

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
BADJIMOKHTAR UNIVERSITY



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté des Sciences
Département de Physique

Année / 2023

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

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

Thèse :

**Etude des propriétés physiques des composés ternaires ABC
avec A et B des alcalins et C un chalcogène**

Présentée par :

MOUSSAOUI Ibtissem

Directeur de thèse: **BELKHIR Hafid**

Prof. Univ.BADJI Mokhtar – Annaba

Devant le jury :

Présidente : **TRIKI Houria**

Prof. Univ.BADJI Mokhtar- Annaba

Examineurs : **BENNECER Badis**

Prof. Univ.08 mai 45-Guelma

LABIDI Salima

Prof. Univ.BADJI Mokhtar- Annaba

DRABLIA Samia

MCA Univ.BADJI Mokhtar Annaba

Membre invité: **KADRI M^{ed} Tahar**

M.C.A.Univ. BADJI Mokhtar- Annaba

Dédicace

Je dédie ce travail à

Mes chers parents pour leur amour leur soutien que dieu les protège et que la réussite soit toujours à ma portée pour que je puisse les combler de bonheur.

Mes sœurs ma joie de vivre " Yusra et Sara " et je leur souhaite un avenir radieux et plein de réussite

Mon petit frère " Mourad " que j'aime plus que tout

Toute ma famille précisément à ceux qui m'ont encouragé du fond du cœur :

Mon oncle "Alim Moussaoui ", Ma tante "Zahia Moussaoui" et

Mon beau frère " Morsel Guesmi "

A Tous ceux qui me sont chers

Que ce travail soit le témoignage sincère de ma profonde reconnaissance pour tout ce que vous avez fait pour moi

Ibtissem

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'Etude 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*

*J'exprime ma profonde gratitude à Madame **Houria TRIKI** Professeur à l'université de Annaba, pour l'honneur qu'elle m'a fait d'accepter la présidence du jury de thèse.*

*Je tiens à remercier vivement les membres du jury, Monsieur **Badis BENNECER** Professeur à l'université de Guelma, Madame **Salima LABIDI** Professeur à l'université de Annaba, Madame **Samia DRABLIA** Maitre de conférences classe A à l'université de Annaba qui ont accepté de juger et examiner ce travail.*

*Je remercie chaleureusement Monsieur **Med Taher KADRI** Maitre de conférences classe A à l'université de Annaba pour l'honneur qu'il m'a fait d'être invité.*

*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 le long de ce travail et qui ont largement contribué à son aboutissement.

Résumé

Résumé

Cette étude rapporte les calculs théoriques des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des chalcogénures inter-alcalins NaLiSe et NaLiTe. Les paramètres structuraux obtenus dans notre étude sont en accord avec les valeurs théoriques et expérimentales dans la littérature. Les faibles valeurs des paramètres élastiques indiquent que NaLiSe et NaLiTe sont de nature mous. L'analyse du rapport entre le module de compressibilité et le module de cisaillement (B/G) classe le NaLiSe comme ductile et le NaLiTe comme fragile. Les propriétés électroniques révèlent leur nature semi-conductrice avec un large gap de 2,98 et 2,75 eV pour le NaLiSe et le NaLiTe respectivement. A partir des distributions de charges obtenues nous avons mis en évidence le caractère ionique des deux composés. La fonction diélectrique, l'indice de réfraction, la réflectivité, la conductivité optique, les spectres d'absorption, le coefficient d'extinction et le spectre de perte d'énergie ont été déterminées et interprétées, malheureusement aucune étude n'a été faite pour effectuer une confrontation afin de donner plus de crédibilité à nos résultats. Il s'agit de la première prédiction théorique quantitative des propriétés élastiques et optiques de ces composés, qui attend une confirmation expérimentale.

Abstract

This study reports theoretical calculations of structural, elastic, electronic and optical properties of inter-alkaline chalcogenides NaLiSe and NaLiTe. It is found that the structural parameters are in accordance with both theoretical and experimental values. The low values of the elastic moduli indicate that NaLiSe and NaLiTe are soft in nature. The analysis of the bulk modulus to shear modulus (B/G) ratio classifies NaLiSe as ductile while NaLiTe as brittle. The electronic properties reveal their semiconductor nature with a direct wide band gap of 2.98 and 2.75 eV for NaLiSe and NaLiTe, respectively, besides confirming their ionic behavior as manifested by the charge density distributions. The dielectric function, refractive index, reflectivity, optical conductivity, absorption spectra, extinction coefficient, and energy-loss spectrum are determined and discussed. This is the first quantitative theoretical prediction of the elastic and optical properties of these compounds and awaits experimental confirmation.

ملخص

ملخص

من خلال هذه الدراسة تحصلنا على نتائج تخص الخصائص البنيوية والمرونية والإلكترونية والضوئية لمركبين من عائلة كالكوجينات معادن الألكانات Na LiSe و Na LiTe . كل المقادير و الوسائط البنيوية التي تحصلنا عليها تتوافق تماما مع النتائج المنشورة سواء كانت نظرية أو تجريبية. في دراسة الخصائص المرونية تحصلنا على قيم منخفضة لمعامل المرونة لكلا المركبين Na LiSe و Na LiTe , هذا معناه أن لهما طبيعة ناعمة. تحليل النسبة بين معامل الانضغاط و معامل القص (G/B) تسمح لنا بالقول أن Na LiSe له بنية لينية والمركب NaLiTe له بنية هشّة . دراسة الخصائص الإلكترونية كشفت لنا أن المركبين ينتميان إلى عائلة "أنصاف النواقل" بفجوة طاقة 2.98eV للمركب Na LiSe و 2.75eV للمركب NaLiTe . تخطيط توزيع كثافة الشحنة يظهر جليا أن المركبين لهما خصائص أيونية غالبية.

