	1.16
CsNaTe	93.20	59.10	1.58	KNaSe	60.79	47.53	1.28
RbNaS	70.61	42.51	1.66	KNaTe	82.10	59.00	1.39
CsNaSe	79.20	47.53	1.67	NaLiTe	59.00	41.90	1.41
CsNaS	72.10	42.51	1.70	NaLiSe	47.53	32.85	1.45
RbNaO	46.51	25.88	1.80	KNaS	61.51	42.51	1.45
KLiSe	60.79	32.85	1.85				
KLiTe	82.10	41.90	1.96				
KLiS	61.51	28.34	2.17				
RbLiSe	77.64	32.85	2.36				
RbLiS	70.61	28.34	2.49				

Tableau III.1. Classification des chalcogénures des métaux inter-alcalins dans les deux structures cristallines anti- $PbFCl$ (Tetragonale) et anti- $PbCl_2$ (Orthorhombique). V_m en (cm^3/mol) [12].

Figure III.1. la structure cristalline des composés ternaires $KNaO$ ($RbNaO$), ou les atomes rouges sont des "O" ,les atomes bleus sont des "Na" et les atomes oranges sont des "K(Rb)".



Dans ce chapitre, nous présentons l'étude détaillée des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés ternaires $KNaO$ et $RbNaO$. Nous présentons dans la section suivante III.2, les résultats obtenus, tandis que leurs discussions sont présentées dans la section III.3, et nous terminons avec une conclusion dans la section III.4.

III.2 Détails de calcul

Le calcul a été fait dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT par la méthode FP-LAPW implémentée dans le code Wien2K[14–16]. En effet, l'énergie d'échange et de corrélation a été traitée par l'approximation du gradient généralisé (WC-GGA) proposée par Wu et Cohen[17]. Par contre dans l'étude des propriétés électroniques nous avons employé, le schéma d'Engel-Vosko (EV-GGA) [18] et le potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ) proposé par Tran et Blaha [19] pour corriger la sous-estimation du gap dans les deux approximations LDA et GGA [20,21]. La coupure des ondes planes a été utilisée avec la condition $R_{MT}K_{max} = 7$, où R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère muffin-tin et K_{max} est le plus grand vecteur k de l'expansion de l'onde plane. Le rayon muffin-tin (R_{MT}) est choisi pour être le plus large possible lorsque les sphères ne se chevauchent pas. Les configurations électroniques $5s^1$ pour Rb , $4s^1$ pour K , $3s^1$ pour Na et $2s^2 2p^4$ pour O sont pris comme états de valence. L'échantillonnage en zone Brillouin (BZ) a été effectué dans le schéma Monkhorst-Pack [22] avec $11 \times 11 \times 7$ k -points, ce qui correspond à 84 points irréductibles dans la premier zone de Brillouin (BZ). La convergence des cycles auto-cohérents (self-consistant) n'est pas atteinte que lorsque l'énergie totale est stable à 0.1mRy.

III.3 Résultats et Discussions

III.3.a Propriétés structurales

Dans les conditions normales, $KNaO$ et $RbNaO$ cristallisent dans la structure tétragonale de type anti- $PbFCl$, avec le groupe d'espace $P4/nmm$ (n°129). La cellule conventionnelle contient deux unités de formule dans lesquelles les atomes K et Rb sont

positionnés en $2c$ (0, 0, z_A), l'atome de Na en $2a$ (0, 0, 0) et l'atome O en $2c$ (0, 0,5, z_O), où $z_A = 0,364, 0,305$ et $z_O = 0,794, 0,858$ pour les composés ternaires $KNaO$ et $RbNaO$, respectivement [1].

Afin d'étudier les propriétés de l'état fondamental des deux composés ternaires, les énergies totales ont été calculées comme suit: premièrement, le rapport (c/a) et z sont relaxés pour chaque volume afin d'obtenir la structure cristalline optimisée qui minimise l'énergie totale. Ensuite on fait varier le rapport (c/a) pour un volume donné. Le meilleur rapport avec le volume correspondant est celui qui minimise l'énergie totale. En principe, la coordonnée interne z doit être également relaxée et la meilleure valeur c'est celle qui minimise l'énergie totale. Pour la coordonnée interne z , on constate que la valeur de la coordonnée relâchée est pratiquement égale à celle mesurée expérimentalement, ainsi, tous les calculs ont été effectués en utilisant la valeur mesurée. paramètres structuraux

Systèmes	Paramètres structuraux			z_A	z_O	B	B'
	a	c	c/a				
KNaO							
Ce travail	4.009	6.117	1.525	0.367	0.793	38.51	4.88
Expt[1]	4.002	6.214	1.553	0.364	0.794	-	-
RbNaO							
Ce travail	4.051	6.498	1.604	0.357	0.805	32.51	4.61
Expt[1]	4.093	6.531	1.595	0.305	0.858	-	-

Tableau III.2. Constantes du réseau à l'équilibre (a, c en Å), module de compressibilité (B en GPa) et sa première dérivé (B'), obtenus à partir de l'équation d'état de Birch-Murnaghan EOS de $KNaO$ et $RbNaO$.

Les résultats obtenus pour les composés $KNaO$ et $RbNaO$ sont répertoriés dans le **tableau III.2** avec les données expérimentales à des fins de comparaison. Pour $KNaO$ et $RbNaO$, les constantes de réseau calculées a et c ainsi que le rapport (c/a) s'écarte de la valeur mesurée par seulement par: (0,17%, 1,02%), (1,56%, 0,50%) et (1,80%, 0,56%) , respectivement. On peut clairement remarquer que nos résultats concordent bien avec les

valeurs expérimentales disponibles rapportées dans la littérature (tableau III.2), ce qui confirme la validité et la fiabilité des présents calculs.

III.3.b Les propriétés élastiques

La détermination des constantes élastiques des cristaux a un double intérêt. Elle sert d'une part à vérifier la rigidité mécanique, la stabilité, la résistance, la dureté et le comportement à la fragilité ou à la ductilité des matériaux [23] et d'autre part à déduire les propriétés fondamentales des matériaux, par exemple les potentiels inter-atomiques, les spectres de phonons et l'équation d'état. Pour nos composés étudiés, ils possèdent six constantes élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66}). Les constantes élastiques calculées pour *KNaO* et *RbNaO*, ainsi que les compliances élastiques S_{ij} , sont portées dans le tableau III.3. A notre connaissance aucun travail tant théorique qu'expérimental, n'a été fait, ce qui nous a privés de faire une comparaison, néanmoins, on considère que nos résultats serviront comme référence pour les travaux à venir.

Pour la structure tétragonale, les constantes élastiques doivent satisfaire aux critères de stabilité mécanique[24]:

$$(C_{11}-C_{12})>0; (C_{11}+C_{33}-2C_{13})>0; (2C_{11}+C_{33}+2C_{12}-4C_{13})>0;$$

$$>0; C_{33}>0; C_{44}>0; C_{66}>0$$

$$(III.1) C_{11}$$

Systèmes	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{11}/C_{33}	C_{66}/C_{44}
KNaO	66.81	11.10	27.43	63.15	7.97	18.78	1.05	2.35
RbNaO	59.41	10.96	23.80	42.50	4.75	17.00	1.39	3.57
	S_{11}	S_{12}	S_{13}	S_{33}	S_{44}	S_{66}		
KNaO	0.0182207	0.0002695	-0.0080318	0.0228125	0.1254028	0.0532416		
RbNaO	0.0217592	0.0011220	-0.0128166	0.0378837	0.2103801	0.0588034		

Tableau III.3. Les constantes élastiques calculées (en GPa) et les compliances élastiques des composés *KNaO* et *RbNaO*.

Comme il est illustré dans le tableau III.3, les constantes élastiques C_{ij} de *KNaO* et *RbNaO* vérifient les conditions de stabilité mécanique, prouvant que ces composés sont mécaniquement stables. On peut aussi noter que, *KNaO* et *RbNaO* ont tous les deux $C_{11} > C_{33}$, ce qui indique que la liaison selon les directions [100] et [010] est plus forte que la liaison selon la direction [001]. Par contre $C_{44} < C_{66}$ indique que le cisaillement [100] (001) est plus difficile que le cisaillement [100] (010).

De plus, les modules d'élasticité des deux composés sont calculés en utilisant les approximations de Voigt et Reuss[25,26]. Ainsi, les modules de compression et de cisaillement peuvent être écrits en fonction de C_{ij} comme suit:

$$B_V = \frac{1}{9}(2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}) \quad (\text{III. 2})$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + C_{33} - 4C_{13}} \quad (\text{III. 3})$$

$$G_V = \frac{1}{15}(2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13} + 6C_{44} + 3C_{66}) \quad (\text{III. 4})$$

$$G_R = \frac{15C\check{C}}{2\check{C}[2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}] + 3C[2C_{44}C_{66} + (C_{11} - C_{12})(C_{44} + 2C_{66})]} \quad (\text{III. 5})$$

Avec,

$$C = C_{33}(C_{12} + C_{12}) - 22C_{13}^2, \check{C} \doteq (C_{11} - C_{12})C_{44}C_{66}$$

Dans les équations ci-dessus, les indices V et R se réfèrent à la notation de Voigt et Reuss. Selon l'approximation de Hill [27], le module de compressibilité B_H , le module de cisaillement G_H , le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν peuvent être calculés en utilisant les relations suivantes:

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (\text{III. 6}) \quad ; \quad G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (\text{III. 7})$$

$$E = \frac{9B_H G_H}{3B_H + G_H} \quad (\text{III. 8}) \quad ; \quad \nu = \frac{3B_H - 2G_H}{2(3B_H + G_H)} \quad (\text{III. 9})$$

Les coefficients de Lamé μ et λ peuvent-être écrits en fonction de E et ν comme suit:

$$\mu = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (\text{III. 10}) \quad ; \quad \lambda = \frac{\nu E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} \quad (\text{III. 11})$$

Les résultats des propriétés mécaniques de $KNaO$ et $RbNaO$ sont illustrés dans le tableau III.4. On constate que le module de compressibilité B_H de $KNaO$ est de 36,33 GPa contre 30,91 GPa pour $RbNaO$, ce qui indique que $KNaO$ est moins compressible que $RbNaO$. Le module de cisaillement G_H de $KNaO$ (14,02 GPa) est supérieur à celui de $RbNaO$ (10,10 GPa), qui provient fondamentalement d'un plus grand C_{44} de $KNaO$. Il est clair que le module d'Young de $KNaO$ est nettement plus grand que celui de $RbNaO$ ce qui signifie qu'il est le plus rigide.

Système	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H
$KNaO$	36.52	36.14	36.33	15.66	12.37	14.02
$RbNaO$	30.94	30.88	30.91	12.15	8.05	10.10
	E	ν	B/G	H_V	μ	λ
$KNaO$	37.26	0.329	2.59	2,11	14,02	26,97
$RbNaO$	27.33	0.352	3.06	1,52	10,11	24,04

Tableau III.4. Les propriétés mécaniques de $KNaO$ et $RbNaO$ (B , G et H_V (la dureté de Vickers) en (GPa)).

Selon la règle de Pugh [28], la fragilité et la ductilité sont prédites par les valeurs du rapport B/G . Dans notre cas, ces valeurs sont supérieures à 1,75 pour les deux composés, ce qui signifie qu'ils ont un comportement ductile. Alors que Frabstsevich[29] a proposé l'utilisation du coefficient de Poisson ν pour une telle distinction, on a classé les composés avec $\nu > 0,26$ comme ductiles et ceux ayant $\nu < 0,26$ comme fragiles. Comme le montre le

tableau III.4, les valeurs du coefficient de Poisson de *KNaO* et *RbNaO* sont supérieures à 0,26 (0,329 et 0,352 respectivement), indiquant une fois de plus le caractère ductile des deux composés, et sont en bon accord avec l'estimation de (B/G) . Cependant, on peut l'explorer davantage en utilisant les deux critères classiques des pressions de Cauchy [30] ($C_{12}-C_{66}$) et ($C_{13} - C_{44}$). Les valeurs positives des deux pressions de Cauchy pour les composés *KNaO* et *RbNaO* confirment une fois de plus leur nature ductile.

Le coefficient de Poisson est généralement utilisé pour avoir des informations sur la nature des forces de liaison. Pour les matériaux covalents, la valeur du coefficient de Poisson est faible ($\nu = 0,1$), tandis que pour les matériaux ioniques, la valeur de ν est égale à 0,25[31]. Les coefficients des Poisson calculés sont respectivement de 0,329 et 0,352 pour *KNaO* et *RbNaO*. Par conséquent, le caractère ionique est dominant pour les deux composés. Il est bien connu que la dureté d'un matériau est importante pour ses applications industrielles[32]. Plusieurs modèles semi-empiriques pour l'estimation de la dureté des matériaux polycristallins ont été déjà proposés. Pour ces matériaux, nous avons utilisé le modèle semi-empirique établi dans le travail de Chen [33] basé sur la dureté de Vickers: $H_V = 0.151G$ où G désigne le module de cisaillement. Les valeurs de la dureté calculées et qui sont présentées dans le tableau III.4. indiquent que *KNaO* présente une dureté de Vickers supérieure à celle de *RbNaO*. Ce résultat peut être considéré comme une référence pour les futurs travaux de recherche, en raison de la non-existence de valeurs de dureté expérimentales pour les composés *KNaO* et *RbNaO*. Dans ce travail, les estimations des constantes élastiques indiquent que les propriétés élastiques des deux composés sont anisotropes. Dans ce contexte, il est utile de caractériser l'anisotropie élastique en utilisant des indices d'anisotropie tels que l'anisotropie universelle (A^U), l'anisotropie de compression A_B et l'anisotropie de cisaillement A_G , ainsi que les facteurs anisotropes de cisaillement (A_1, A_2 et A_3). Ces indices ont été

calculés et présentés dans le tableau III.5. Les indices anisotropes mécaniques peuvent être calculés comme suit:

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \geq 0 \quad (\text{L'anisotropie universelle}) \quad (\text{III. 12})$$

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \quad (\text{L'anisotropie de compression}) \quad (\text{III. 13})$$

$$A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \quad (\text{L'anisotropie de cisaillement}) \quad (\text{III. 14})$$

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \quad (\text{III. 15})$$

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22} + C_{33} - 2C_{23}} \quad (\text{III. 16})$$

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11} + C_{22} - 2C_{12}} \quad (\text{III. 17})$$

Systèmes	A^U	A_B	A_G	A_1	A_2	A_3
KNaO	1,34166	0.00519	0,11748	8,71866	8,71866	0,67433
RbNaO	2,54605	0.00098	0,20281	1,12439	1,12439	0,7019

Tableau III.5. L'indice d'anisotropie universel (A^U), l'indice d'anisotropie de compression (A_B), et l'indice d'anisotropie de cisaillement avec les facteurs d'anisotropie (A_1 , A_2 et A_3) de $KNaO$ et $RbNaO$.

La valeur de zéro indique une isotropie élastique totale, tandis que la valeur de 100% correspond à la plus grande anisotropie élastique. D'après le tableau III.5, on peut noter que A_G est plus grand que A_B pour les composés $KNaO$ et $RbNaO$, ceci signifie que l'anisotropie est engendrée principalement par le cisaillement et partiellement par la compression. Pour mieux étudier l'anisotropie des propriétés mécaniques, il est souhaitable d'utiliser le volume et

non pas la surface. Pour une structure tétragonale, la dépendance directionnelle des modules B et E est exprimée par les relations suivantes:

$$\frac{1}{B} = (S_{11} + S_{12} + S_{13})(l_1^2 + l_2^2) + (2S_{13} + S_{33})l_3^2 \quad (\text{III. 18})$$

$$\frac{1}{E} = S_{11}(l_1^4 + l_2^4) + (2S_{13} + S_{44})(l_1^2 l_3^2 + l_2^2 l_3^2) + S_{33}l_3^4 + (2S_{12} + S_{66})l_1^2 l_2^2 \quad (\text{III. 19})$$

Dans ces équations, l_1 , l_2 et l_3 sont les cosinus directeurs par rapport aux axes x , y et

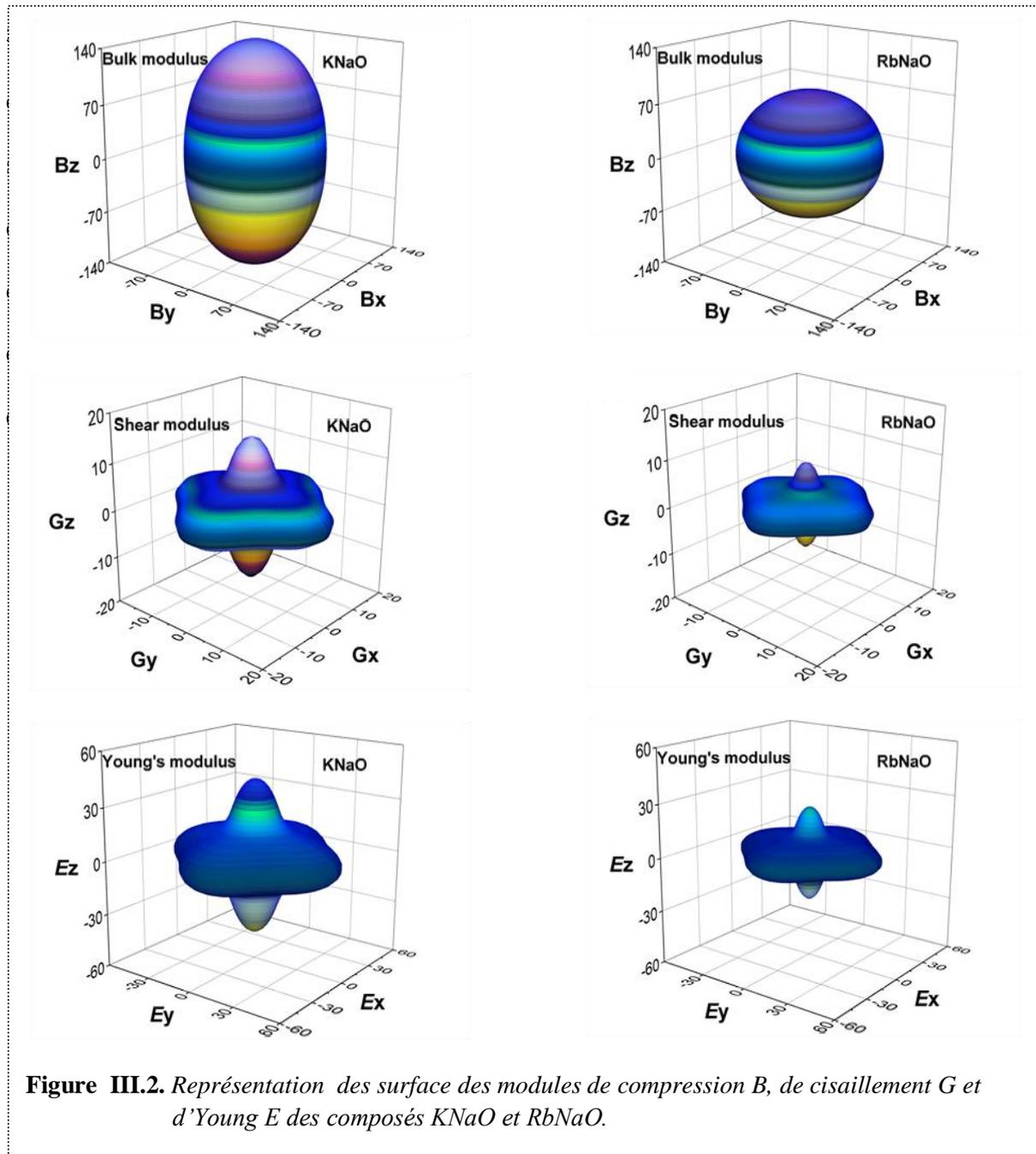


Figure III.2. Représentation des surface des modules de compression B , de cisaillement G et d'Young E des composés KNaO et RbNaO.

La projection des modules de compression, de cisaillement et de Young le long des plans cristallographiques (100), (010) et (001) est présentée sur les figures de III.2 à III.4. Il est clair que les projections des plans cristallographiques (010) et (100) sont totalement impossibles à distinguer, ce qui résulte de la structure tétragonale caractéristique des composés ternaires $KNaO$ et $RbNaO$. Les projections des plans de Young et de cisaillement (001), (010) et (100) semblent plus anisotropes que celles des modules de compressibilité. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les indices d'anisotropie mécanique calculés.

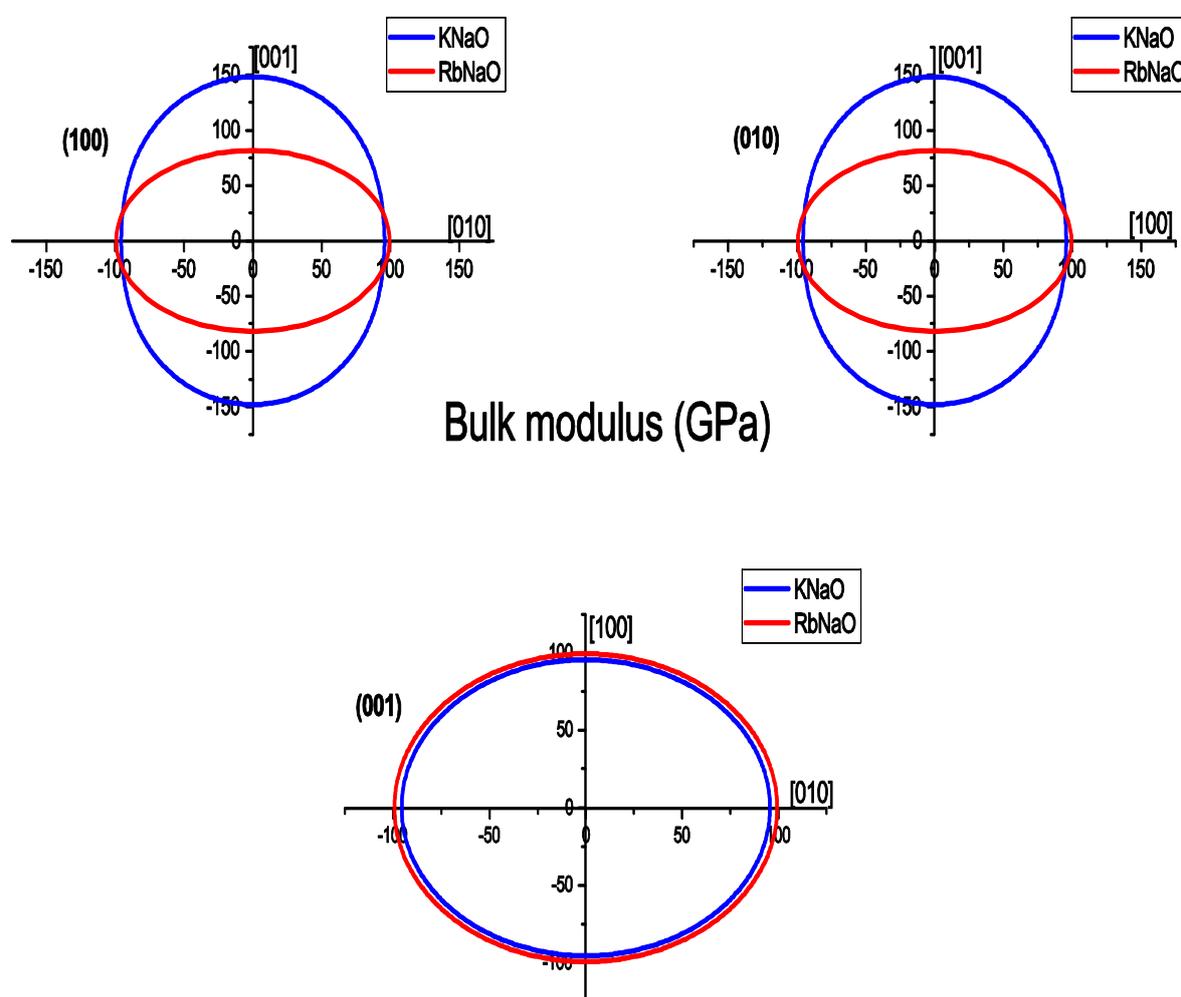


Figure III. 3. Les contours planaires du module de compressibilité de $KNaO$ et $RbNaO$ sont indiqués pour les plans cristallographiques (100), (010) et (001)

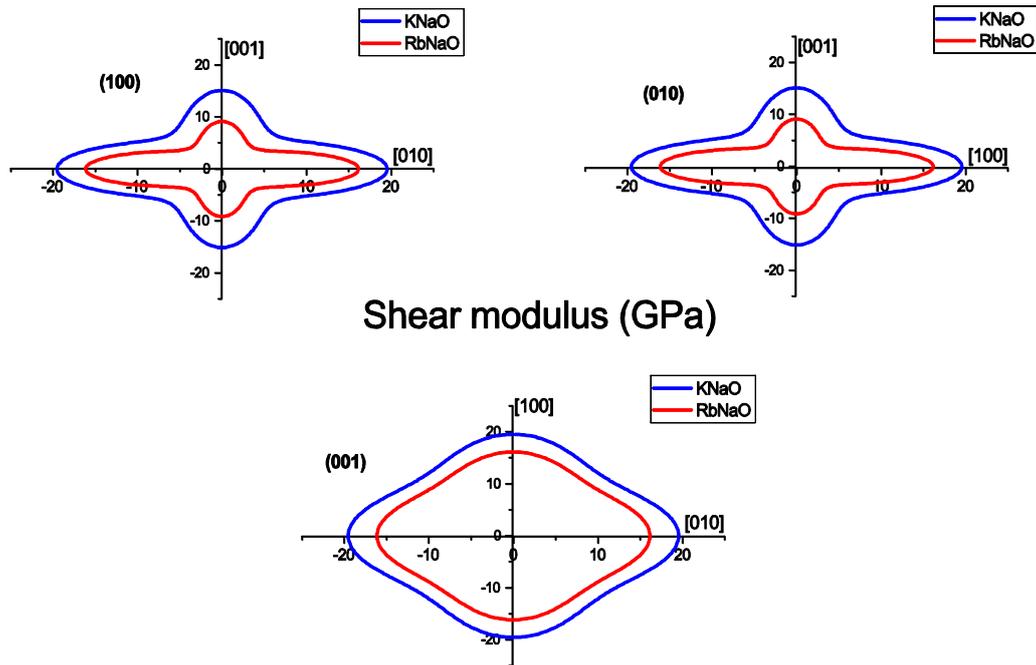


Figure.III. 4. Les contours planaires du module de cisaillement de KNaO et RbNaO sont indiqués pour les plans cristallographiques (100) , (010) et (001) .

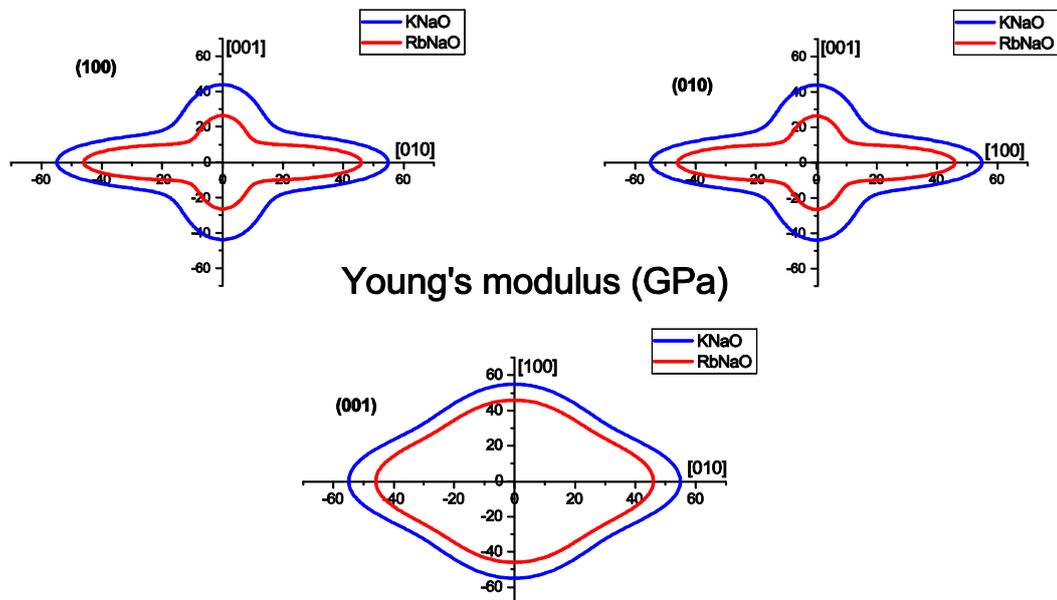


Figure.III. 5. Les contours planaires du module de Young de KNaO et RbNaO sont indiqués pour les plans cristallographiques (100) , (010) et (001) .

La température de Debye θ_D est un paramètre principal pour les propriétés thermodynamiques d'un solide en raison de sa relation directe avec les différents paramètres physiques tels que la dilatation thermique, la chaleur spécifique et les constantes élastiques, elle est donnée par la relation suivante [34]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (\text{III. 20})$$

ou h et k_B sont respectivement les constantes de Plank et de Boltzmann, n étant le nombre d'atomes par unité de cellule, N_A étant le nombre d'Avogadro, M c'est la masse moléculaire.

La vitesse moyenne du son v_m peut être écrite comme suit[35]:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{III. 21}); \quad v_l = \left(\frac{B + \frac{4}{3}G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III. 22}); \quad v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III. 23})$$

Les résultats des deux paramètres (θ_D et v_m) pour les composés étudiés sont présentés dans le tableau III.6. La température de Debye a une relation étroite avec la conductivité thermique, lorsqu'elle a une valeur élevée cela indique une grande conductivité thermique. Selon les valeurs de θ_D , *KNaO* a une conductivité thermique, plus importante que *RbNaO*. On note aussi qu'il n'y a aucune donnée expérimentale ou théorique relatives à θ_D et aux différentes vitesses, on peut donc considérer nos résultats comme références.

Systèmes	ρ	v_l	v_t	v_m	θ_D
<i>KNaO</i>	2.509	4682.35	2363.43	2649.83	305.494
<i>RbNaO</i>	3.874	3384.42	1614.72	1816.1	207.166

Tableau III.6. La densité, la vitesse du son (en m / s) et la température de Debye (en K) des composés *KNaO* et *RbNaO*.

Les valeurs des vitesses des ondes élastiques le long de différents d'axes pour *KNaO* et *RbNaO* ont été aussi calculées.

Selon la relation de Christoffel [36], la vitesse du son suivant la direction principale peut être obtenue comme suit:

$$[100] \begin{cases} [100]v_l = \sqrt{C_{11}/\rho}; \\ [001]v_{t1} = \sqrt{C_{44}/\rho}; \\ [010]v_{t2} = \sqrt{C_{66}/\rho}; \end{cases} \quad (\text{III. 24})$$

$$[001] \begin{cases} [001]v_l = \sqrt{C_{33}/\rho}; \\ [100]v_{t1} = \sqrt{C_{66}/\rho}; \\ [010]v_{t2} = \sqrt{C_{66}/\rho}; \end{cases} \quad (\text{III. 25})$$

$$[110] \begin{cases} [110]v_l = \sqrt{(C_{11} + C_{12} + 2C_{66})/2\rho}; \\ [100]v_{t1} = \sqrt{C_{44}/\rho}; \\ [1\bar{1}0]v_{t2} = \sqrt{C_{11} - C_{12}/2\rho}; \end{cases} \quad (\text{III. 26})$$

où v_l est la vitesse du son de l'onde longitudinale, v_t est la vitesse du son de la première onde transversale. Les résultats obtenus des vitesses des ondes élastiques selon différents axes sont indiqués dans **Tableau III.7.**

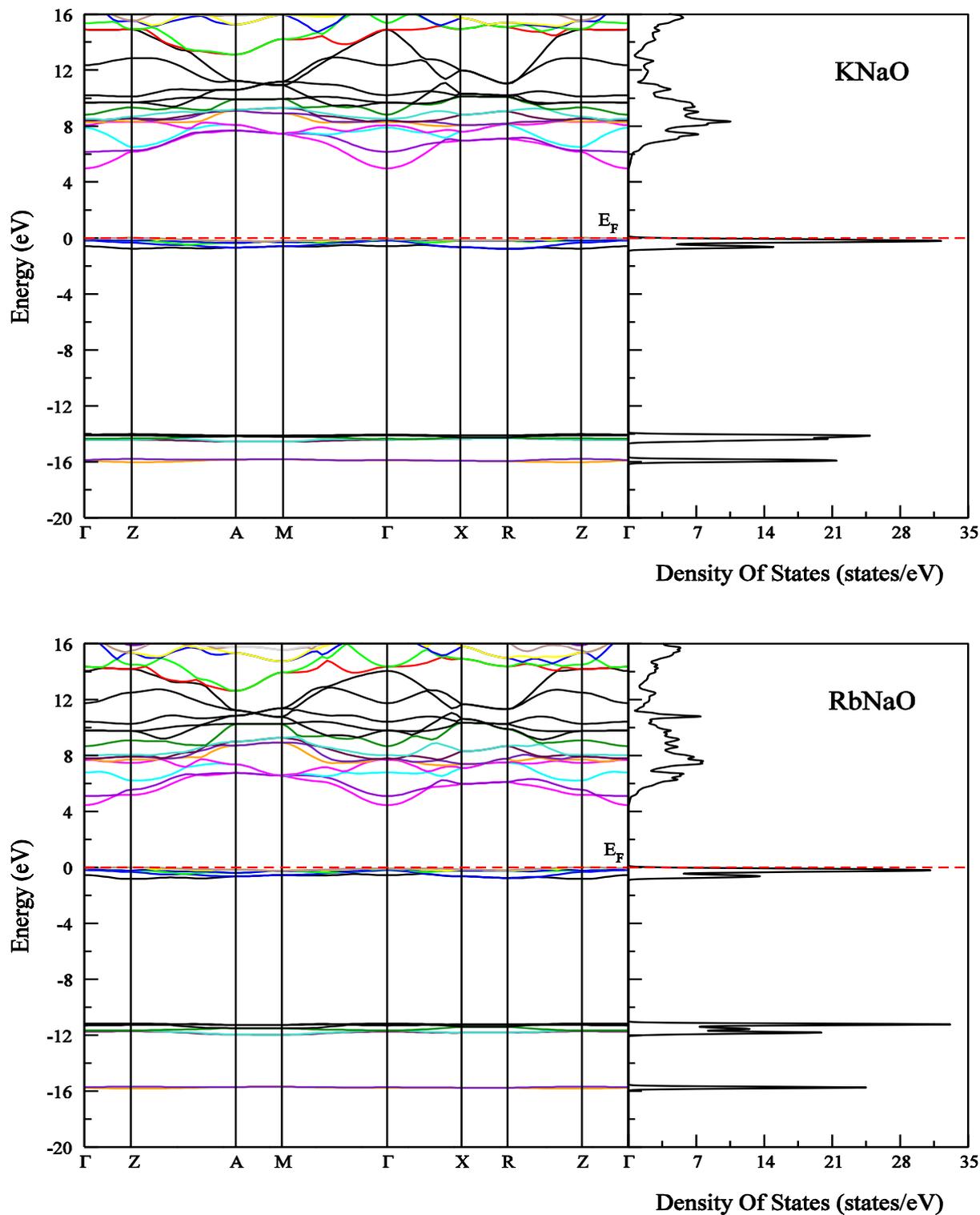
Systèmes	[100]			[001]			[110]		
	$[100]v_l$	$[001]v_{t1}$	$[010]v_{t2}$	$[100]v_l$	$[001]v_{t1}$	$[010]v_{t2}$	$[100]v_l$	$[001]v_{t1}$	$[010]v_{t2}$
KNaO	5.1594	1.7825	2.7356	5.0162	2.7356	2.7356	4.7964	1.7825	3.3313
RbNaO	3.9158	1.1075	2.0949	3.3120	2.0949	2.0949	3.6701	1.1075	2.5005

Tableau III.7. Les vitesses sonores anisotropes(en km / s.) de $KNaO$ et $RbNaO$.