تم تحديد و مناقشة دالة العزل, معامل الانكسار, الانعكاسية, التوصيل الضوئي, أطيف الامتصاص, معامل الانقراض و طيف فقدان الطاقة في إطار دراسة الخصائص المرونية و الضوئية لهاذين المركبين و حسب علمنا لا توجد هناك دراسة سابقة و لذا تكون دراستنا بمثابة مرجع للدراسات القادمة سواء كانت نظرية أو تجريبية .

Sommaire

Sommaire

Introduction Générale.....	2
-----------------------------------	----------

Chapitre I : Présentation des matériaux étudiés

I.1 Introduction	6
I.2 La ferroélectricité et l'anti ferroélectricité.....	6
I.2.1 La ferroélectricité.....	6
I.2.2 L'anti ferroélectricité.....	7
I.3 Propriétés physiques	8
I.3.1. Configuration électronique des composés.....	8
1. 3.2. Description de la structure cristalline.....	9
I.4 Première zone de Brillouin.....	10
I.5. Caractéristiques de la zone de Brillouin.....	11
I.5.1. Les points de haute symétrie.....	11
I.5.2. Les lignes de haute symétrie.....	11
Références.....	13

Chapitre II: Théorie de la fonctionnelle de la densité

II.1 Introduction.....	16
II.2 Equation de Schrödinger.....	16
II.3 Approximation de Born-Oppenheimer.....	17
II.4 Approximations de Hartree et de Hartree-Fock.....	17
II-5.Approximation de Thomas-Fermi.....	18
II.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	19

Sommaire

II.6.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	19
II.6.2. Equations de Kohn et Sham.....	20
II.6.3 Fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	21
II.6.4 Approximation de la densité locale (LDA).....	21
II.6.5 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	22
II.6.6 La résolution des équations de Kohn-Sham.....	23
Références.....	25

Chapitre III: Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées

III.1 Introduction.....	27
III.2 Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW).....	27
III.2.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	27
III.2.2 La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW).....	29
III.2.3 Les rôles des énergies de linéarisation E_l	30
III.2.4 Développement en orbitales locales.....	31
III.2.5 Densité de charge de valence.....	31
III.2.6 Détermination des potentiels.....	33
III.2.6.1 La résolution de l'équation de Poisson.....	33
III.2.6.2 Potentiel d'échange et de corrélation.....	34
III.3. Wien2k.....	35
Références.....	37

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1 Introduction.....	39
IV.2 Détails de calculs.....	39

Sommaire

IV.3 Propriétés structurales.....	40
IV.4 Propriétés élastiques.....	42
IV.4.1. les constants et les modules élastiques.....	43
IV.4.2. La température de Debye.....	45
IV.4.3. L'anisotropie élastique.....	46
IV.5 Propriétés électroniques.....	50
IV.5.1 Structure de bandes.....	50
IV.5.2 Densité d'états.....	52
IV.5.3 Densité de charge électronique.....	53
IV.6 Propriétés optiques.....	55
IV.7 Conclusion.....	61
Références.....	62
Conclusion générale.....	65

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Chapitre I		
Tableau I.1	Extrait du tableau périodique illustre les éléments de notre étude	9
Tableau I.2	La configuration électronique et le nombre atomique des éléments étudiés	9
Tableau I.3	Paramètre de maille des composés étudiés	10
Chapitre IV		
Tableau IV.1	Paramètres du réseau (a, b et c en Å), et coordonnées atomiques des deux composés NaLiSe et NaLiTe.	41
Tableau IV.2	Module de Compressibilité (B en GPa) et sa dérivée (B'), l'énergie de formation E_{form} et l'énergie de cohésion E_{coh} (eV/atom) des deux composés NaLiSe et NaLiTe.	41
Tableau IV.3	Les constantes élastiques calculées (en GPa) et les compliances élastiques (en GPa^{-1}) des composés NaLiSe et NaLiTe.	43
Tableau IV.4	Valeurs du module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa) et le coefficient de Poisson ν pour NaLiSe et NaLiTe.	45
Tableau IV.5	Valeurs calculées de la masse volumique ρ (g/cm^3), vitesses d'ondes v_l , v_t et v_m (m/s) et la température de Debye θ_D (K) pour les composés NaLiSe et NaLiTe.	46
Tableau IV.6	L'indice d'anisotropie universel (A^U), l'indice d'anisotropie de compression (A_B), et L'indice d'anisotropie de cisaillement (A_G) avec les facteurs d'anisotropie A_1 , A_2 et A_3) de NaLiSe et NaLiTe	47
Tableau IV.7	Les vitesses sonores anisotropes(en km / s.) des composés NaLiSe et NaLiTe	48
Tableau IV.8	Différents gaps en eV selon les différentes directions de haute symétrie des composés NaLiSe et NaLiTe	51
Tableau IV.9	Les valeurs de la constante diélectrique statique dans les trois directions $\epsilon_1^{xx}(0)$, $\epsilon_1^{yy}(0)$, $\epsilon_1^{zz}(0)$, l'énergie correspondante au maximum de $\epsilon_2^{xx}(\omega)$, $\epsilon_2^{yy}(\omega)$, $\epsilon_2^{zz}(\omega)$, le maximum de la fonction perte d'énergie $L^{xx}(\omega)$, $L^{yy}(\omega)$ and $L^{zz}(\omega)$ pour les composés NaLiSe et NaLiTe.	56

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Chapitre I		
Figure I.1	Cycle d'hystérésis ferroélectrique	7
Figure I.2	Cycle d'hystérésis anti-ferroélectrique	8
Figure I.3	Réseau cristallin de la Structure Orthorhombique.	10
Figure I.4	Représentation schématique des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin pour les systèmes orthorhombiques.	12
Chapitre II		
Figure II.1	Le diagramme du calcul self consistent de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.	24
Chapitre III		
Figure III.1	Représentation du potentiel Muffin-Tin «MT».	28
Figure III.2	L'organigramme des programmes du code Wien2k.	36
Chapitre IV		
Figure IV.1	Structure cristalline des composés ternaires NaLiX (X = Se et Te). X représente les atomes de chalcogène.	40
Figure IV.2	Les surfaces tridimensionnelles des modules de compressibilité B, de cisaillement G et de module de Young E pour les deux composés ternaires NaLiSe et NaLiTe.	49
Figure IV.3	Structure de bandes des composés NaLiSe et NaLiTe.	51
Figure IV.4	Densités totale (TDOS) et partielle des états (PDOS) des composés NaLiSe et NaLiTe.	53
Figure IV.5	Les contours des charges des composés ternaires (a) NaLiSe et (b) NaLiTe.	54
Figure IV-6	La partie réelle (a) et la partie imaginaire (b) de la fonction diélectrique pour les composés NaLiSe et NaLiTe.	57
Figure IV.7	La conductivité optique (a) et les spectres d'absorption (b) pour les composés ternaires NaLiSe et NaLiTe	58
FigureIV.8	Indice de réfraction (a), indice d'extinction (b), réflectivité (c) et fonction de perte d'énergie (d) pour les composés NaLiSe et NaLiTe	60

Introduction générale

Introduction

La physique du solide a connu au cours des dernières décennies un essor impressionnant de par la mise au point de nouvelles techniques de calcul, plus précises et permettant d'obtenir avec une grande rapidité les propriétés de nombreux matériaux.

Actuellement, nous vivons l'ère de l'élaboration des matériaux sur mesure appelés aussi les matériaux fonctionnels est 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 les composés ternaires de chalcogénures de métaux alcalins qui possèdent la formule générale ABX où A et B sont les métaux alcalins (Li, Na, K, Rb et Cs), tandis que X est un chalcogène (O, S, Se et Te). Sabrowsky et Schoer ont été les premiers à signaler l'existence de ces matériaux en 1982 [1] en synthétisant la structure tétragonale anti-PbFCl. Par la suite, les auteurs [2-5] ont exploré d'autres chalcogénures de métaux alcalins ayant la même structure que les composés KNaO et RbNaO, à savoir KLiX où X= S, Se et Te. Ces nouveaux chalcogénures inter-métaux alcalins ont également été étudiés théoriquement par notre groupe de recherche [6, 7]. En 1989, Sabrowsky et al. ont caractérisé les composés NaLiSe et NaLiTe, confirmant ainsi leur structure orthorhombique avec le groupe spatial Pnma [4, 8], tandis qu' en 2013 Bennett et al [9, 10], ont rapporté des calculs de premiers principes sur les composés NaLiSe et NaLiTe avec trois composés de structures différentes, à savoir MgSrSi (Pnma), LiGaGe (P63mc) et ZrBeSi (P63/mmc) pour établir une nouvelle classe de composés ABC orthorhombique comme matériaux antiferroélectriques.

Les grandeurs physiques étudiées tels que les paramètres structuraux, la bande interdite, la distorsion non polaire et les différences d'énergie entre les phases Antiferroélectrique et Ferroélectrique ont montré que NaLiSe et NaLiTe sont les matériaux antiferroélectriques (AFE) les plus prometteurs parmi les séries étudiées avec un comportement semi-conducteur.

Ces matériaux AFE sont d'une grande importance technologique, notamment dans le domaine des FE et AFE, non seulement en raison de leur commutation électrique, mais aussi en raison de l'effet du couplage croisé tel que les effets électromécaniques et électro-calorifiques [9]. Ces matériaux AFE peuvent être utilisés dans plusieurs applications technologiques, comme les dispositifs de stockage et de conversion d'énergie, le refroidissement à l'état solide et les transducteurs [9]. Malgré les efforts considérables

déployés jusqu'à présent par la communauté scientifique, il reste encore plusieurs aspects à élucider, notamment une compréhension approfondie et l'étendue de l'origine microscopique de l'antiferroélectricité.

A notre connaissance, aucun rapport sur les propriétés physiques de ces matériaux n'est disponible dans la littérature, à l'exception de travaux expérimentaux et théoriques sur les propriétés structurelles réalisés par Bennett et *al.* [9], se concentrant partiellement sur les propriétés électroniques qui ont été rapportées jusqu'à présent dans la littérature.

Le manque d'études relatives aux propriétés optiques et élastiques de ces composés a motivé notre groupe de recherche à étudier leurs propriétés fondamentales de manière approfondie et étendue.