Il est clair que $KNaO$ avec une faible densité ρ et des constantes élastiques plus grandes possède des vitesses sonores plus élevées. Les constantes élastiques C_{11} , C_{22} et C_{33} déterminent respectivement les vitesses sonores longitudinales selon les directions [100], [010] et [001]. Par conséquent, on peut remarquer que les ondes longitudinales des deux composés sont les plus rapides dans la direction [100]. Les vitesses sonores anisotropes montrent également les anisotropies élastiques des composés étudiés.

III.3.c. Propriétés électroniques

i. Structures électroniques

Figure III.6. les structures des bandes d'énergie pour les composés $KNaO$ et $RbNaO$

Les structures des bandes calculées pour $KNaO$ et $RbNaO$ dans l'approche TB-mBJ sont illustrées sur la figure.III.6. L'énergie la plus élevée de la bande de valence a été choisie comme origine égale à 0 eV. La bande de valence supérieure des deux composés présente un caractère moins dispersif (presque plate), ce qui signifie que les électrons sont localisés. Nous pensons donc que le caractère ionique serait dominant dans les deux composés étudiés. Il semble que les deux composés sont des semi-conducteurs à large gap comme le maximum de la bande de valence (VBM) se trouve au point Z pour les deux composés. Tandis que le minimum de bande de conduction (CBM) se trouve dans la direction Γ , sont des semi-conducteurs à gap indirect. Le maximum de la bande de valence montre un petit décalage entre les points Z et Γ , alors que le bas des bandes de conduction présente une certaine dispersion, comme le montre clairement la figure.III.7.

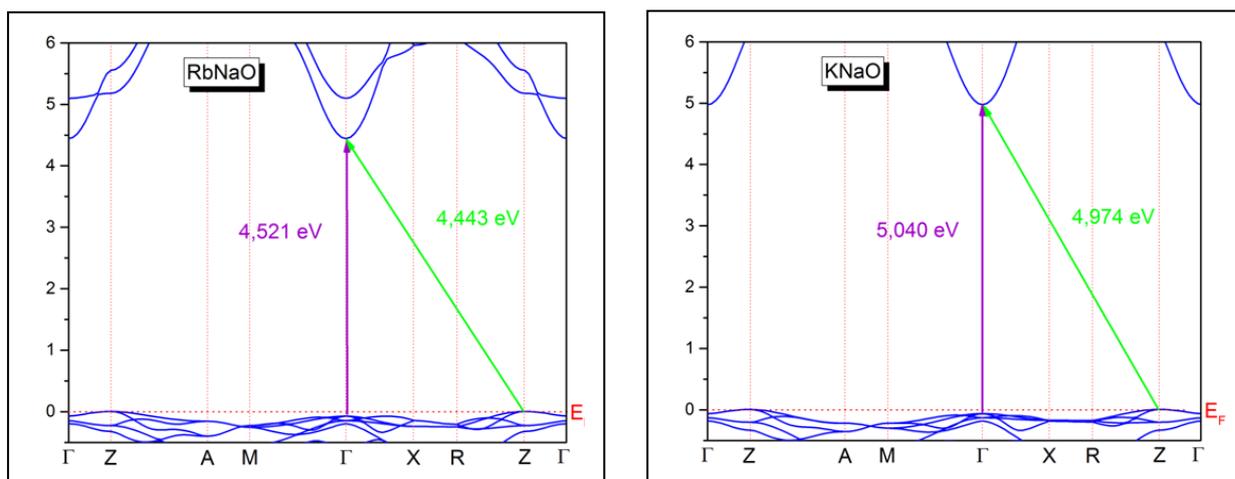


Figure III.7. Vue agrandie de la structure de bande autour du gap fondamental pour les composés $KNaO$ et $RbNaO$.

Les valeurs de la bande interdite directe ($\Gamma - \Gamma$) et indirecte ($Z - \Gamma$) avec la largeur de la bande de valence supérieure pour les composés étudiés en utilisant les approximations WC-GGA sont portées dans le **tableau III.8**. On constate qu'il existe une petite différence entre les valeurs de la bande interdite directe ($\Gamma - \Gamma$) et la valeur de la bande interdite indirecte ($Z - \Gamma$) dans les deux composés étudiés; c'est-à-dire, 5,04 et 4,97, 4,52 et 4,44 eV

pour $KNaO$ et $RbNaO$ respectivement. En utilisant l'approche TB-mBJ, on peut également constater que les bandes interdites prédites sont plus grandes que celles obtenues dans les approximations EV-GGA et WC-GGA. Les résultats obtenus peuvent servir comme une première prévision des énergies des bandes interdites d'énergie, et ces calculs doivent-êre encore approuvés expérimentalement.

Systems	Méthode	gap (eV)		Largeur de la bande de valence (eV)
		Γ - Γ	Γ -Z	
KNaO	WC-GGA	2.186	2.102	1.198
	EV-GGA	3.030	2.941	1.056
	TB-mBJ	5.040	4.974	0.793
RbNaO	WC-GGA	2.033	1.938	1.221
	EV-GGA	2.887	2.803	1.060
	TB-mBJ	4.521	4.443	0.830

Tableau III.8. Valeurs des gaps directs et indirects des deux composés $KNaO$ et $RbNaO$ calculées à l'aide des trois approximations WC-GGA, EV-GGA et TB-mBJ.

ii. Densité d'états

Pour une meilleure compréhension de la nature électronique des deux composés, les courbes de densité totale et partielles d'états (TDOS et PDOS) pour $KNaO$ et $RbNaO$ utilisant l'approximation TB-mBJ sont illustrées sur la figure III.8. En conséquence, les bandes d'énergie peuvent être séparées en quatre groupes (à partir de la plus basse énergie) :

- La première structure située à environ -16,21 (-15,97) eV pour $KNaO$ ($RbNaO$) provient des états "s" de O avec une petite contribution des états "p" de Na.
- La seconde structure située à environ -14,71 (-12,11) eV provient des états "p" de K (Rb).
- La bande de valence supérieure située dans la région située entre le sommet de la bande de valence jusqu'à -1,0 eV pour $KNaO$ et $RbNaO$ est constituée principalement d'états "p" de l'oxygène avec une faible contribution des états "s" et "p" de Na

- La bande de conduction est principalement constituée des états de type "d" de K (Rb) avec une petite contribution des états de type "p" Na , et de O .

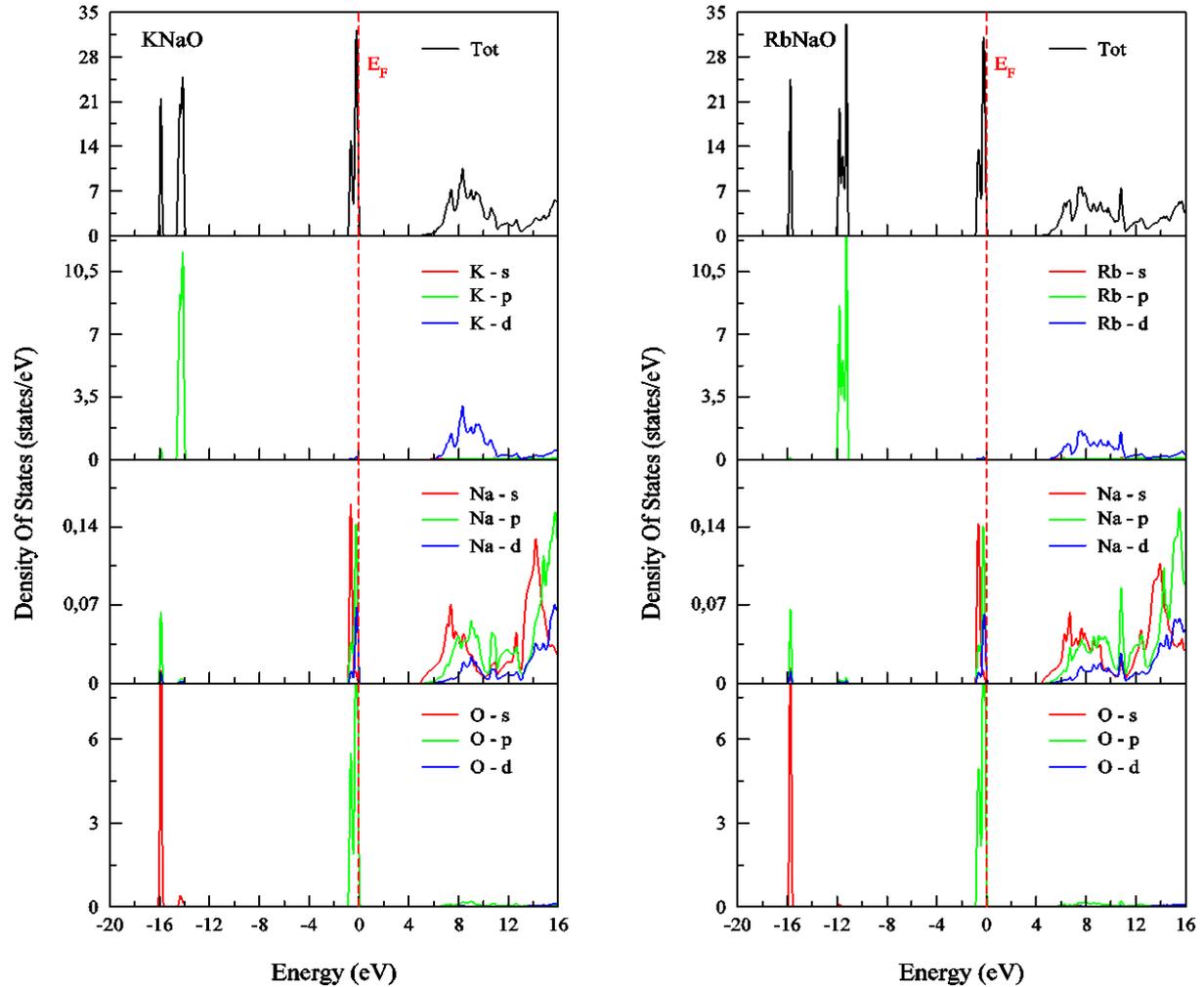


Figure.III.8. Densités partielles des états (PDOS) des composés ternaires $KNaO$ et $RbNaO$.

iii. Densité de charge

Afin d'obtenir plus d'informations sur la liaison chimique entre les atomes dans les composés étudiés, nous avons présenté, sur la figure III.9, les distributions de densité de charge le long du plan (100) pour $KNaO$ et $RbNaO$. Le caractère ionique apparaît clairement dans la région située entre O^{2-} et Na^+ , en raison de la différence d'électronégativité, alors qu'il est visible avec un faible degré entre O^{2-} et K^+ (Rb^+) en raison des rayons ioniques de K^+

Rb^+) qui sont plus importants que celui de Na^+ . Par conséquent, la liaison dans les deux composés peut être attribuée au caractère ionique, ce qui est en bon accord avec les résultats de la structure de bandes et du coefficient de Poisson.

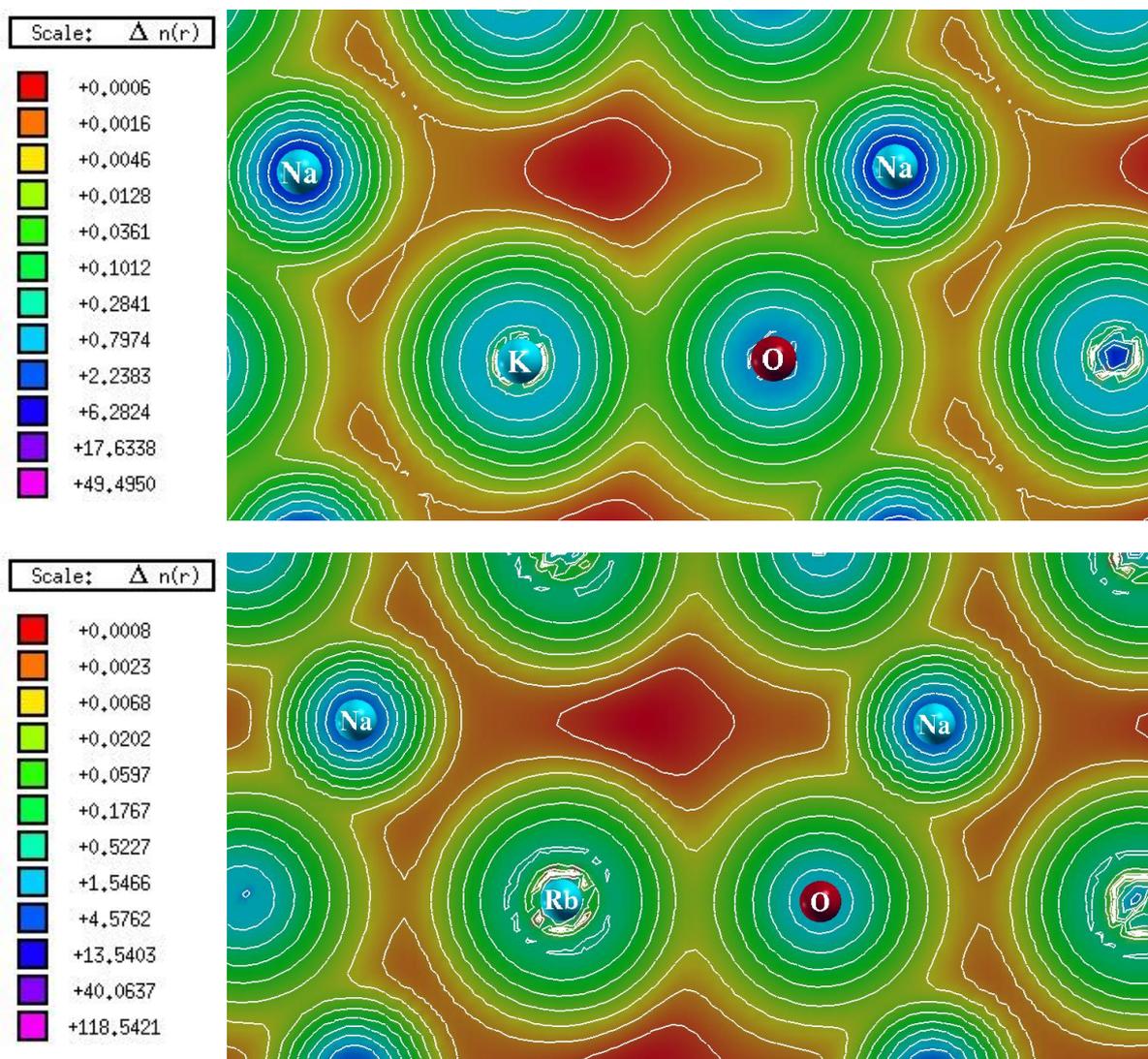


Figure.III.9. Les contours de la densité de charge des composés ternaires $KNaO$ et $RbNaO$.

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés ternaires $KNaO$ et $RbNaO$. Les résultats des propriétés structurales représentées par les constantes du réseau et les paramètres internes structuraux

sont en accord avec les valeurs expérimentales. Nous signalons que nos résultats constituent la première étude théorique des constantes et des modules élastiques, ainsi que l'anisotropie mécanique des deux composés.

- ✓ D'après les valeurs des paramètres élastiques nous avons montré que $KNaO$ est moins compressible (plus rigide) que $RbNaO$.
- ✓ Selon les valeurs de ν , de B/G et des pressions de Cauchy, les deux composés ont un caractère ductile .
- ✓ L'évaluation du gap d'après la structure de bandes nous révèle que les deux composés peuvent-être classés parmi les semi-conducteurs à large gap et avec un gap indirect.
- ✓ La densité de charge nous montre que la liaison dans ces composés a un caractère ionique prédominant ce qui confirme le résultat déduit des valeurs du coefficient de Poisson ν .

Nous estimons que nos résultats sont plausibles et qui peuvent-être utilisés comme références faute de travaux antérieurs.