En conclusion, pour réaliser cette étude nous avons utilisé la méthode du potentiel complet, Linearized Augmented Plane Wave plus Local orbital (FP-LAPW + Lo) telle qu'elle est mise en œuvre dans le code Wien2k [11] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [12] c'est l'une des méthodes les plus précises pour calculer la structure électronique des solides. Pour ces propriétés, le potentiel d'échange-corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé (WC-GGA) proposée par Wu et Cohen [13].

Le manuscrit de la thèse est organisé de la façon suivante : Le premier chapitre a été consacré à la présentation des matériaux étudiés. Dans le deux chapitres suivants, nous présentons les notions théoriques de la densité de la fonctionnelle de la densité (DFT) (chapitre II) et la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) avec son code *WIEN2k* (chap. III). Le dernier chapitre (chap. IV) résume nos résultats, avec leurs interprétations tout en les confrontant aux résultats déjà publiés. Enfin, une conclusion générale est donnée.

Références

- [1] H. Sabrowsky, U. Schröer, *Z. Naturforsch B* 37, 818 (1982)
- [2] H. Sabrowsky, A. Thimm, P. Mertens, *Z. Naturforsch. B* 40, 733 (1985)
- [3] K. Hippler, P. Vogt, R. Wortmann, H. Sabrowsky, *Z. Naturforsch B* 44, 1607 (1989)
- [4] R.D. Hitzbleck, P. Vogt, H. Sabrowsky, *Z. Naturforsch B* 44, 1602–1604 (1989)
- [5] H. Sabrowsky, R.D. Hitzbleck, P. Vogt, *Z. Naturforsch B* 48, 1835 (1993)
- [6] R. Belghit, H. Belkhir, D. Heciri, M. Bououdina M.T. Kadri, R. Ahuja, *Chem. Phys. Lett.* 706, 684–693 (2018)
- [7] R. Belghit, H. Belkhir, M.T. Kadri, D. Heciri, M. Bououdina, R. Ahuja, *Physica B* 545, 18–29 (2018)
- [8] H. Sabrowsky, W. Bronger, C. Bomba, *J. Less-Common Metals* 156, 43–47 (1989)
- [9] J.W. Bennett, K.F. Garrity, K.M. Rabe, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* 110, 017603 (2013)
- [10] J.W. Bennett, K.F. Garrity, K.M. Rabe, D. Vanderbilt, Supplemental material for Orthorhombic ABC semiconductors as antiferroelectrics. *Phys. Rev. Lett.* (2013). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.017603>
- [11] 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 (University of Technology, Austria, 2021)
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964)
- [13] Z. Wu, R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73, 235116 (2006)

Chapitre I

Présentation des matériaux étudiés

I.1 Introduction

Depuis toujours, les matériaux jouent un rôle prépondérant dans la société et sont présents dans les objets de notre quotidien, qu'il s'agisse de nos téléphones, de nos maisons ou de nos vêtements. Il en existe différents types, par exemple les métaux, les polymères, les céramiques ou encore les composites.

La science des matériaux est au cœur de nombreux développements technologiques tels que les dispositifs, l'automobile, l'aéronautique, les énergies renouvelables ou encore les nanotechnologies.

Les avancées scientifiques et technologiques ont donné vie à de nouveaux matériaux qui, de plus en plus, sont développés sur mesure pour une application spécifique. Aujourd'hui, les efforts de recherche et de développement dans le domaine des nouveaux matériaux sont importants dans la mesure où ils déterminent les innovations technologiques de demain. Le domaine doit par ailleurs faire face aux enjeux environnementaux actuels et donc développer des matériaux plus respectueux de l'environnement avec un cycle de vie optimisé.

I.2 La ferroélectricité et l'anti ferroélectricité

I.2.1 La ferroélectricité

La ferroélectricité est une propriété de certains matériaux qui présentent une polarisation électrique spontanée qui peut être inversée par un champ électrique externe [1-2]. Les matériaux ferroélectriques sont également piézoélectriques, c'est-à-dire qu'ils génèrent une tension électrique lorsqu'ils sont mis sous pression [3]. La signature d'un matériau ferroélectrique est le cycle d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué (Figure I-1) où tous les dipôles pointent dans la même direction [4]

Les matériaux ferroélectriques peuvent être définis comme des matériaux diélectriques dans lesquels la polarisation reste permanente, même après la suppression du champ électrique appliqué. La direction du moment dipolaire peut être commutée en appliquant un champ électrique [5]. Les matériaux ferroélectriques ont la capacité de générer une petite charge en réponse à une contrainte mécanique. Ils sont composés de cristaux dans lesquels les unités structurales sont de minuscules dipôles électriques qui peuvent être orientés par un champ électrique externe [6-7].

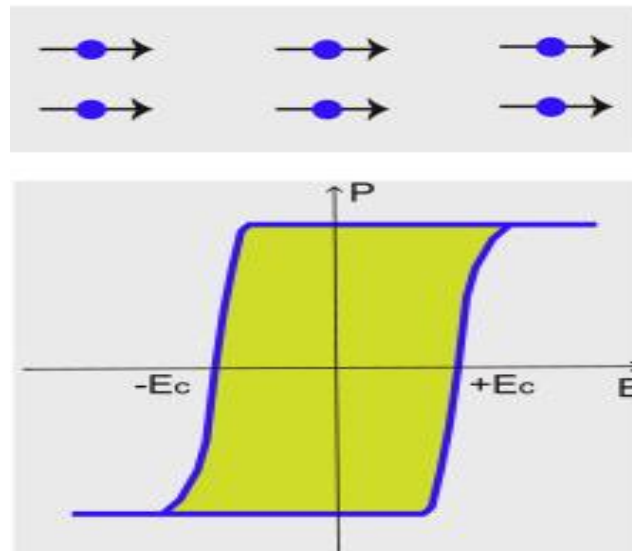


Figure I.1 Cycle d'hystérésis ferroélectrique

L'étude des matériaux ferroélectriques est relativement récente. En 1950 la découverte des oxydes ferroélectriques de structure pérovskite : BaTiO_3 , PbTiO_3 etc. , a permis le développement des théories de la ferroélectricité, et a ouvert la voie à l'utilisation industrielle des matériaux ferroélectriques. Ils sont utilisés dans de nombreuses applications, telles que les condensateurs, les cellules de mémoire, les capteurs, les actionneurs et le stockage d'énergie [5]. Ils possèdent des moments dipolaires commutables qui les rendent prometteurs pour la conversion et le stockage d'énergie. De plus, ils sont intrinsèquement piézoélectriques, et leur polarisation électrique spontanée robuste les rend largement utilisables dans diverses applications [8].

I.2.2 L'anti ferroélectricité

L'anti ferroélectricité est une propriété que présentent certains matériaux au plan de l'ordre des dipôles électriques. Les matériaux anti ferroélectriques sont caractérisés à l'échelle microscopique par la présence de dipôles électriques alignés en sens opposés, et macroscopiquement par une double courbe d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique [9](figure I-2)

L'anti ferroélectricité est une propriété d'un matériau, et elle peut apparaître ou disparaître (plus généralement, se renforcer ou s'affaiblir) en fonction de la température, de la pression, du champ électrique externe, de la méthode de croissance et d'autres paramètres. En particulier, à une température suffisamment élevée, l'anti ferroélectricité disparaît cette température est connue sous le nom de point de Néel ou point de Curie.

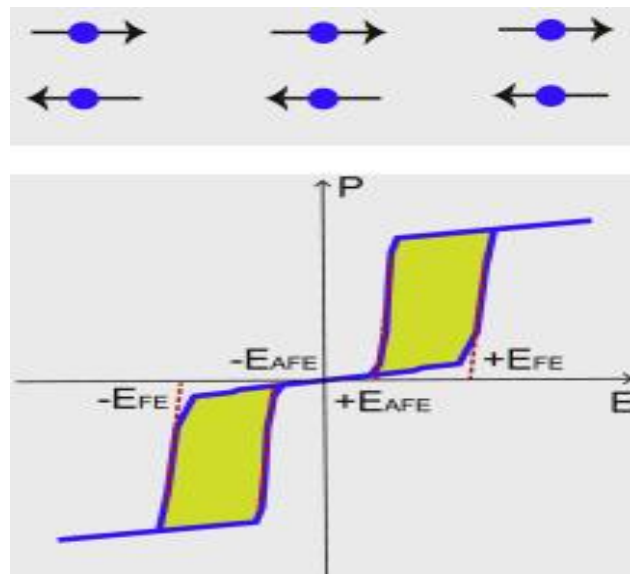


Figure I.2 Cycle d'hystérésis anti-ferroélectrique

les matériaux anti ferroélectrique 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[10–13]. 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 $Pbam$ ($NaNbO_3$) [14–20].

I.3 Propriétés physiques

I.3.1. Configuration électronique des composés

Les chalcogénures des métaux inter-alcalins sont de formule générale ABX , où A et B représentent différents métaux alcalins I-A (*Li, Na, K, Rb et Cs*) et X est un chalcogène group VIB (*O, S, Se et Te*) comme il est illustré dans le tableau suivant :

I-A-B	II-A	IIIB	IVB	VB	VIB
Li ³	Be ⁴	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸
Na ¹¹	Mg ¹²	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶
K ¹⁹	Ca ²⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴
Rb ³⁷	Sr ³⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²
Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴

Tableau I.1 Extrait du tableau périodique illustre les éléments de notre étude.

La configuration électronique et le numéro atomique des atomes constituant les composés étudiés sont illustrés dans le tableau (I-2).

Elément	Nombre atomique Z	Configuration électronique
Sodium (Na)	11	[Ne] 3s ¹
Lithium (Li)	3	1s ² 2s ¹
Sélénium (Se)	34	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²
Tellure (Te)	52	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴

Tableau I.2 La configuration électronique et le nombre atomique des éléments étudiés.

1. 3.2. Description de la structure cristalline

Les composés NaLiSe et NaLiTe se cristallisent dans la structure *MgSrSi* orthorhombique ayant un groupe spatial *Pnma* (N°: 62). Cette structure orthorhombique est un système cristallin caractérisé par trois axes mutuellement perpendiculaires et de longueurs différentes ($a \neq b \neq c$). Les angles entre eux doivent être des angles droits. Les réseaux orthorhombiques résultent de l'étirement d'un réseau cubique le long de deux paires orthogonales par des facteurs différents, ce qui donne un prisme rectangulaire dont la base est un parallélogramme.

Le tableau (I-3) récapitule les valeurs des paramètres structuraux (a , b , c) utilisés dans notre étude à titre comparatif.