Références

- [1] H. Sabrowsky, U. Schröer, Darstellung und Kristallstruktur von KNaO und RbNaO, Z. Naturforsch. B. 37 (1982) 818–819. [doi:10.1515/znb-1982-0704](https://doi.org/10.1515/znb-1982-0704).
- [2] NaLiS: Ein weiteres Interalkali metall sulfid / NaLiS: A nother Inter Alkaline Metal Sulphide, Zeitschrift Für Naturforsch. B. 40 (1985) 1759. [doi:10.1515/znb-1985-1229](https://doi.org/10.1515/znb-1985-1229).
- [3] P.S. Sulphide, Kalium natrium sulfid KNaS, ein neues Interalkali metall sulfid H. Sabrowsky, A. Thimm, P. Vogt, 546 (1987) 169–176.
- [4] R.D. Hitzbleck, P. Vogt, H. Sabrowsky, Notizen: Erste Inter alkali metall telluride: NaLiTe, KLiTe, KNaTe, Z. Naturforsch. B. 44 (1989) 1602. [doi:10.1515/znb-1989-1224](https://doi.org/10.1515/znb-1989-1224).
- [5] W. Bronger, C. Bomba, H. Sabrowsky, LiNaSe, the first inter alkali metal selenide: Synthesis and structure, J. Less Common Met. 156 (1989) 43–47. [doi:http://dx.doi.org/ 10.1016/0022-5088\(89\)90405](http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088(89)90405).
- [6] H. Sabrowsky, K. Hippler, R.D. Hitzbleck, S. Sitta, A. Thimm, P. Vogt, R. Wortmann, Zur Komplexchemie der Alkali-metalle: Kristall struktur von RbLiS, Z. Naturforsch. 44b (1989) 893–895.
- [7] R.D. Hitzbleck, P. Vogt, H. Sabrowsky, Notizen: Über die Inter alkali metall selenide KLiSe und KNaSe, Z. Naturforsch. 44b (1989) 1607. [doi:10.1515/znb-1989-1226](https://doi.org/10.1515/znb-1989-1226).
- [8] K. Hippler, R.D. Hitzbleck, S. Sitta, P. Vogt, R. Wortmann, H. Sabrowsky, Structure of RbNaS, Acta Crystallogr. Sect. C. 46 (1990) 1596–1597. [https://doi.org/ 10.1107/S0108270190000075](https://doi.org/10.1107/S0108270190000075).
- [9] H. Sabrowsky, P. Vogt, Kristall struktur von RbKS, Z. Anorg. Allg. Chem. 616 (1992) 183–185. [doi:10.1002/zaac.19926161029](https://doi.org/10.1002/zaac.19926161029).
- [10] H. Sabrowsky, E. Feldbaum-Möller, V. Winter, P. Vogt, Notizen: CsNaS - das erste Inter alkali metall sulfid mit Cäsium, Z. Naturforsch. B. 48 (1993) 1839. [doi:10.1515/znb-1993-1224](https://doi.org/10.1515/znb-1993-1224).
- [11] K. Fischer, E. Feldbaum-Möller, P. Vogt, M. Wachhold, V. Winter, H. Sabrowsky, Die Kristall struktur von CsNaTe, Z. Naturforsch. B. 51 (1996) 1576. [doi:10.1515/znb-1996-1107](https://doi.org/10.1515/znb-1996-1107).
- [12] P.V. und H.S. V. Winter, E. Feldbaum-Moller, K. Fischer, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie Darstellung und Charakterisierung von RbLiSe im Rahmen einer Struktur- systematik für ternäre Inter alkali metall chalcogenide vom Formeltyp ABX Preparation and Crystal Structure of RbLiSe, Z. Anorg. Allg. Chem. 622 (1996) 1311–1313. [doi:10.1002/zaac.19966220806](https://doi.org/10.1002/zaac.19966220806).
- [13] R. Umamaheswari, M. Yogeswari, G. Kalpana, Electronic properties and structural phase transition in $A_4[M_4O_4]$ ($A=Li, Na, K$ and Rb ; $M=Ag$ and Cu): A first principles study, Solid State Commun. 155 (2013) 62–68. [doi:10.1016/j.ssc.2012.10.016](https://doi.org/10.1016/j.ssc.2012.10.016).
- [14] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal

- Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, Wien, Austria, 2001. citeulike-article-id:6205108.
- [15] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Efficient linearization of the augmented plane-wave method, *Phys. Rev. B.* 64 (2001) 1–9. [doi:10.1103/PhysRevB.64.195134](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.195134).
- [16] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71–76. [doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0010-4655\(02\)00206-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-4655(02)00206-0).
- [17] Z. Wu, R.E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids, *Phys. Rev. B.* 73 (2006) 235116. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.235116>.
- [18] E. Engel, S.H. Vosko, Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations, *Phys. Rev. B.* 47 (1993) 13164–13174. [doi:10.1103/PhysRevB.47.13164](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.13164).
- [19] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential, *Phys. Rev. B.* 83 (2011) 195134-1–10. [doi:10.1103/PhysRevB.83.195134](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.195134).
- [20] S. Fahy, K.J. Chang, S.G. Louie, M.L. Cohen, Pressure coefficients of band gaps of diamond, *Phys. Rev. B.* 35 (1987) 5856–5859. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.35.5856>.
- [21] J. Kohanoff, N.I. Gidopoulos, Density functional theory: basics, new trends and applications, in: Wiley-Blackwell, 2003: p. 532–568 BT–Handbook of Molecular Physics.
- [22] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B.* 13 (1976) 5188–5192. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [23] M.J. Mehl, Pressure dependence of the elastic moduli in aluminum-rich Al-Li compounds, *Phys. Rev. B.* 47 (1993) 2493–2500. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.47.2493>.
- [24] Z. Wu, E. Zhao, H. Xiang, X. Hao, X. Liu, J. Meng, Publisher’s Note: Crystal structures and elastic properties of superhard IrN₂ and IrN₃ from first principles from first principles, *Phys. Rev. B.* 76 (2007) 59904. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.059904>.
- [25] W. Voigt, *Lehrbuch der kristallphysik (mit ausschluß der kristalloptik)*, B.G. Teubner, Leipzig; Berlin, 1928.
- [26] A. Reuss, Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle, *ZAMM - J. Appl. Math. Mech. / Zeitschrift Für Angew. Math. Und Mech.* 9 (1929) 49–58. [doi:10.1002/zamm.19290090104](https://doi.org/10.1002/zamm.19290090104).
- [27] R. Hill, The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate, *Proc. Phys. Soc. Sect. A.* 65 (1952) 349. <http://stacks.iop.org/0370-1298/65/i=5/a=307>.
- [28] S.F. Pugh, Relations between the elastic moduli and the plastic properties of

- polycrystalline pure metals, *Philos. Mag. Ser. 7.* 45 (1954) 823–843. [doi:10.1080/14786440808520496](https://doi.org/10.1080/14786440808520496).
- [29] S.A.B. I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook*, I.N. Frant, Naukova Dumka, Kiev, 1983.
- [30] D. V. Suetin, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, Structural, elastic, electronic and magnetic properties of perovskite-like Co_3WC , Rh_3WC and Ir_3WC from first principles calculations, *Solid State Sci.* 12 (2010) 814–817. [doi:10.1016/j.solidstatesciences.2010.02.013](https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.02.013).
- [31] J. Haines, J.. Leger, G. Bocquillon, SYNTHESIS AND DESIGN OF SUPERHARD MATERIALS, *ReAnnu. Rev. Mater. Rescherche.* 31 (2001) 1–23.
- [32] E. Irissou, J.G. Legoux, B. Arsenault, C. Moreau, Investigation of $Al-Al_2O_3$ cold spray coating formation and properties, *J. Therm. Spray Technol.* 16 (2007) 661–668. [doi:10.1007/s11666-007-9086](https://doi.org/10.1007/s11666-007-9086).
- [33] X.Q. Chen, H. Niu, D. Li, Y. Li, Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses, *Intermetallics.* 19 (2011) 1275–1281. [doi:10.1016/j.intermet.2011.03.026](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.03.026).
- [34] D. Music, A. Houben, R. Dronskowski, J.M. Schneider, Ab initio study of ductility in M_2AlC (M=Ti, V, Cr), *Phys. Rev. B.* 75 (2007) 174102. [doi:10.1103/PhysRevB.75.174102](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.174102).
- [35] J. Feng, B. Xiao, C.L. Wan, Z.X. Qu, Z.C. Huang, J.C. Chen, R. Zhou, W. Pan, Electronic structure, mechanical properties and thermal conductivity of $Ln_2Zr_2O_7$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu and Gd) pyrochlore, *Acta Mater.* 59 (2011) 1742–1760. [doi:10.1016/j.actamat.2010.11.041](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.041).
- [36] S.P. Sun, X.P. Li, H.J. Wang, Y. Jiang, D.Q. Yi, Prediction on anisotropic elasticity, sound velocity, and thermodynamic properties of $MoSi_2$ under pressure, *J. Alloys Compd.* 652 (2015) 106–115. [doi:10.1016/j.jallcom.2015.08.207](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.207).

Chapitre IV:
Etude des propriétés physiques des
Chalcogénures des inter-alcalins $KNaX$ ($X=S, Se$ et Te)

IV.1. Introduction

Le concept des matériaux antiferroélectriques a été proposé pour la première fois par Kittel en 1951 [1]. Il décrit l'état dans lequel les chaînes d'ions, dans un tel matériau, ont des polarisations spontanées dans des directions antiparallèles par rapport aux chaînes voisines (Figure IV.1).

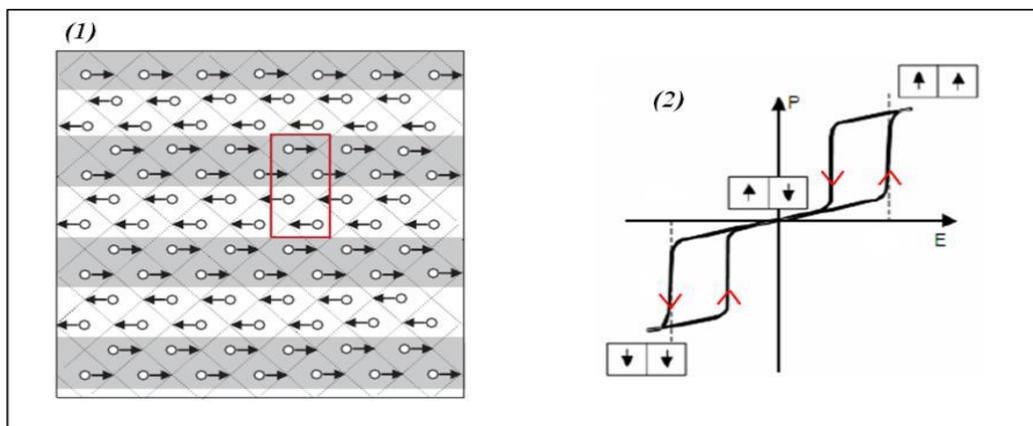


Figure IV. 1. (1) Modèle structural d'un antiferroélectrique à base de $PbZrO_3$ illustrant le déplacement antiparallèle des cations Pb^{2+} . La zone rouge représente la maille orthorhombique. (2) Cycle d'hystérésis d'un matériau antiferroélectrique et orientations des dipôles élémentaires.

Le zirconate de plomb de formule chimique $PbZrO_3$ est considéré le matériaux antiferroélectrique modèle.

Ces matériaux possèdent une variété de propriétés qui a des retombées technologiques importantes, telles qu'une densité de capacité d'énergie élevée, une rétroaction électrocalorique efficace élevée, une réponse importante en contrainte non linéaire et une haute efficacité de transfert d'énergie, ce qui les rend utiles pour une large gamme d'applications industrielles, telles que dispositifs de stockage et de conversion d'énergie, refroidissement à l'état solide et transducteurs[2–5]. La classe de matériaux (AFE) la plus importante qui a retenu l'attention est celle des oxydes de pérovskite ABO_3 , avec deux structures complexes $Pbcm$ ($PbZrO_3$) et $Pbam$ ($NaNbO_3$)[6–12]. Cependant pour des

raisons environnementales, la communauté scientifique cherche de nouveaux matériaux susceptibles de remplacer les composés à base de plomb (qui est toxique), une des voies possibles sont les chalcogénures des inter-alcalins. C'est cette constatation qui nous a motivé à effectuer l'étude de ces trois chalcogénures $KNaS$, $KNaSe$ et $KNaTe$.

En 2013, Bennett et *al.* [13,14] ont utilisé la méthode du premier principe pour prédire une nouvelle classe de matériaux antiferroélectriques en proposant environ 70 composés classés comme suit: 37 composés déjà synthétisés et inclus dans la base de données *ICSD*, 13 composés choisis parmi les travaux de recherche de Zhang et *al.* [15] et 20 composés issus d'une autre étude antérieure de Bennett [16]. Ces matériaux ont été divisés en huit groupes, avec une structure cristalline anti- $PbCl_2$ type $MgSrSi$ inconnue en tant que matériau antiferroélectrique. Les paramètres physiques étudiés, tels que les paramètres structuraux, la bande interdite, la distorsion non polaire et les différences d'énergie entre les phases AFE et FE, ont montré que $KNaS$, $KNaSe$ et $KNaTe$, figurent parmi les six matériaux antiferroélectriques les plus prometteurs jouissant d'un comportement semi-conducteur.

Comme il a été indiqué au chapitre III, les $KNaX$ ($X = S, Se$ et Te) appartiennent aux chalcogénures des métaux inter-alcalins, qui ont des structures de type anti- $PbCl_2$ (orthorhombique) [17–19]. À notre connaissance, aucun travail de recherche n'a été publié concernant les propriétés physiques de ces matériaux, à l'exception d'une seule étude expérimentale sur les propriétés structurales et les travaux théoriques de Bennett et *al.* [13] qui traitent en partie les propriétés électroniques, ont été rapportés jusqu'à présent dans la littérature. Plus important encore, il n'existe aucun travail de recherche rendant compte des propriétés optiques et élastiques des matériaux mentionnés ci-dessus, c'est ce qui à nous a motivé à étudier leurs propriétés fondamentales en profondeur.

Ce chapitre fait l'objet d'une étude détaillée des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés $KNaS$, $KNaSe$ et $KNaTe$ dans la structure

orthorhombique. Les résultats obtenus sont discutés tout en les attribuant chacun aux propriétés qui lui sont associées. Les paramètres structuraux et les modules élastiques sont attribués aux propriétés mécaniques en faisant apparaître l'anisotropie élastique.

Quant aux énergies des bandes, la densité d'état électroniques et les distributions de densité charges sont associées aux propriétés électroniques.

Les grandeurs optiques obtenues telles que la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, la conductivité optique, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, la réflectivité optique, et le spectre de perte d'énergie sont utilisés pour prédire les propriétés optiques de ces matériaux. Tous ces résultats ont été confrontés et comparés à la littérature disponible.

IV.2. Détails de calcul

Dans notre travail, nous avons étudié les propriétés physiques des composés ternaires $KNaX$ ($X=S, Se$ and Te) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées ($FP-LAPW$) [20]. Cette méthode de premier principe basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est implémentée dans le code $Wien2k$ [21]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre de l'approximation du Gradient Généralisé ($WC-GGA$) paramétré par Wu-Cohen [22]. Dans la méthode $FP-LAPW$, la cellule unitaire est divisée en deux régions; une région composée de sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (sphères Muffin-tin) de rayon R_{MT} , et une région interstitielle (la région restante). La valeur du rayon Muffin-tin R_{MT} a été fixée à 2.3, 2.2, 2.1, 2.0 et 1.9 a.u. pour K, Na, S, Se et Te respectivement. Les fonctions de base, les densités électroniques, et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieure des sphères Muffin-tin jusqu'à $l = 10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un cutoff (rayon de coupure) $R_{MT}K_{max}=8$ (où R_{MT} est le plus petit rayon

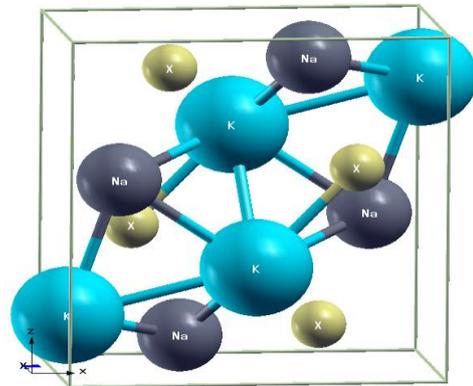
de la sphère MT, K_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres). Dans nos calculs, nous avons traité les états K : [Ar] ($4s^1$), Na : [Ne] ($3s^1$), S : [Ne] ($3s^23p^4$), Se : [Ar] ($3d^{10}4s^24p^4$), Te : [Kr] ($4d^{10}5s^25p^4$) comme étant des états de valence. Le processus des calculs itératifs se répète jusqu'à ce que la convergence de l'énergie totale soit stable à moins de 0.1mRyd.

IV.3. Résultats et discussions

IV.3.a. Propriétés structurales

Dans les conditions normales, les composés $KNaX$ cristallisent dans la structure $MgSrSi$ orthorhombique ayant un groupe spatial $Pnma$ (N°: 62), où chaque cellule primitive contient quatre motifs, comme le montre la figure IV-2 [17-19].

Figure IV.2. Structure cristalline des composés ternaires $KNaX$ ($X = S, Se$ et Te).
Les atomes bleus sont des potassium les atomes violets sont des sodium et les atomes jaunes sont des chalcogènes.



Avant de commencer les calculs de toutes les propriétés physiques, il est important de déterminer les volumes optimaux des composés étudiés. Ce processus d'optimisation est réalisé comme suit: après avoir construit les premiers cristaux sur la base des paramètres expérimentaux, le paramètre (b/a) est optimisé puis utilisé à son tour pour optimiser le paramètre (c/a). Ensuite, les deux valeurs optimales de (b/a) et (c/a) seront utilisées pour trouver la valeur du volume optimal, sachant que chaque étape est accompagnée d'une

minimisation des forces pour obtenir les positions atomiques. Le tableau VI-1 montre tous les paramètres calculés à savoir les constantes du réseau, les positions des atomes, et le module de compressibilité avec sa première dérivée pour les trois composés $KNaS$, $KNaSe$ et $KNaTe$. Nous avons rajouté les données expérimentales et théoriques rapportées dans la littérature pour comparaison.

On constate qu'il y a un accord parfait de nos résultats avec soit ceux obtenus expérimentalement ou soit obtenus par simulation avec d'autres méthodes et pour les trois composés. On observe également que l'erreur la plus importante pour les paramètres du réseau par rapport aux valeurs expérimentales est d'environ 0,7%, ce qui confirme la fiabilité de nos calculs, et sera donc utilisé pour de futurs calculs. D'autre part, on remarque que le module de compressibilité des composés $KNaX$ décroît selon l'ordre $KNaS > KNaSe > KNaTe$, qui est dû au plus grand volume de $KNaTe > KNaSe > KNaS$ en fonction du rayon atomique de l'élément chalcogène X, 0,37, 0,50 et 0,97 Å pour S, Se et Te, respectivement.

KNaX		a	b	c	x_K	z_K	x_{Na}	z_{Na}	x_{Ch}	z_{Ch}	B	B'
$KNaS$	Notre Calc.	7.73	4.61	8.32	0.012	0.684	0.146	0.075	0.279	0.396	26.09	4.69
	Autres ^{d,e}	7.59	4.51	8.31	0.017	0.682	0.146	0.074	0.276	0.391	-	-
	Expt ^a	7.70	4.60	8.29	0.013	0.685	0.147	0.076	0.279	0.396	-	-
$KNaSe$	Notre Calc.	8.10	4.85	8.70	0.013	0.684	0.146	0.074	0.282	0.392	22.54	4.42
	Autres ^{d,e}	7.88	4.70	8.65	0.017	0.683	0.147	0.073	0.274	0.391	-	-
	Expt ^b	8.06	4.82	8.65	0.013	0.685	0.147	0.075	0.279	0.396	-	-
$KNaTe$	Notre Calc.	8.55	5.17	9.28	0.013	0.685	0.146	0.074	0.281	0.391	18.34	4.45
	Autres ^{d,e}	8.35	5.00	9.26	0.017	0.686	0.147	0.072	0.272	0.390	-	-
	Expt ^c	8.52	5.13	9.26	0.013	0.685	0.147	0.075	0.279	0.393	-	-

^a Ref.[8] ^b Ref.[9] ^c Ref.[10] ^d Ref.[11] ^e Ref.[12]

Tableau.IV.1. Les paramètres structuraux (a, b et c en Å), les positions atomiques, le module de compressibilité B (en GPa) et sa première dérivée B' des trois composés $KNaS$, $KNaSe$ et $KNaTe$.