Composé	Paramètres structuraux Å		
	a	b	c
NaLiSe	7.17 [21]	4.25 [21]	7.72[21]
NaLiTe	7.74[22]	4.62 [22]	8.41[22]

Tableau I.3 Paramètres de maille des composés étudiés

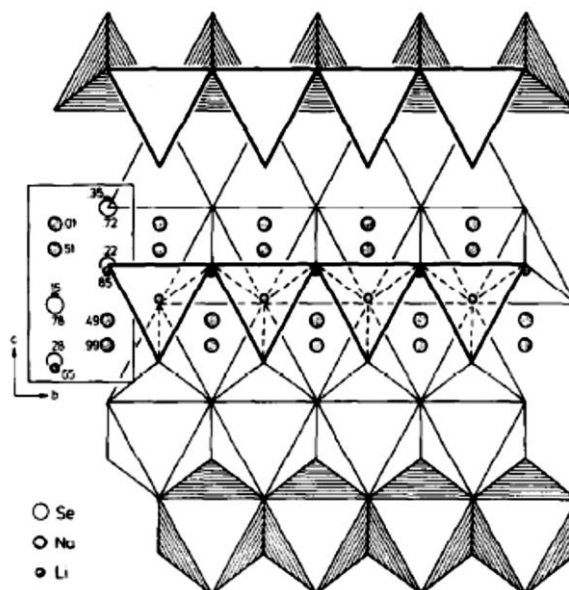


Figure I.3 Réseau cristallin de la Structure orthorhombique

1.4 Première zone de Brillouin

En physique du solide, la notion de «zone de Brillouin» est nécessaire pour décrire les propriétés physiques d'un cristal dans lequel la symétrie de translation joue un rôle important [23]. Cette théorie permet de préciser la distribution des niveaux d'énergie et la maille primitive de *Weigner Seitz* qui représente la première zone de Brillouin [24]. Cette maille élémentaire du réseau réciproque qui est le plus petit volume. Elle est utilisée pour décrire et

analyser l'énergie des électrons dans la structure de bandes d'énergie des cristaux [25]. Elle est illustrée sur la figure I-4

I.5. Caractéristiques de la zone de Brillouin

I.5.1. Les points de haute symétrie

Γ : ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées $k_{\Gamma} = (0,0,0)$

X : ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes k_x, k_y ou k_z

S : ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre

R : Sommet

Z : ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes k_x, k_y ou k_z

U : Milieu d'une arête joignant une face hexagonale et une face carrée.

Y : ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes k_x, k_y ou k_z

T : ce point est situé sur la ligne qui joint le milieu d'une arête joignant un coin d'octaèdre

I.5.2. Les lignes de haute symétrie

Δ : cette ligne représente la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre Γ au point Y .

Σ : cette ligne appartenant au plan de symétrie $k_x = k_y$ ou $k_y = k_z$ ou $k_x = k_z$.

Λ : cette ligne est la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre de la zone (Γ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

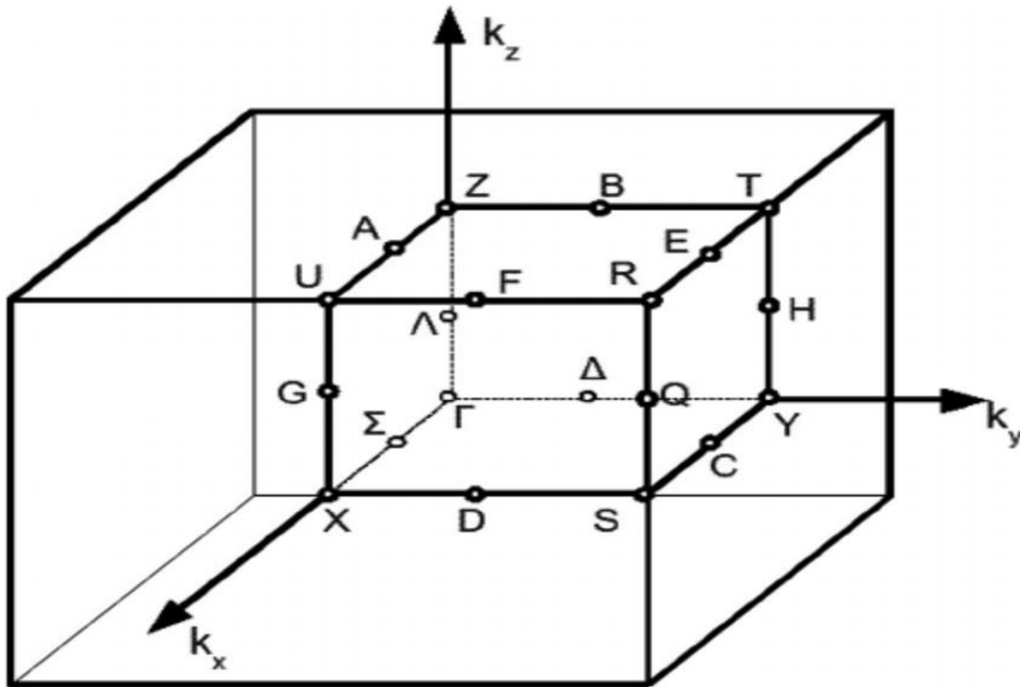


Figure I.4 Représentation schématique des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin pour les systèmes orthorhombiques.