IV.3.b. Les propriétés élastiques

Les constantes élastiques sont d'une grande importance pour la détermination des propriétés mécaniques et vibrationnelles en raison de leur association avec de nombreux autres paramètres physiques [13]. Comme les composés étudiés cristallisent dans une structure orthorhombique dans les conditions normales, ils ont neuf constantes élastiques indépendantes (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} et C_{66}). Les constantes élastiques calculées (C_{ij} et S_{ij}) pour $KNaX$ ($X = S, Se \text{ et } Te$) sont portées dans le tableau VI.2. A notre connaissance sont les premières à être publiées donc elles peuvent être considérées comme des références pour de futurs travaux de recherche. Généralement, tous les paramètres élastiques calculés C_{ij} pour les matériaux étudiés remplissent les conditions de stabilité mécanique de Born[23]:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0 \\ (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0, (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0, (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0 \\ (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23}) > 0 \end{array} \right. \quad (\text{IV} - 01)$$

KNaX	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
KNaS	49.38	11.59	13.44	51.75	16.29	40.88	18.79	13.37	16.13
KNaSe	45.48	10.40	11.44	48.81	14.99	34.37	16.23	11.94	14.45
KNaTe	39.31	9.52	9.87	39.82	13.31	32.48	13.74	9.44	11.47
	S_{11}	S_{12}	S_{13}	S_{22}	S_{23}	S_{33}	S_{44}	S_{55}	S_{66}
KNaS	0.022673	-0.003125	-0.006212	0.022525	-0.007947	0.029672	0.053206	0.074742	0.061987
KNaSe	0.024399	-0.003121	-0.006760	0.024055	-0.009454	0.035465	0.061599	0.083691	0.069191
KNaTe	0.028221	-0.004501	-0.006732	0.029823	-0.010857	0.037283	0.072783	0.105934	0.08718

Tableau. IV. 2. Les constantes élastiques calculées (en GPa) et les compliances élastiques correspondantes en $(GPa)^{-1}$ des trois composés $KNaS$, $KNaSe$ et $KNaTe$.

On constate que, les coefficients élastiques diminuent selon l'ordre $KNaS > KNaSe > KNaTe$. On sait que les trois coefficients élastiques diagonaux C_{11} , C_{22} et C_{33} reflètent la résistance à la compression linéaire selon les trois axes principaux \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} respectivement [24]. On peut constater que la décroissance des C_{ij} suit l'ordre suivant:

$C_{22} > C_{11} > C_{33}$ pour les trois composés. Ceci signifie qu'ils sont plus compressibles selon l'axe \vec{c} et plus rigides selon la direction \vec{b} . De plus, les modules polycristallins sont estimés en utilisant les approximations de Voigt, Reuss et Hill [25–27]; les modules de compressibilité B et de cisaillement G peuvent être écrits comme suit[28]:

$$B_V = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23}) \quad (\text{IV. 2})$$

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23} + 3C_{44} + 3C_{55} + 3C_{66}) \quad (\text{IV. 3})$$

$$\frac{1}{B_R} = (S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}) \quad (\text{IV. 4})$$

$$\frac{1}{G_R} = \frac{4}{15}(S_{11} + S_{22} + S_{33} - S_{12} - S_{13} - S_{23}) + \frac{3}{15}(S_{44} + S_{55} + S_{66}) \quad (\text{IV. 5})$$

Ici, les indices V et R se réfèrent aux approches de Voigt et Reuss. En utilisant l'approximation de Hill, les modules mécaniques peuvent être estimés comme suit[27]:

$$B_H = \frac{(B_V + B_R)}{2} \quad (\text{IV. 6}); \quad G_H = \frac{(G_V + G_R)}{2} \quad (\text{IV. 7})$$

$$E = \frac{9B_H G_H}{3B_H + G_H} \quad (\text{IV. 8}); \quad \nu = \frac{3B_H - 2G_H}{2(3B_H + G_H)} \quad (\text{IV. 9})$$

Les coefficients de Lamé μ et λ sont obtenus à partir du module de Young E et du coefficient de Poisson ν comme suit[29]:

$$\mu = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (\text{IV. 10}); \quad \lambda = \frac{\nu E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} \quad (\text{IV. 11})$$

Les modules élastiques de $KNaX$ sont donnés dans le tableau IV.3. Nous pouvons constater que les modules de compressibilité B de $KNaS$, $KNaSe$ et $KNaTe$ et qui sont respectivement égaux 24,88; 22,29 et 19,62 GPa, s'accordent avec les valeurs obtenues à partir de l'ajustement fait à l'aide de l'équation de Birsh-Murnaghan (tableau IV.1). De plus, comme les valeurs du module de compressibilité sont faibles, ces composés peuvent être considérés comme des matériaux mous. Il est évident que le module de cisaillement de 15,98

GPa pour $KNaS$ est plus grand comparé à celui de $KNaSe$ et $KNaTe$, qui proviennent fondamentalement de sa valeur C_{44} plus élevée. La rigidité est associée au module d'Young, le matériau le plus rigide a un module d'Young plus grand. Selon le tableau IV.3, la rigidité des composés croit selon la séquence suivante $KNaS > KNaSe > KNaTe$.

KNaX	B			G			
	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	
KNaS	24.96	24.81	24.88	16.37	15.98	16.17	
KNaSe	22.48	22.10	22.29	14.64	14.19	14.42	
KNaTe	19.67	19.56	19.62	12.19	11.84	11.79	
	E	ν	B/G	μ	λ	H_V	
						$\frac{2(k^2G)^{0.583}}{-3}$	0.151G
KNaS	39.89	0.232	1.53	16.19	14.01	3.15	2.44
KNaSe	35.59	0.233	1.54	14.43	12.59	2.75	2.17
KNaTe	28.99	0.245	1.66	11.30	12.05	1.66	1.78

Tableau. VI. 3. Les modules élastiques calculés B, G et E en GPa des trois composés $KNaS$, $KNaSe$ et $KNaTe$ à structure orthorhombique.

selon la règle de Pugh [30], les valeurs du rapport $\left(\frac{B}{G}\right)$ sont considérées comme un critère permettant de prévoir la fragilité et la ductilité des matériaux. Dans notre cas, les valeurs de $\left(\frac{B}{G}\right)$ sont inférieures à 1,75 pour tous les composés étudiés, ce qui prouve leur caractère fragile. Frantsevich [31] a proposé l'utilisation du coefficient de Poisson comme critère pour classer les composés comme suit: avec $\nu < 0,26$ sont considérés fragile et avec $\nu > 0,26$ sont considérés ductiles. Comme il est indiqué dans le tableau IV.3, les valeurs du coefficient de Poisson de $KNaS$, $KNaSe$ et $KNaTe$ sont inférieures à 0,26, indiquant une fois de plus et confirmant leur nature fragile, ce résultat est en parfait accord avec la prédiction en utilisant $\left(\frac{B}{G}\right)$.

Le coefficient de Poisson est également utilisé dans la détermination du caractère des forces de liaison. Pour le caractère covalent, le coefficient de Poisson devrait être petit ($\nu = 0.1$), tandis que pour le caractère ionique, la valeur de ν est égale 0.25[32]. Les coefficients

de Poisson calculés sont de 0,232; 0,233 et 0,245 pour *KNaS*, *KNaSe* et *KNaTe*, respectivement, et par conséquent, on peut conclure que le caractère ionique est dominant dans tous les composés.

La dureté d'un matériau est considérée comme une propriété intéressante pour les applications industrielles. De nombreux modèles [33] de calcul de la dureté ont été rapportés dans la littérature. Dans notre étude, nous avons adopté les deux modèles suivants:

$H_V = 2 (k^2G)^{0,583} - 3$ et $H_V = 0,151G$, où $k = B/G$. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau IV.3, elles peuvent être considérées comme références pour de futurs travaux de recherche, car à notre connaissance aucune valeur de dureté expérimentale pour ces trois composés *KNaX* ($X = S, Se$ et Te) n'est disponible dans la littérature.

Dans ce travail de recherche, les paramètres élastiques obtenus indiquent que nos composés étudiés possèdent une élasticité anisotrope. Ainsi, il est important de représenter l'anisotropie élastique en utilisant des indices communs tels que l'anisotropie universelle (A^U), l'anisotropie de compressibilité et l'anisotropie de cisaillement (A_B et A_G), ainsi que les facteurs de cisaillement anisotropes (A_1, A_2 et A_3). Ces indices ont été calculés et listés dans le tableau IV.4. Les indices anisotropes peuvent être obtenus comme suit[34]:

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \geq 0 \quad (\text{IV. 12}); \quad A_B = \frac{(B_V - B_R)}{(B_V + B_R)} \quad (\text{IV. 13})$$

$$A_G = \frac{(G_V - G_R)}{(G_V + G_R)} \quad (\text{IV. 14}); \quad A_1 = \frac{4C_{44}}{(C_{11} + C_{33} - 2C_{13})} \quad (\text{IV. 15})$$

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{(C_{22} + C_{33} - 2C_{23})} \quad (\text{IV. 16}); \quad A_3 = \frac{4C_{66}}{(C_{11} + C_{22} - 2C_{12})} \quad (\text{IV. 17})$$

KNaX	A^U	A_B	A_G	A_1	A_2	A_3
KNaS	0.1280	0.0030	0.0120	1.1858	0.8905	0.8277
KNaSe	0.1757	0.0085	0.0156	1.1395	0.8977	0.7865
KNaTe	0.2642	0,0028	0.0252	1.0456	0.7474	0.6303

Tableau.IV. 4. Différents indices anisotropiques calculés pour les composés *KNaS*, *KNaSe*, *KNaTe* dans la structure orthorhombique.

Il convient de souligner que l'isotropie élastique totale correspond à la valeur zéro tandis que la valeur de la plus grande anisotropie élastique correspond à 1. D'après le tableau IV.4, on peut remarquer que l'indice A_B obtenu est inférieur à l'indice A_G pour les trois composés $KNaS, KNaSe$ et $KNaTe$, ce qui indique que le module de compressibilité a moins de dépendance directionnelle que le module de cisaillement.

Pour une meilleure constatation de l'anisotropie des propriétés mécaniques, il est judicieux d'étudier la forme tridimensionnelle du matériau. Pour la structure orthorhombique, les équations des surfaces de modules élastiques peuvent être exprimées par[35]:

$$\frac{1}{B} = (S_{11} + S_{12} + S_{13})l_1^2 + (S_{12} + S_{22} + S_{33})l_2^2 + (S_{13} + S_{23} + S_{33})l_3^2 \quad (IV. 18)$$

$$\frac{1}{E} = l_1^4 S_{11} + l_2^4 S_{22} + l_3^4 S_{33} + 2l_1^2 l_2^2 S_{12} + 2l_1^2 l_3^2 S_{13} + 2l_2^2 l_3^2 S_{23} + l_2^2 l_3^2 S_{44} + l_1^2 l_3^2 S_{55} + l_1^2 l_2^2 S_{66} \quad (IV. 19)$$

Dans ces équations l_1, l_2 et l_3 sont les cosinus directeurs selon les directions x, y et z, et S_{ij} sont les compliances. La figure IV.3 illustre la forme tridimensionnelle du module de compressibilité, du cisaillement et du module de Young des trois composés $KNaX$ ($X = S, Se$ et Te). Lorsque le volume est identique à celui d'une sphère, la structure est isotrope. Si la forme de la figure 3D s'écarte de la forme d'une sphère, cela exprime le degré d'anisotropie. Comme le montre la figure IV.3, le module de compressibilité montre un degré d'anisotropie inférieur à celui qui apparaît dans les deux modules de cisaillement et d'Young pour les composés étudiés, ce qui confirme les résultats présentés dans le Tableau IV.4.

La température de Debye (Θ_D) est connue comme un paramètre essentiel des propriétés thermodynamiques des matériaux en raison de sa relation avec de nombreuses constantes physiques telles que la dilatation thermique, la chaleur spécifique et les constantes élastiques, et peut être écrite comme suit: [36].

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{\mathcal{N}_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (IV. 20)$$

Où h représente la constante de Planck et k_B est la constante de Boltzmann, n est le nombre total d'atomes par cellule unitaire, \mathcal{N}_A est le nombre d'Avogadro, M est la masse molaire. La vitesse moyenne du son v_m peut s'écrire comme suit:

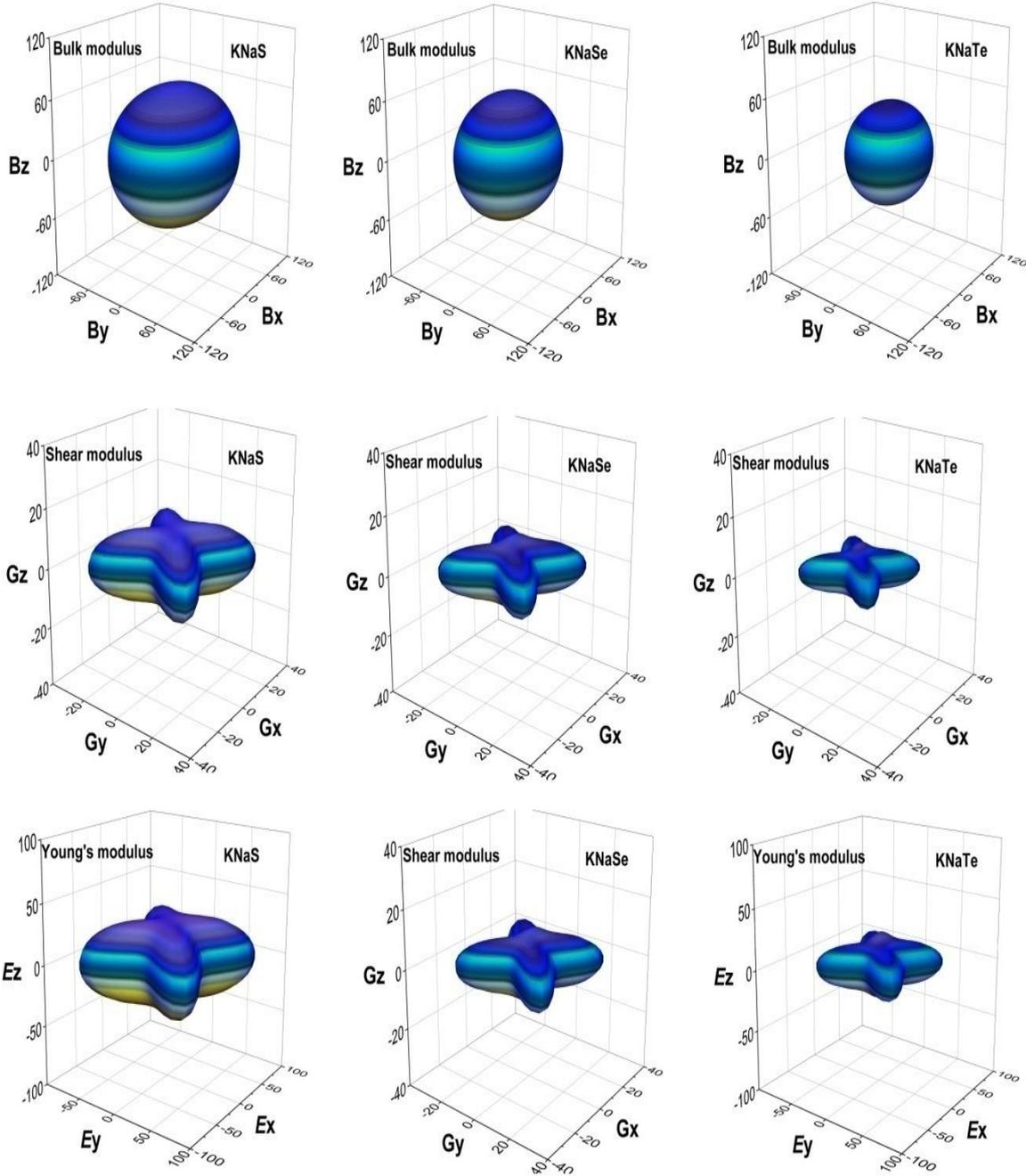


Figure VI. 3. Les surfaces tridimensionnelles du volume, du cisaillement et du module d'Young pour les composés ternaires KNaX (X = S, Se et Te).

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{IV. 21})$$

$$v_l = \left(\frac{B + \frac{4}{3}G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (IV.22); \quad v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (IV.23)$$

KNaX	ρ	Vitesse du son			θ_D
		v_t	v_l	v_m	
KNaS	2.10	2772.76	4698.81	3072.22	313.791
KNaSe	2.80	2269.26	3850.29	2514.62	246.915
KNaTe	3.11	1905.62	3338.04	2117.66	195.156

Tableau. IV. 5. La densité calculée (ρ), la vitesse du son (en m/s) et la température de Debye (en K) des trois composés KNaS, KNaSe et KNaTe.

Les résultats des deux paramètres (θ_D et v_m) pour les composés étudiés sont présentés dans le tableau IV.5. La température de Debye est bien corrélée avec la conductivité thermique; Par exemple, une température élevée de Debye signifie une grande conductivité thermique. Selon le tableau IV.5, KNaS a la plus grande conductivité thermique tandis que celle de KNaTe est la plus petite. Encore une fois, aucune donnée expérimentale ou théorique n'a été rapportée dans la littérature pour les valeurs ni de la température de Debye ni de la vitesse du son des trois composés à des fins de comparaison.