Références

- [1] Progress in solid state chemistry 2015
- [2] Wiaosham. A brief review of ferroelectric control of magnetoresistance in organic spin valves *J Materiomics* (2018)1-12 [93]
- [3] Taken from the November 2020 issue of *Physics World*.
- [4] Compendium of chemical terminology - Gold Book (PDF). International Union of Pure and Applied Chemistry. 2014.
- [5] Kim, T.Y., Kim, S.K. & Kim, S.W. Application of ferroelectric materials for improving output power of energy harvesters. *Nano Convergence* 5, 30 (2018).
- [6] Werner Kanzig (1957) (ferroelectrics and Antiferroelectrics). *Solid state Physics*. Vol.4
- [7] M.Lines, A.Glass (1979). *Principals and applications of ferroelectrics and related materials*.
- [8] Lane W. Martin, Andrew M Rappe "THIN-film ferroelectric materials and their applications" *Nature Review Materials* 2 .160870 (2017)
- [9] Charles Kittel (1951). "Theory of Antiferroelectric Crystals". *Phys. Rev.* 82 (5): 729–732.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] X. Tan, C. Ma, J. Frederick, S. Beckman, K.G. Webber, The antiferroelectric ferroelectric phase transition in lead-containing and lead-free perovskite ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 4091–4107.
- [14] G. Shirane, R. Newnham, R. Pepinsky, Dielectric properties and phase transitions of NaNbO_3 and $(\text{Na},\text{K})\text{NbO}_3$, *Phys. Rev.* 96 (1954) 581–588.
- [15] E.A. Wood, Polymorphism in potassium niobate, sodium niobate, and other ABO_3 compounds, *Acta Crystallogr.* 4 (1951) 353–362.

- [16] V.M. Ishchuk, The Problem of Phase Transitions in PZT Based Solid Solutions, , Ferroelectrics. 289 (2003) 33–51.
- [17] 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.
- [18] G. Shirane, R. Pepinsky, Phase transitions in antiferroelectric PbHfO_3 , Phys. Rev. 91 (1953) 812–815.
- [19] G. Shirane, E. Sawaguchi, Y. Takagi, Dielectric properties of lead zirconate, Phys. Rev. 84 (1951) 476–481.
- [20] E. Sawaguchi, H. Maniwa, S. Hoshino, Antiferroelectric structure of lead zirconate [35], Phys. Rev. 83 (1951) 1078.
- [21] R.D. Hitzbleck, P. Vogt, H. Sabrowsky, Z. Naturforsch B 44, 1602–1604 (1989)
- [22] H. Sabrowsky, W. Bronger, C. Bomba, J. Less-Common Metals 156, 43–47 (1989)
- [23] V. Fock, Z. phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (12927).
- [24] Slater, J. C. (1930), Rev. 35, 210.
- [25] J. M. Drolot, J. P. Bailon, J. Masounave, des matériaux, édition de l'école polytechnique de Montréal.

Chapitre II

*Théorie de la fonctionnelle de la
densité DFT*

II.1 Introduction

L'étude des différentes propriétés des matériaux nécessite la résolution à plusieurs corps décrivant toutes les interactions entre les particules élémentaires, les ions et les électrons qui le composent. La démarche générale est d'essayer de calculer l'ensemble des propriétés de ces particules à l'aide de la mécanique quantique à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger.

Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger est extrêmement difficile, il faut donc faire recours à diverses approximations. Une des méthodes les plus utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1].

Dans ce chapitre nous allons discuter les concepts de base de la DFT.

II.2 Equation de Schrödinger

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (les électrons) et lourdes (les noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [2]

$$H\Psi = E\Psi \dots\dots\dots (II.1)$$

Où H représente l'hamiltonien du système cristallin, Ψ sa fonction propre et E l'énergie propre. La fonction d'onde Ψ dépend de toutes les particules de cristal.

L'hamiltonien H contient différentes formes d'énergie :

$$H = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \dots\dots\dots (II.2)$$

Ainsi, l'hamiltonien H peut s'écrire, de façon explicite, comme suit:

$$H = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A}}_{T_n} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2}_{T_e} + \underbrace{\sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{V_{nn}} - \underbrace{\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}}}_{V_{ne}} + \underbrace{\sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}}_{V_{ee}} \dots\dots\dots (II.3)$$

Les deux premiers termes (T_n, T_e) sont les opérateurs d'énergie cinétique des noyaux et des électrons respectivement et les trois derniers sont les opérateurs d'énergie potentielle d'interaction noyau/noyau (V_{nn}), noyau/électrons V_{ne} , et électron/électron (V_{ee}).

Où les noyaux sont désignés par A, B et les électrons par i, j . M_A et Z_A sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré. R_{Ai} , r_{ij} et R_{AB} sont les distances noyau/électron, électron/électron et noyau/noyau respectivement. Les opérateurs laplaciens ∇_i^2 et ∇_A^2 impliquent une dérivation par rapport aux coordonnées de le $i^{\text{ème}}$ électron et de le $A^{\text{ième}}$ noyau. On utilisera par la suite les unités atomiques et qui sont: ($\hbar^2 = e^2 = m = \hbar\pi\epsilon_0 = 1$)

La solution de l'équation de Schrödinger (II.1) conduit à la résolution d'un problème à N corps. Il est hors de question de résoudre ce problème exactement. Afin de trouver des états propres approximatifs d'une manière acceptable, nous avons besoin de faire des approximations.