Les valeurs calculées de la variation des vitesses d'ondes élastiques selon différents axes pour KNaX sont également prises en compte. Selon la relation de Christoffel[34], la vitesse du son selon les différentes directions peut être écrite comme suit:

$$[100] \begin{cases} [100]v_l = \sqrt{C_{11}/\rho}; \\ [001]v_{t1} = \sqrt{C_{55}/\rho}; \\ [010]v_{t2} = \sqrt{C_{66}/\rho}; \end{cases} \quad (IV.22)$$

$$[010] \begin{cases} [010]v_l = \sqrt{C_{22}/\rho}; \\ [100]v_{t1} = \sqrt{C_{66}/\rho}; \\ [001]v_{t2} = \sqrt{C_{44}/\rho}; \end{cases} \quad (IV.23)$$

$$[001] \left\{ \begin{array}{l} [001]v_l = \sqrt{C_{33}/\rho}; \\ [100]v_{t1} = \sqrt{C_{55}/\rho}; \\ [010]v_{t2} = \sqrt{C_{44}/\rho}; \end{array} \right. \quad (IV. 24)$$

KNaX	[100]			[011]			[001]		
	[100] v_l	[010] v_{t1}	[001] v_{t2}	[010] v_l	[100] v_{t1}	[001] v_{t2}	[001] v_l	[100] v_{t1}	[010] v_{t2}
KNaS	5.108	3.091	2.884	5.232	3.091	3.163	4.540	2.884	3.163
KNaSe	4.157	2.267	2.061	4.167	2.267	2.403	3.754	2.061	2.403
KNaTe	3.554	1.920	1.741	3.577	1.920	2.101	3.231	1.741	2.101

Tableau. IV. 6. Les vitesses acoustiques anisotropes (en km s) des composés $KNaS$, $KNaSe$ et $KNaTe$.

A partir des résultats obtenus pour la vitesse du son anisotrope donnée dans le tableau IV.6, on peut remarquer que $KNaS$ possède la plus petite densité ρ et que les plus grandes constantes élastiques correspondent à des vitesses sonores plus élevées. Les coefficients élastiques C_{11} , C_{22} et C_{33} sont utilisés pour calculer les vitesses acoustiques de l'onde longitudinale suivant les directions x, y et z. On peut constater que les ondes longitudinales des trois composés sont plus rapides dans la direction y, tandis que les ondes transversales sont les plus rapides dans la direction x. la vitesse de propagation des ondes acoustiques confirme l'anisotropie élastique des composés étudiés.

IV.3.c. Les Propriétés électroniques

Nous avons étudié les propriétés électroniques des trois composés $KNaX$, à l'aide de l'approximations WC-GGA. Nous avons tracé la structure de bandes, ensuite la densité d'états électroniques et enfin la distribution de densité de charge. La figure IV.4 montre la structure des bandes d'énergie avec la densité d'états totale pour les trois composés $KNaX$ ($X = S, Se$ et Te).

L'analyse de ces structures nous conduit aux constatations suivantes:

- i. L'existence d'une bande interdite (un gap) entre la bande de valence et la bande de conduction indique qu'ils sont les trois des semi-conducteurs.

- ii. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction des trois schémas sont situés sur la même direction de haute symétrie Γ , donc ils sont tous les trois des semi-conducteurs à gap direct $\Gamma - \Gamma$.
- iii. La faible dispersion des bandes d'énergie indique que les électrons de valence sont plus ou moins localisés. Cette allure signifie que les liaisons dans ces composés ont un caractère ionique prédominant.

Nous avons porté dans le tableau IV.7 les énergies des gaps dans différentes directions de haute symétrie avec des valeurs des gaps rapportés par Bennett et *al.* [13,14].

<i>KNaX</i>	Les énergies en (eV) de différents gaps								Autres
	$\Gamma-\Gamma$	$\Gamma-S$	$\Gamma-Z$	$\Gamma-T$	$\Gamma-Y$	$\Gamma-X$	$\Gamma-U$	$\Gamma-R$	
<i>KNaS</i>	2.61	3.93	3.91	4.27	4.47	4.91	4.54	4.59	2.59 ^{a,b}
<i>KNaSe</i>	2.25	3.59	3.66	3.93	4.05	4.51	4.17	4.18	2.21 ^{a,b}
<i>KNaTe</i>	2.00	3.12	3.23	3.27	3.45	3.81	3.59	3.45	2.41 ^{a,b}

^a Ref.[13], ^b Ref.[14]

Tableau. IV. 7. Différents gaps en eV selon les différentes directions de haute symétrie des trois composés *KNaS*, *KNaSe* et *KNaTe*.

Nous pouvons dire que nos résultats relatifs aux composés *KNaS* et *KNaSe* s'accordent avec ceux de Bennett, tandis que le gap de *KNaTe* s'écarte d'environ 20%. La confrontation sera fructueuse avec de futurs travaux expérimentaux.

Pour une meilleure compréhension de l'origine des bandes de structure électronique, nous avons rajouté la densité d'états sur la figure IV.5, où le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. Le profil de la densité d'états des trois composés est similaire, de légères différences qualitatives peuvent être observées. Les remarques suivantes peuvent être mises en évidence:

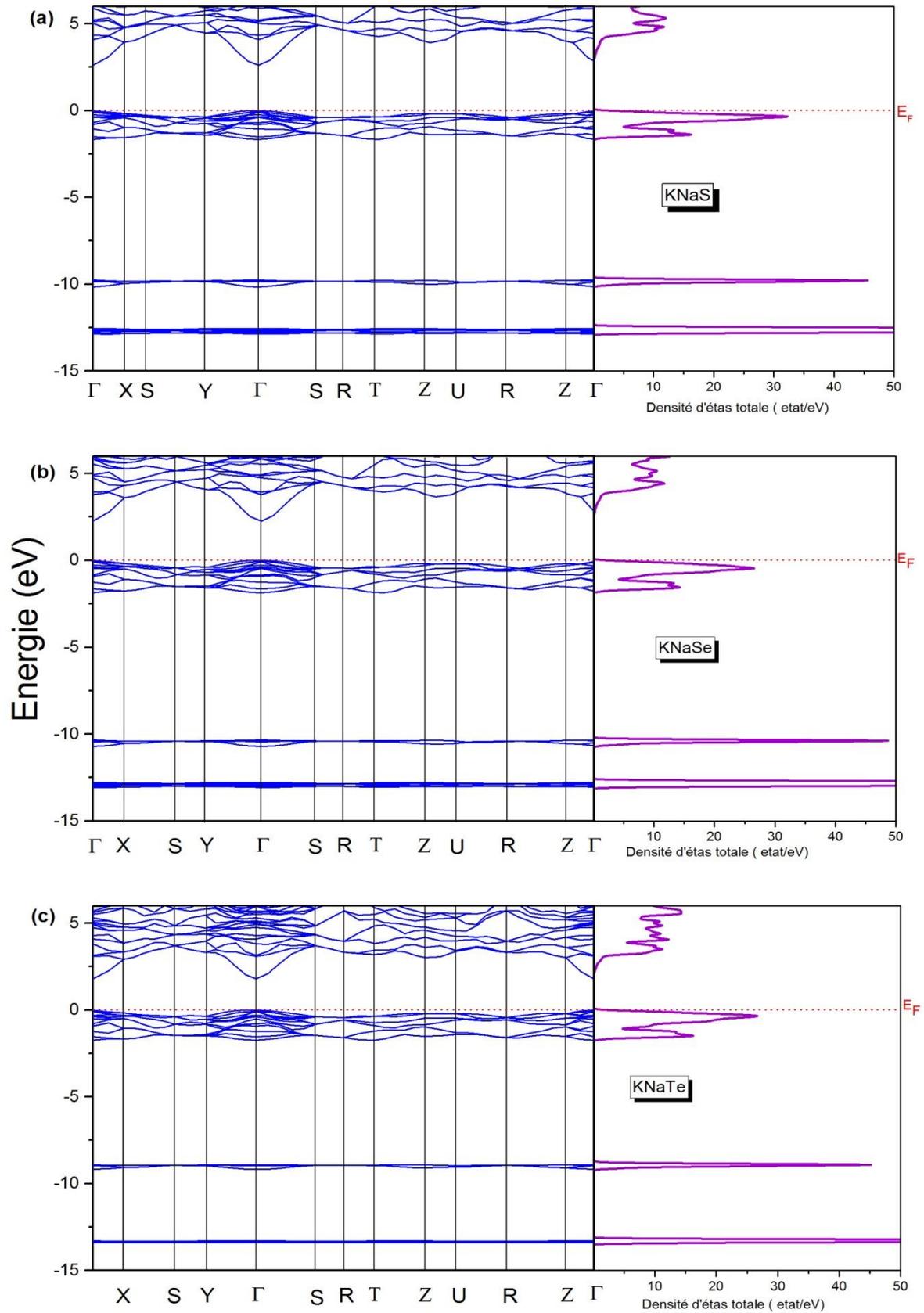


Figure IV.4. La structure de bandes et la densité d'états totale (TDOS) des trois composés $KNaX$ ($X = S, Se$ et Te).

- ✓ Le diagramme des bandes d'énergie peut être divisé en quatre groupes.
- ✓ La région la plus profonde est située autour de -12,7 eV pour $KNaS$, -12,8 eV pour $KNaSe$ et -13,2 eV pour $KNaTe$ dominée principalement par la contribution de l'orbitale p de K.
- ✓ La seconde région est située à -10 eV et provient de l'orbitale s des éléments chalcogènes.
- ✓ La bande de valence supérieure provient des états p des chalcogènes avec une petite contribution des orbitales s de Na.
- ✓ La bande de conduction provient principalement des états d de K et une petite contribution des états s de Na et p des chalcogènes.

Afin d'obtenir plus d'informations sur la cohésion du cristal (entre les atomes), nous avons tracé les distributions de la densité de charge de $KNaS$, $KNaSe$ et $KNaTe$, et qui sont illustrées sur la figure IV.5 nous pouvons dégager les constatations suivantes:

- i. La densité de charge est beaucoup plus importante autour des trois chalcogènes comparativement à celle de Na^+ et K^+ ceci est lié à la différence d'électronégativité.
- ii. La densité de charge autour de K^+ est plus grande qu'autour de Na^+ ceci est due à la différence du rayon ionique $r^+(K^+) = 1.38 \text{ \AA} > r^+(Na^+) = 1.02 \text{ \AA}$.
- iii. La densité de charge est minimum entre les chalcogènes et les métaux alcalins.

Ces trois constatations indiquent que le caractère prédominant de la nature de la liaison est le caractère ionique. Ce résultat s'accorde parfaitement avec le résultat que nous avons tiré de l'analyse du coefficient de Poisson et de l'allure des bandes d'énergie.

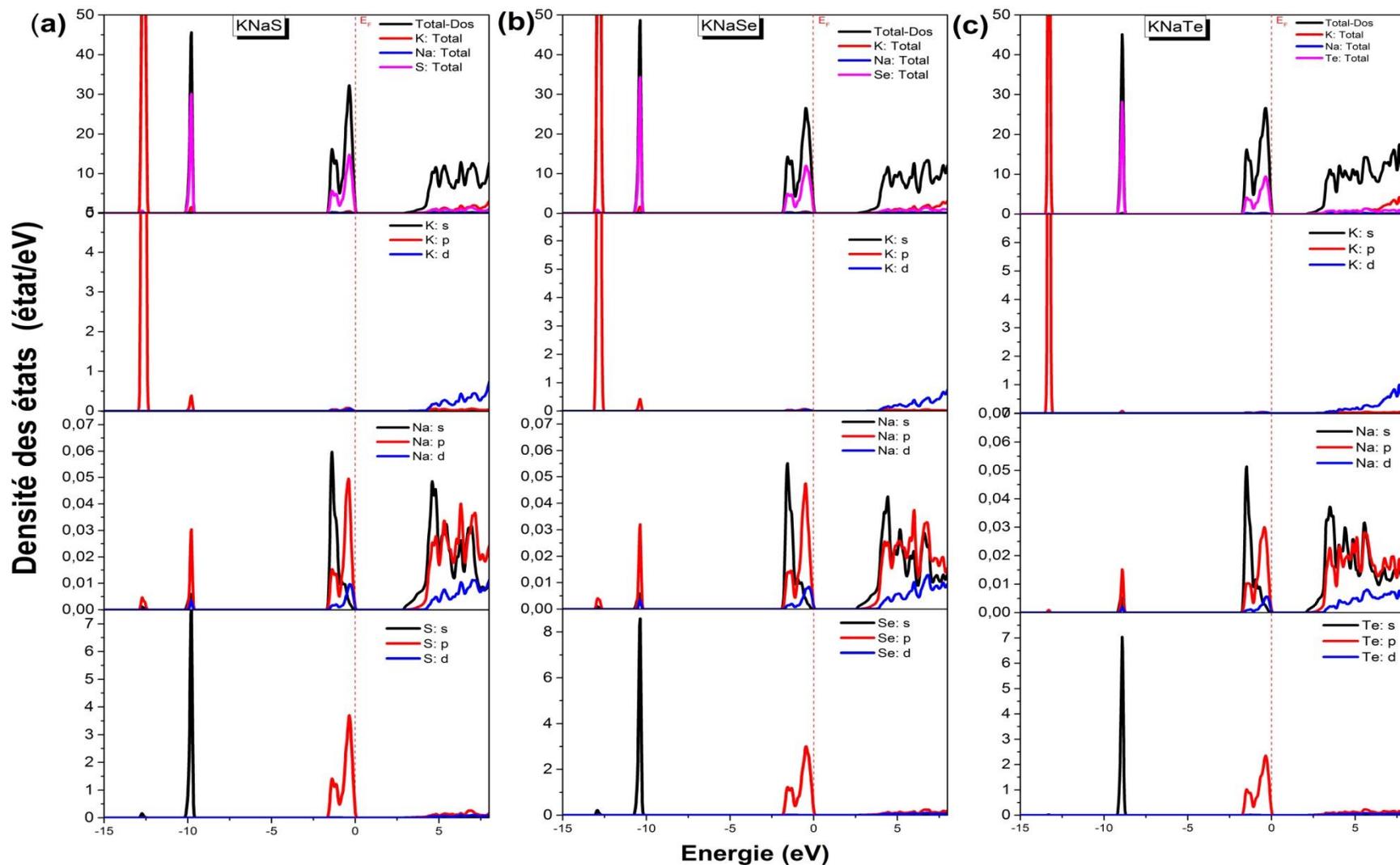


Figure VI. 5. Densité partielle des états (PDOS) des composés ternaires $KNaX$ ($X = S, Se$ et Te)

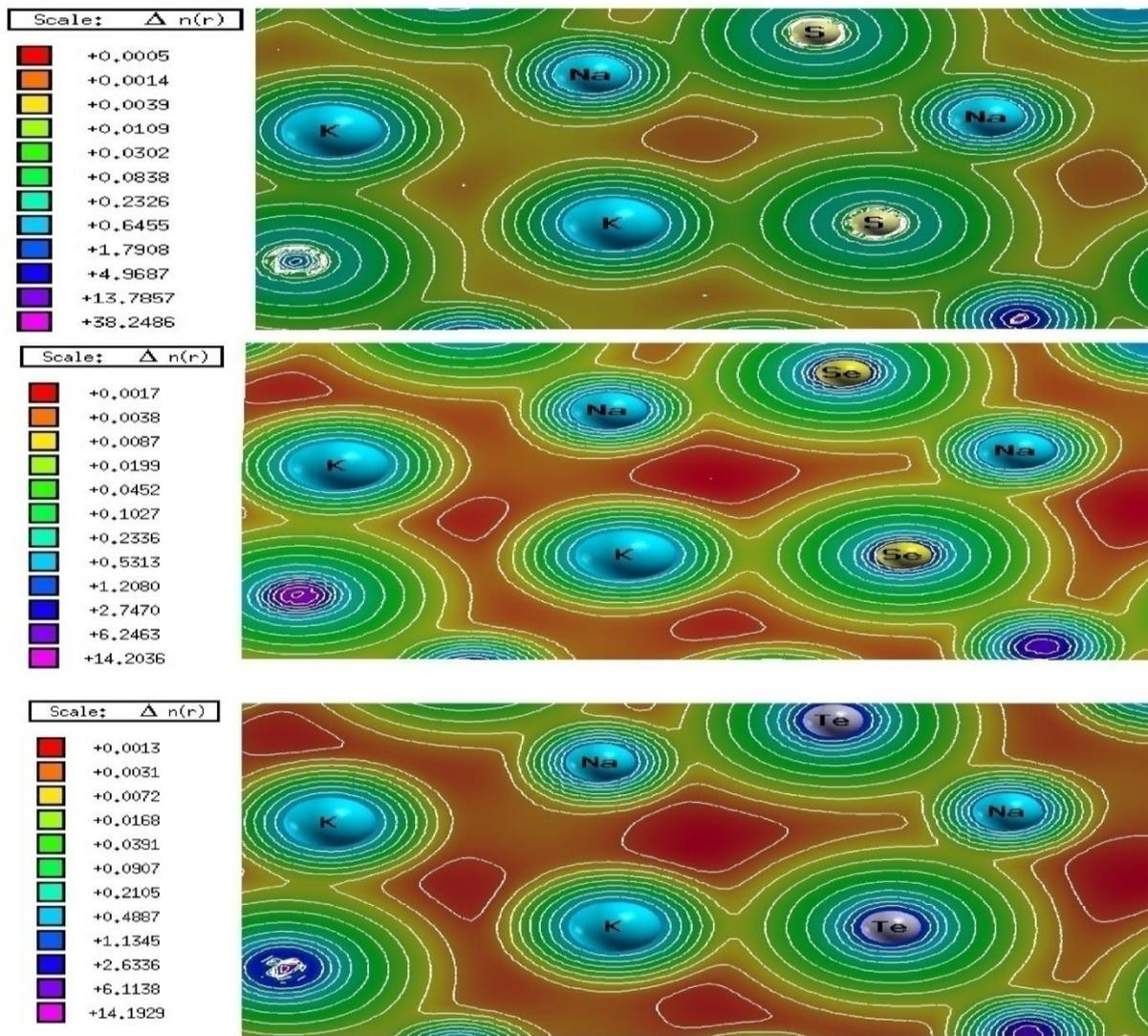


Figure VI. 6. Les contours des charges des composés ternaires $KNaX$ ($X = S, Se$ et Te).

IV.3.d. Les Propriétés optiques

Les propriétés optiques du matériau se manifestent lors de ses interactions avec les ondes électromagnétiques et qui sont entièrement définies par la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. Le reste des grandeurs optiques telles que le coefficient d'absorption $I(\omega)$, la conductivité optique $\sigma(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $\chi(\omega)$, la réflectivité optique $R(\omega)$ et le spectre de perte d'énergie $L(\omega)$, peuvent-être calculées à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ par la transformée de Kramers-Kronig[37]. Comme les

composés $KNaX$ ($X = S, Se$ et Te) ont une structure cristalline orthorhombique avec un groupe spatial $Pnma$, trois composantes tensorielles: $\varepsilon^{xx}(\omega)$, $\varepsilon^{yy}(\omega)$ et $\varepsilon^{zz}(\omega)$ sont nécessaires pour effectuer les calculs de leurs propriétés optiques[38].

Sur la figure IV. 7. nous avons présenté en (a) la partie réelle et en (b) la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons dans les trois directions cristallines de chaque composé. Les résultats qui peuvent-être tirés de ces spectres se résumant comme suit :

- i. La constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ des trois composés croit de $KNaS$ à $KNaTe$ voir tableau IV.8 ceci signifie que l'anisotropie dans $KNaTe$ est la plus significative.
- ii. Dans le même composé la composante $\varepsilon_1^{zz}(0)$ s'écarte des deux autres composantes $\varepsilon_1^{xx}(0)$ et $\varepsilon_1^{yy}(0)$ donc l'anisotropie optique dans la direction zz est la plus importante.
- iii. Le passage à zéro de $\varepsilon_1(\omega) = 0$ coïncide avec le maximum de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)_{max}$. Cette coïncidence est logique parce que lorsque la dispersion est minimum, l'absorption est maximum.
- iv. L'énergie du seuil d'absorption est en parfait accord avec la valeur des gap (voir tableau IV-9). Ce résultat est très plausible parce que les trois composés sont des semi-conducteurs à gap direct
- v. Dans le même composé, l'absorption maximum apparait dans la direction zz et ce correspond à la direction de la plus forte anisotropie.
- vi. La valeur de l'énergie du gap décroît de 2.61eV pour $KNaS$ à 2.25 eV pour $KNaSe$ et enfin à 2.00 eV pour $KNaTe$.
- vii. Les absorptions prédominantes sur le spectre de $\varepsilon_2(\omega)$ sont des transitions inter-bandes directes, leurs identifications et leurs énergies sont portées dans le

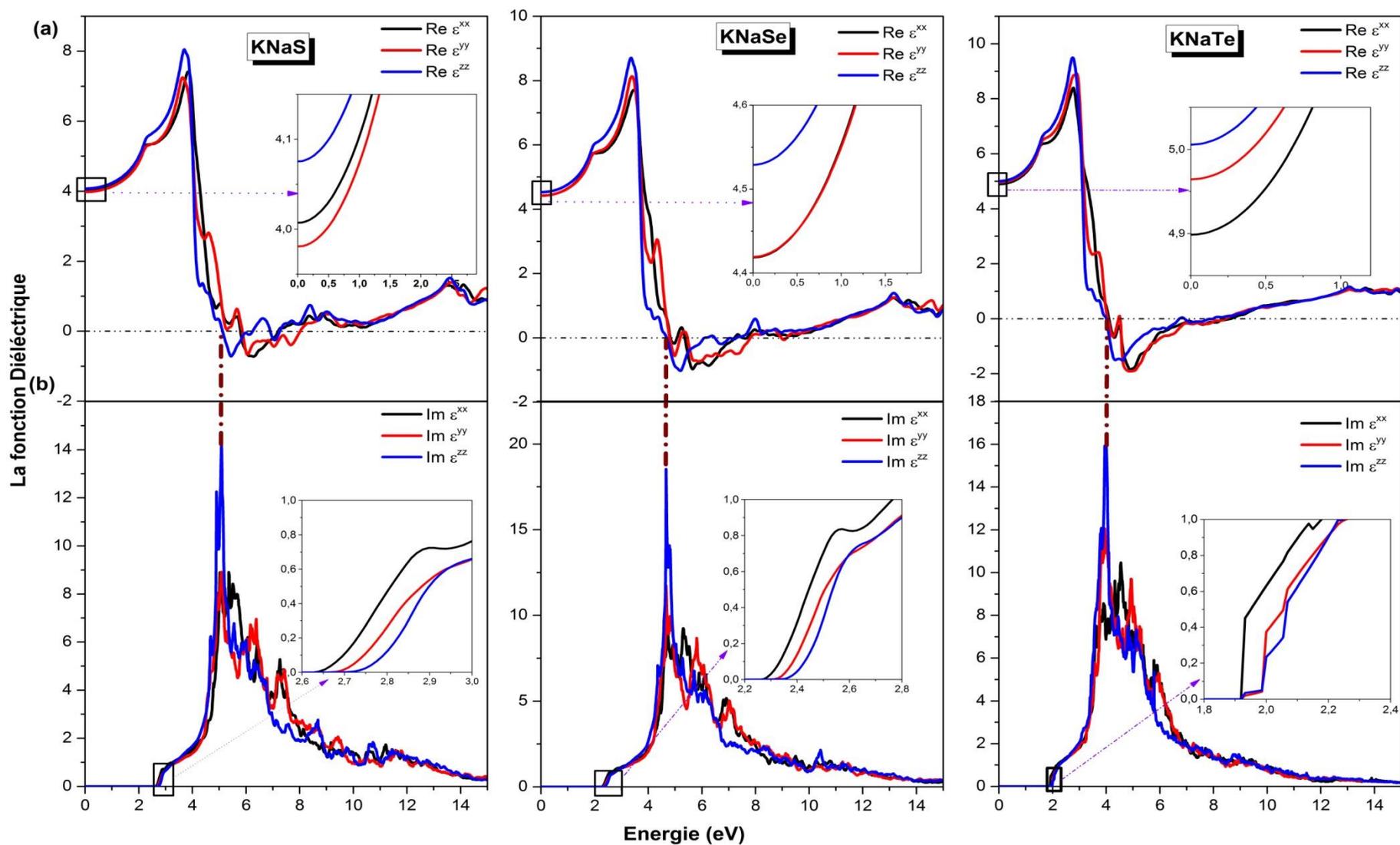


Figure VI. 7. La partie réelle (a) et la partie imaginaire de la fonction diélectrique (b) pour les composés $KNaX$ ($X = S, Se$ et Te).

tableau IV.9. A titre indicatif l'absorption principale qui apparaît sur les trois spectres de $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$ est située à 5.12, 5.47 et 3.99 eV des composés *KNaS*, *KNaSe* et *KNaTe* respectivement est attribuée à la transition directe entre les états occupé de la bande de valence *S-3p/ Se-4p/ Te-5p* et les états K-3d vides de la bande de conduction.

- viii. La partie réelle de la fonction diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ représente la réponse diélectrique d'un matériau à un champ électrique statique. Selon le modèle Penn [37], qui est $\varepsilon(0) = 1 + (\hbar\omega_p / E_g)^2$, les résultats obtenus révèlent une relation inversement proportionnelle entre la bande interdite et $\varepsilon_1(0)$, les valeurs $\varepsilon_1^{xx}(0)$, $\varepsilon_1^{yy}(0)$ et $\varepsilon_1^{zz}(0)$ sont répertoriées dans le tableau IV-9.

Pour conclure cette partie, nous pouvons dire que *KNaTe* possède la plus forte anisotropie ce qui lui a conféré la plus importante absorption avec le plus faible gap direct.

	<i>KNaS</i>	<i>KNaSe</i>	<i>KNaTe</i>
Gap $\Gamma - \Gamma$ (en eV)	2.61	2.25	2.00
Seuil d'absorption (en eV)	2.61	2.27	1.91

Tableau IV. 8. valeurs des gaps et seuil d'absorption des trois composés *KNaS*, *KNaSe* et *KNaTe*.

	<i>KNaS</i>	<i>KNaSe</i>	<i>KNaTe</i>		<i>KNaS</i>	<i>KNaSe</i>	<i>KNaTe</i>
$\varepsilon_1^{xx}(0)$	4.00	4.41	4.90	$L^{xx}(\omega)$	13.56	13.16	11.58
$\varepsilon_1^{yy}(0)$	3.97	4.41	4.96	$L^{yy}(\omega)$	13.33	12.77	10.96
$\varepsilon_1^{zz}(0)$	4.08	4.53	5.00	$L^{zz}(\omega)$	14.04	13.42	11.57
$\varepsilon_2^{xx}(\omega)$	5.37	4.77	4.52	$R^{xx}(0)$	0.110	0.126	0.142
$\varepsilon_2^{yy}(\omega)$	5.07	4.74	3.99	$R^{yy}(0)$	0.111	0.126	0.144
$\varepsilon_2^{zz}(\omega)$	5.12	4.74	3.99	$R^{zz}(0)$	0.114	0.130	0.146

Tableau. VI.9. Les valeurs de la constante diélectrique statique dans les trois directions $\varepsilon_1^{xx}(0)$, $\varepsilon_1^{yy}(0)$ et $\varepsilon_1^{zz}(0)$, l'énergie correspondante au maximum de $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$, $\varepsilon_2^{yy}(\omega)$ et $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$, le maximum de la fonction perte d'énergie $L(\omega)$ (en eV) pour les trois composés *KNaS*, *KNaSe* et *KNaTe*.

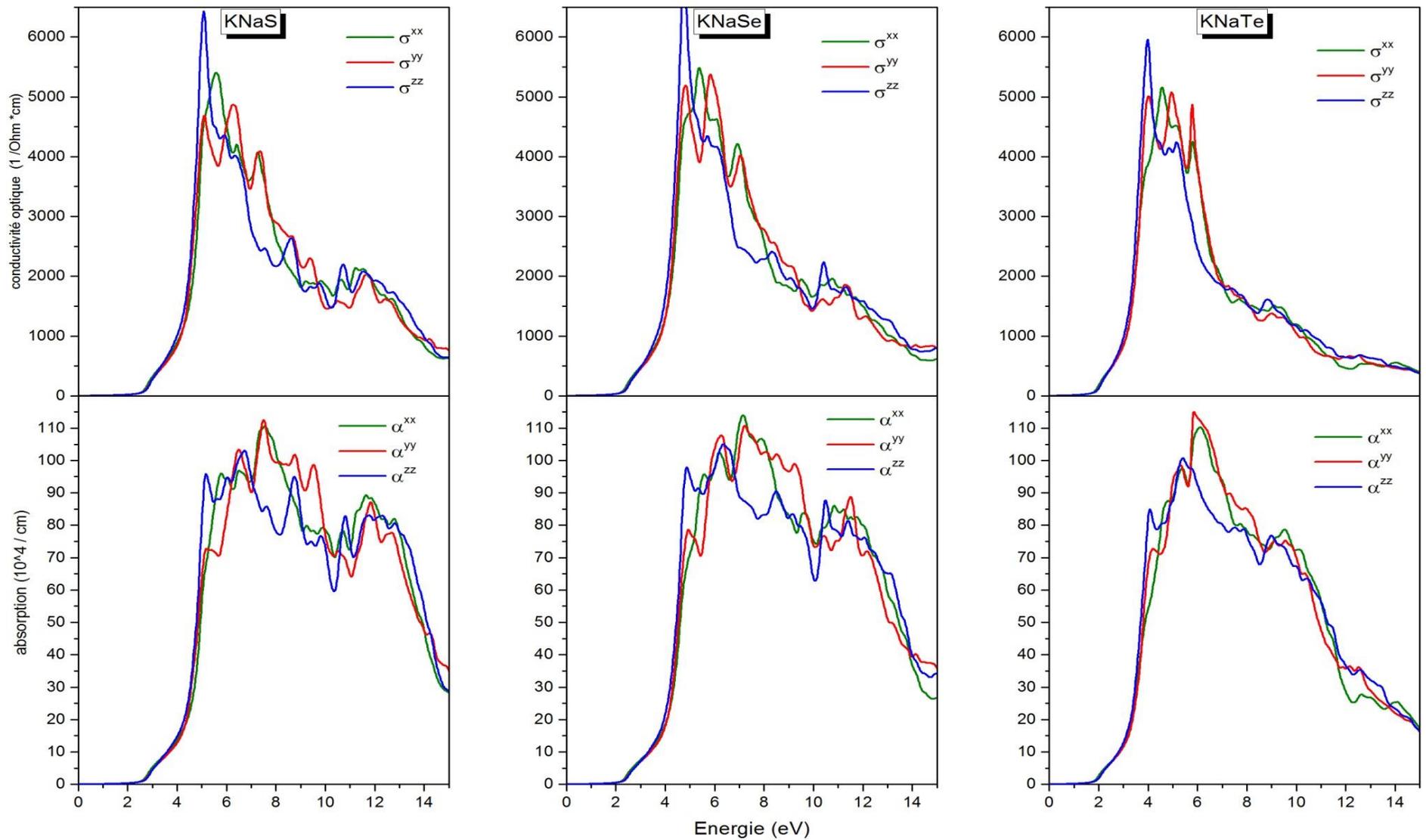


Figure IV. 8. La conductivité optique (a) et les spectres d'absorption (b) pour les composés ternaires $KNaX$ ($X = S, Se$ et Te).

La figure IV. 8 a illustre l'absorption $\alpha(\omega)$ des trois composés $KNaS$, $KNaSe$ et $KNaTe$. On constate que l'intensité maximale ainsi que la plus faible largeur à mi-hauteur Δw se trouvent sur le spectre de $KNaTe$.

La même constatation peut-être faite sur les courbes de la conductivité optique fig. IV. 8 (b) en rajoutant aussi que le seuil de la conductivité est légèrement inférieur à la valeur du gap. Ces résultats s'expliquent par le fait que la conductivité optique est due d'une part aux transitions inter-bandes et d'autre part aux transition intra-bandes car les composés sont formés des métaux alcalins.

	<i>KNaS</i>	<i>KNaSe</i>	<i>KNaTe</i>
Largeur à mi-hauteur du spectre d'absorption Δw (eV)	10.5	8.20	6.9
Energie (seuil de la conductivité optique (eV))	2.41	2.10	1.74
Gap (eV)	2.61	2.25	1.91

Tableau. IV.10. valeurs des largeurs à mi-hauteur des spectres d'absorption Δw , énergie de seuil de la conductivité optique et le gap pour les trois composés $KNaS$, $KNaSe$ et $KNaTe$.

La variation des deux indices de réfraction $n(\omega)$ et d'extinction $\chi(\omega)$ avec les spectres de réflectivité et de perte d'énergie sont illustrés sur la fig. IV. 9 respectivement en a, b, c et d. Nous constatons que la variation de $n(\omega)$ entre les trois composés suit la même allure que le spectre de $\epsilon_1(\omega)$. Ceci est nettement visible sur la valeur de l'indice de réfraction statique $n(0)$ de 2.05, 2.12 et 2.23 respectivement de $KNaS$, $KNaSe$ et $KNaTe$. Cette valeur $n(\omega)$ dans la limite statique obéit à la relation $n(\omega) = \sqrt{\epsilon(0)}$ voir tableau IV. 11.

	<i>KNaS</i>	<i>KNaSe</i>	<i>KNaTe</i>
$\sqrt{\epsilon(0)}$	4.2	4.5	5
$n(0)$	2.05	2.12	2.23

Tableau IV. 11. Valeurs des constantes diélectriques statiques et l'indice de réfraction statique des trois composés $KNaS$, $KNaSe$ et $KNaTe$.

les spectres de réflectivité montrent une faible intensité réfléchié dans l'intervalle de la forte absorption, sa chute coïncide avec le minimum de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$. Les spectres de

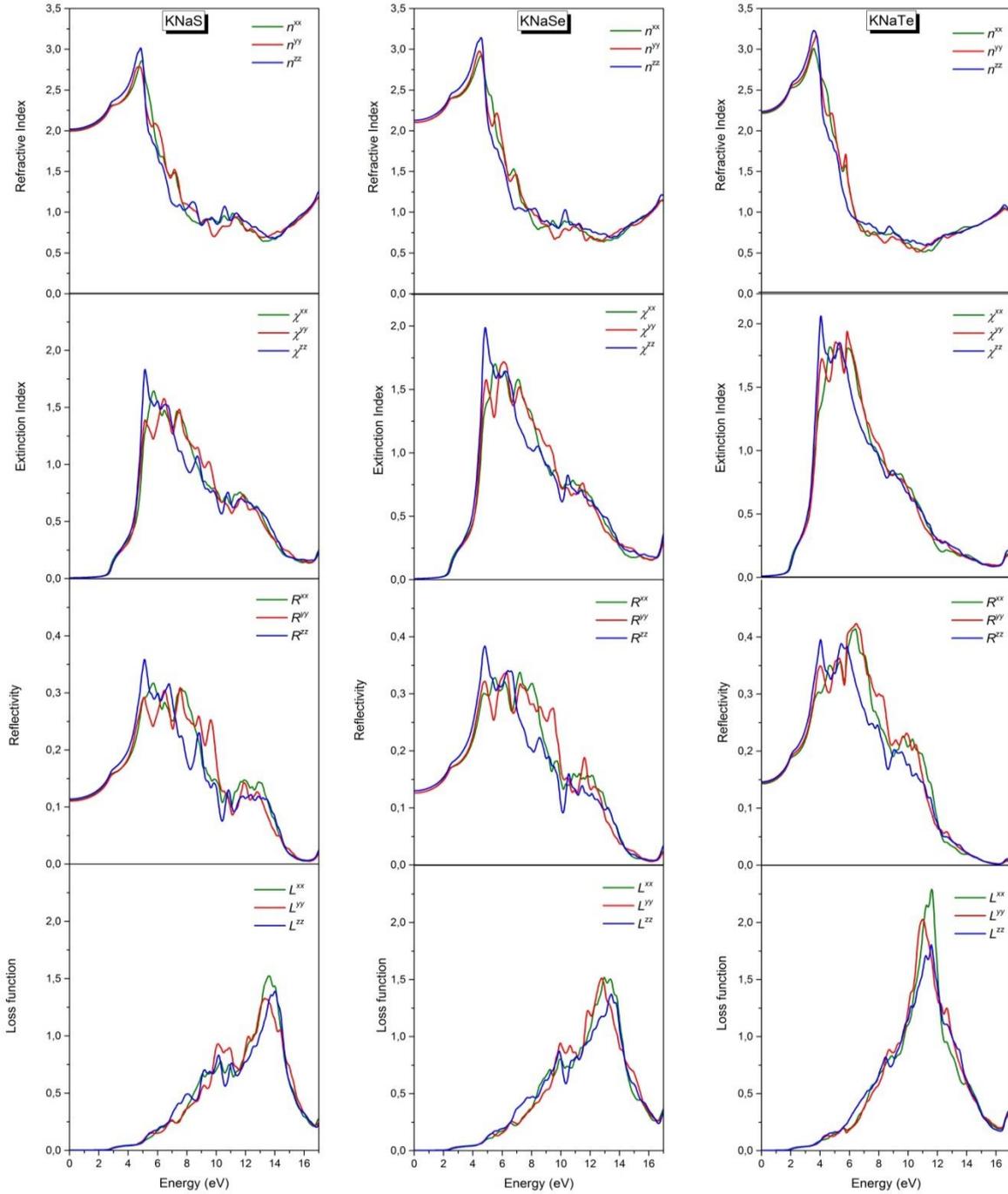


Figure IV. 9 . Indice de réfraction (a), indice d'extinction (b), réflectivité (c) et fonction de perte d'énergie (d) pour les trois composés $KNaS, KNaSe$ et $KNaTe$.

la fonction perte d'énergie $L(\omega)$ en fig. IV. 9 (d) reflète la perte d'énergie des électrons rapides lors de la traversée du matériau. Les pics qui apparaissent sur ces spectres sont liés à la résonance du plasma et nous fournissent la fréquence de plasma ω_p [38]. On note aussi que le maximum de ces spectres coïncide parfaitement avec le front des réflectivités (en c).

IV.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'ensemble des propriétés des trois chalcogénures $KNaS$, $KNaSe$ et $KNaTe$ d'une manière détaillée en utilisant une méthode de simulation basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et implémentée dans le code *Wien2K*.

Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit:

- ☒ Les constantes structurales et les positions atomiques déterminées sont en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature. En revanche, les modules de compressibilité augmentent avec le changement de l'atome du chalcogène de S, Se et Te qui sont parfaitement corrélés au rayon ionique des atomes correspondants.
- ☒ D'après les propriétés élastiques, $KNaS$ possède le plus grandes constantes élastiques, tandis que les paramètres élastiques des trois composés révèlent un degré d'anisotropie dans les propriétés mécaniques. Ces dernières propriétés indiquent que ces composés ont un comportement fragile avec un caractère ionique dominant dans la liaison interatomique. A notre connaissance c'est la première étude de ces propriétés.
- ☒ Les propriétés électroniques des composés $KNaX$ confirment leur comportement semi-conducteur avec une bande interdite directe et à large gap. Le TDOS et le PDOS sont également étudiées. La distribution de charge confirme les résultats élastiques et le caractère ionique de la liaison.
- ☒ L'étude des propriétés optiques de ces composés $KNaS$, $KNaSe$ et $KNaTe$ est aussi la première, donc les résultats obtenus peuvent-être pris comme référence. Le résultat le plus déterminant dans cette partie c'est la prédiction de ces matériaux comme semi-conducteurs à large gap. Par conséquent nous les présentons comme candidats intéressants dans les applications technologiques dans le domaine de l'optoélectronique.

Références

- [1] C. Kittel, Theory of antiferroelectric crystals, *Phys. Rev.* 82 (1951) 729–732. [doi:10.1103/PhysRev.82.729](https://doi.org/10.1103/PhysRev.82.729).
- [2] Y. Yu, J. Tu, R.N. Singh, Phase Stability and Ferroelectric Properties of Lead Strontium Zirconate Titanate Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 333–340. [doi:10.1111/j.1151-2916.2001.tb00659.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00659.x).
- [3] Z. Zhou, Q. Yang, M. Liu, Z. Zhang, X. Zhang, D. Sun, T. Nan, N. Sun, X. Chen, Antiferroelectric Materials, Applications and Recent Progress on Multiferroic Heterostructures, *Spin.* 05 (2015) 1530001. [doi:10.1142/S2010324715300017](https://doi.org/10.1142/S2010324715300017).
- [4] A.S. Mischenko, Giant Electrocaloric Effect in Thin-Film $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$, *Science* (80-.). 311 (2006) 1270–1271. [doi:10.1126/science.1123811](https://doi.org/10.1126/science.1123811).
- [5] X. Tan, C. Ma, J. Frederick, S. Beckman, K.G. Webber, The antiferroelectric \leftrightarrow ferroelectric phase transition in lead-containing and lead-free perovskite ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 4091–4107. [doi:10.1111/j.1551-2916.2011.04917.x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04917.x).
- [6] G. Shirane, R. Newnham, R. Pepinsky, Dielectric properties and phase transitions of NaNbO_3 and $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$, *Phys. Rev.* 96 (1954) 581–588. [doi:10.1103/PhysRev.96.581](https://doi.org/10.1103/PhysRev.96.581).
- [7] E.A. Wood, Polymorphism in potassium niobate, sodium niobate, and other $AB\text{O}_3$ compounds, *Acta Crystallogr.* 4 (1951) 353–362. [doi:10.1107/S0365110X51001112](https://doi.org/10.1107/S0365110X51001112).
- [8] V.M. Ishchuk, The Problem of Phase Transitions in PZT Based Solid Solutions, *Ferroelectrics*. 289 (2003) 33–51. [doi:10.1080/00150190390221025](https://doi.org/10.1080/00150190390221025).
- [9] D.J. Guinan, M W Steinberg, Pressure and temperature derivatives of the isotropic polycrystalline shear modulus for 65 elements, *J. Phys. Chem. Solids*. 35 (1974) 1501–1512. [doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697\(74\)80278-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697(74)80278-7).
- [10] G. Shirane, R. Pepinsky, Phase transitions in antiferroelectric PbHfO_3 , *Phys. Rev.* 91 (1953) 812–815. [doi:10.1103/PhysRev.91.812](https://doi.org/10.1103/PhysRev.91.812).
- [11] G. Shirane, E. Sawaguchi, Y. Takagi, Dielectric properties of lead zirconate, *Phys. Rev.* 84 (1951) 476–481. [doi:10.1103/PhysRev.84.476](https://doi.org/10.1103/PhysRev.84.476).
- [12] E. Sawaguchi, H. Maniwa, S. Hoshino, Antiferroelectric structure of lead zirconate [35], *Phys. Rev.* 83 (1951) 1078. [doi:10.1103/PhysRev.83.1078](https://doi.org/10.1103/PhysRev.83.1078).
- [13] J.W. Bennett, K.F. Garrity, K.M. Rabe, D. Vanderbilt, Orthorhombic ABC semiconductors as antiferroelectrics, *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013) 1–5. [doi:10.1103/PhysRevLett.110.017603](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.017603).
- [14] J.W. Bennett, K.F. Garrity, K.M. Rabe, D. Vanderbilt, Supplemental material for Orthorhombic ABC semiconductors as antiferroelectrics, *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013). [doi:10.1103/PhysRevLett.110.017603](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.017603).
- [15] X. Zhang, L. Yu, A. Zakutayev, A. Zunger, Sorting stable versus unstable hypothetical compounds: The case of multi-functional ABX Half-Heusler filled tetrahedral

- structures, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 1425–1435. [doi:10.1002/adfm.201102546](https://doi.org/10.1002/adfm.201102546).
- [16] J.W. Bennett, K.F. Garrity, K.M. Rabe, D. Vanderbilt, Hexagonal ABC semiconductors as ferroelectrics, *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012) 1–5. [doi:10.1103/PhysRevLett.109.167602](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.167602).
- [17] P.S. Sulphide, Kaliumnatriumsulfid KNaS, ein neues Interalkalimetallsulfid H. SABROWSHY, A. THIMM, P. VOGT, 546 (1987) 169–176.
- [18] R.D. Hitzbleck, P. Vogt, H. Sabrowsky, Notizen: Über die Interalkalimetallselenide KLiSe und KNaSe, *Z. Naturforsch.* 44b (1989) 1607. [doi:10.1515/znb-1989-1226](https://doi.org/10.1515/znb-1989-1226).
- [19] R.D. Hitzbleck, P. Vogt, H. Sabrowsky, Notizen: Erste Interalkalimetalltelluride: NaLiTe, KLiTe, KNaTe, *Z. Naturforsch. B.* 44 (1989) 1602. [doi:10.1515/znb-1989-1224](https://doi.org/10.1515/znb-1989-1224).
- [20] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Efficient linearization of the augmented plane-wave method, *Phys. Rev. B.* 64 (2001) 1–9. [doi:10.1103/PhysRevB.64.195134](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.195134).
- [21] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, Wien, Austria, 2001. citeulike-article-id:6205108.
- [22] Z. Wu, R.E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids, *Phys. Rev. B.* 73 (2006) 235116.
- [23] Q. Wei, Q. Zhang, M. Zhang, Crystal structures and mechanical properties of Ca₂C at high pressure, *Materials (Basel)*. 9 (2016). [doi:10.3390/MA9070570](https://doi.org/10.3390/MA9070570).
- [24] X.H. Zhu, T. Zhang, Y. Cheng, X.R. Chen, L.C. Cai, Structural and elastic properties of orthorhombic CaGeO₃ under pressure from first principles, *Phys. B Condens. Matter.* 411 (2013) 81–87. [doi:10.1016/j.physb.2012.11.025](https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.11.025).
- [25] A. Reuss, Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle., *ZAMM - J. Appl. Math. Mech. / Zeitschrift Für Angew. Math. Und Mech.* 9 (1929) 49–58. [doi:10.1002/zamm.19290090104](https://doi.org/10.1002/zamm.19290090104).
- [26] W. Voigt, Lehrbuch der kristallphysik (mit ausschluss der kristalloptik), B.G. Teubner, Leipzig; Berlin, 1928.
- [27] R. Hill, The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate, *Proc. Phys. Soc. Sect. A.* 65 (1952) 349–354. [doi:10.1088/0370-1298/65/5/307](https://doi.org/10.1088/0370-1298/65/5/307).
- [28] L.P. Feng, Z.T. Liu, Q.J. Liu, Structural, elastic and mechanical properties of orthorhombic SrHfO₃ under pressure from first-principles calculations, *Phys. B Condens. Matter.* 407 (2012) 2009–2013. [doi:10.1016/j.physb.2012.01.130](https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.01.130).
- [29] T. Seddik, R. Khenata, A. Bouhemadou, D. Rached, D. Varshney, S. Bin-Omran, Structural, electronic and elastic properties of the new ternary alkali metal chalcogenides KLiX (X = S, Se and Te), *Comput. Mater. Sci.* 61 (2012) 206–212. [doi:https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.04.020](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.04.020).

- [30] S.F. Pugh, Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *Philos. Mag. Ser. 7.* 45 (1954) 823–843. [doi:10.1080/14786440808520496](https://doi.org/10.1080/14786440808520496).
- [31] S.A.B. I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook*, I.N. Frant, Naukova Dumka, Kiev, 1983.
- [32] G.S. Priyanga, A.T.A. Meenaatci, R.R. Palanichamy, K. Iyakutti, First principles study of structural, electronic and mechanical properties of transition metal hydrides (TMH, TM=Mo,Tc, Ru), *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.* 23 (2013) 2700–2707. [doi:10.1016/S1003-6326\(13\)62787-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62787-9).
- [33] X.Q. Chen, H. Niu, D. Li, Y. Li, Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses, *Intermetallics.* 19 (2011) 1275–1281. [doi:10.1016/j.intermet.2011.03.026](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.03.026).
- [34] S.P. Sun, X.P. Li, H.J. Wang, Y. Jiang, D.Q. Yi, Prediction on anisotropic elasticity, sound velocity, and thermodynamic properties of MoSi₂ under pressure, *J. Alloys Compd.* 652 (2015) 106–115. [doi:10.1016/j.jallcom.2015.08.207](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.207).
- [35] B. Huang, Y.H. Duan, W.C. Hu, Y. Sun, S. Chen, Structural, anisotropic elastic and thermal properties of MB (M=Ti, Zr and Hf) monoborides, *Ceram. Int.* 41 (2015) 6831–6843. [doi:10.1016/j.ceramint.2015.01.132](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.132).
- [36] H.Y. Yan, M.G. Zhang, D.H. Huang, Q. Wei, First-principles study of elastic and thermodynamic properties of orthorhombic OsB₄ under high pressure, *Solid State Sci.* 18 (2013) 17–23. [doi:10.1016/j.solidstatesciences.2012.12.015](https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.12.015).
- [37] W.C. Hinds, *Optical Properties, Aerosol Technol. Prop. Behav. Meas. Airborne Part.* (1982) 315–346. [doi:10.1016/0165-1633\(89\)90057-9](https://doi.org/10.1016/0165-1633(89)90057-9).
- [38] A. Delin, P. Ravindran, O. Eriksson, J.M. Wills, Full-potential optical calculations of lead chalcogenides, *Int. J. Quantum Chem.* 69 (1998) 349–358. [doi:10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1998\)69:3<349::AID-QUA13>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1998)69:3<349::AID-QUA13>3.0.CO;2-Y).

Conclusion Générale

Le travail de cette thèse avait pour ambition de contribuer à la compréhension du phénomène de l'anti-ferroélectricité dans deux classes de matériaux, les oxydes et les chalcogénures des métaux inter-alcalins.

Comme la découverte de ce phénomène dans ces matériaux est récente et il y a peu d'investigations dans cet axe. Nous avons mené une étude de prédiction par simulation à l'aide d'une méthode considérée très fiable à savoir *FP-LAPW* implémentée dans le code *Wien2K* dans le cadre de la *DFT*.

Nous avons commencé par l'étude de deux oxydes *RbNaO* et *KNaO*, ensuite trois chalcogénures *KNaS*, *KNaSe* et *KNaTe*. Les résultats obtenus se résument comme suit:

- ❖ A partir de l'étude des propriétés structurales, nous avons déterminé les paramètres structuraux en effectuant préalablement l'opération de relaxation. La confrontation de nos résultats avec le seul travail expérimental dans la littérature, montre un accord parfait avec un léger écart de l'ordre de 1%.
- ❖ L'étude des propriétés élastiques nous a permis de déterminer l'ensemble des constantes et modules élastiques ainsi que l'anisotropie mécanique.
 - ✓ Nous avons montré que nos composés sont stables mécaniquement.
 - ✓ Nous avons mis en évidence l'anisotropie mécanique qui est un facteur de l'anti-ferroélectricité dans les deux oxydes en montrant que la liaison dans la direction [100] est plus importante que celle dans [010], par contre le cisaillement est plus difficile dans la direction [100](001) que dans la direction [100](010).
 - ✓ Selon les valeurs du coefficient de Poisson ν , du rapport $\left(\frac{B}{G}\right)$ et des pressions de Cauchy, nous avons montré que les deux oxydes

RbNaO et *KNaO* ont un caractère ductile, tandis que les trois chalcogénures *KNaS*, *KNaSe* et *KNaTe* ont un comportement fragile.

- ❖ De l'étude des propriétés électroniques, nous avons montré que:
 - ✓ les oxydes sont des semi-conducteurs à large gap d'une valeur d'environ 4.5 eV et indirect dans la direction $Z - \Gamma$. Leurs distributions de charge montrent que la liaison cristalline a un caractère ionique prédominant.
 - ✓ Pour les chalcogénures, les trois composés sont aussi des semi-conducteurs mais avec un gap direct $\Gamma - \Gamma$ et d'une valeur moyenne d'environ 2.25 eV qui est égale presque à la moitié de ceux des oxydes.
 - ✓ La faible dispersion des bandes d'énergie est semblable à celle des oxydes et par conséquent, ils ont les trois des liaisons à caractère ionique prédominant.
- ❖ Pour cerner cette thèse nous avons rajouté l'étude des propriétés optiques et qui est à notre connaissance la première investigation à l'heure actuelle sur ces composés d'où l'originalité de ce travail de recherche.
 - ✓ Le choix s'est porté sur les chalcogénures et non pas les oxydes parce que le gap des chalcogénures (~2 eV) est situé dans l'intervalle qui intéresse les différentes applications technologiques.
 - ✓ Nous avons tracé les deux parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique ainsi que les autres constantes optiques : les coefficients d'extinction (χ), l'indice de réfraction (n), la réflectivité (R) et la fonction de perte d'énergie (L).

- ✓ A partir des courbes de $\epsilon_2(\omega)$ nous avons trouvé que le début d'absorption des trois chalcogénures coïncident parfaitement avec les valeurs des gaps parce qu'ils sont directs, donc il y a un accord parfait entre les résultats des propriétés électroniques et optiques.
- ✓ La valeur statique de la constante diélectrique $\epsilon_1(0)$ croit dans le sens $KNaS \rightarrow KNaSe \rightarrow KNaTe$, elle reflète la croissance de l'anisotropie optique, ce résultat s'accorde aussi avec les valeurs de l'anisotropie universelle A^U d'où on relève la concordance entre les résultats des propriétés élastiques et optiques.

Pour conclure, nous pouvons dire que ces composés sont réellement des candidats potentiels pour des applications technologiques dans le domaine de la ferroélectricité et peuvent être aussi utilisés comme matériaux semi-conducteurs dans le domaine de l'optoélectronique.