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [3] (dite adiabatique) permet de simplifier l'équation de Schrödinger en supposant que le mouvement des électrons peut être séparé du mouvement des noyaux. Comme les noyaux sont bien plus lourds que les électrons, leur mouvement est beaucoup plus lent ; on peut donc négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

L'hamiltonien devient sous la forme suivante :

$$H = T_e + V_{ne} + V_{ee} \dots\dots\dots (II.4)$$

Cette approximation ne suffit pas à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron.

II.4 Approximations de Hartree et Hartree-Fock

L'approximation de Hartree en 1928[4] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\psi = \psi_1(r_1).\psi_2(r_2).\psi_3(r_3).....\psi_N(r_N) \dots\dots\dots(II.5)$$

En supposant que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux.

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_{ee} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

En 1930 [5] Fock a montré que la fonction d'onde de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli car elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Pour corriger ce défaut il a ajouté un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. Donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin-orbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi^{\text{HF}}(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \dots & \phi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(x_N) & \dots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix} \dots \dots \dots \quad (\text{II.6})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

II.5 Approximation de Thomas-Fermi:

Thomas et Fermi ont montré que l'énergie cinétique d'un gaz homogène d'électrons est en fonction de sa densité électronique $\rho(r)$ [6,7].

La théorie de Thomas-Fermi considère un système d'électrons en interaction dans un champ de coulomb $V_e(\vec{r})$ qui est créé par l'ensemble des noyaux fixes. L'énergie totale du système est constituée de :

- 1- l'énergie cinétique des électrons.
- 2- Leur interaction mutuelle coulombienne
- 3- Leur interaction avec les noyaux.
- 4- l'énergie d'échange et de corrélation.

Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale, la théorie a fait une approximation en représentant l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme. L'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité ρ des électrons donnée comme suit :

$$E_c = 3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \hbar^2 \rho^{\frac{3}{5}} / 10 m \dots \dots \dots \quad (\text{II.7})$$

II.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) décrit un système en considérant la densité $\rho(r)$ comme la grandeur de base. Cette méthode a été introduite en 1927 par Tomas [6] et Fermi [7] qui ont exprimé l'énergie cinétique d'un atome en fonction de la densité électronique. Ils ont négligé les effets d'échange et de corrélation qui surgissent entre les électrons. En 1928, Dirac [8] a corrigé ce défaut en introduisant l'approximation d'échange de la densité électronique.

La DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964 [9] qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

II.6.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn [9].

Théorème1 :

L'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E = E[\rho(r)] \dots\dots\dots (II.8)$$

Théorème2 :

La valeur minimale de la fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \dots\dots\dots (II.9)$$

Où ρ_0 : la densité électronique de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \dots\dots\dots (II.10)$$

Où V_{ext} représente le potentiel externe agissant sur les particules, et $F[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \dots\dots\dots (II.11)$$

La fonctionnelle $F[\rho]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho]$.

II.6.2 Equations de Kohn et Sham

En 1965 Kohn et Sham [10] ont établi la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres. Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$. La fonctionnelle d'énergie $E[\rho(\vec{r})]$ s'écrit sous la forme suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \dots\dots\dots (II.12)$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, V_H désigne le terme Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons), V_{xc} le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation et V_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

La résolution de l'équation de Schrödinger s'exprime par les trois équations de Kohn et Sham comme suit :

- La première donne la définition du potentiel effectif ressenti par les électrons :

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \dots\dots\dots (II.13)$$

Où le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \dots\dots\dots (II.14)$$

- La seconde équation utilise le potentiel V_{eff} estimé dans les N équations de Schrödinger afin d'obtenir les φ_i :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (i = 1, \dots, N) \dots\dots\dots (II.15)$$

- La troisième équation donne l'expression de la densité électronique en fonction des N fonctions d'onde φ_i obtenues :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \dots\dots\dots (II.16)$$

La résolution de ces trois équations doit être auto cohérente. A partir d'une certaine densité initiale, un potentiel $V_{eff}(\vec{r})$ est obtenu pour lequel l'équation (II.12) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette dernière densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé.

Le processus auto-cohérent se répète jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (c'est la convergence). Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique de l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

II.6.3 Fonctionnelle d'échange et de corrélation

La fonctionnelle d'échange-corrélation doit tenir compte, en plus du calcul autocohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel.

Malgré l'élégance des équations de Kohn et Sham (KS), cette formulation est non employable sans l'utilisation d'approximations adéquates pour la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$

Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations dont les principales sont la LDA et la GGA.

Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et ont enregistré d'énormes progrès en la matière.

II.6.4 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) [11] consiste à considérer que le potentiel d'échange et de corrélation est une quantité locale en un point r dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point r .

L'énergie d'échange-corrélation s'exprime de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \dots\dots\dots (II.17)$$

Où ε_{xc}^{LDA} est l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme. ε_{xc}^{LDA} Peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \dots\dots\dots (II.18)$$

ε_x est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation.

L'énergie d'échange dit "échange de Dirac" [12] est donnée par :

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3} \dots\dots\dots (II.19)$$

$$\text{Avec } \rho = \left(\frac{4\pi r^3}{3} \right)^{-1} \dots\dots\dots (II.20)$$

La partie corrélation $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ ne peut pas être exprimée de manière exacte. Des paramétrisations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par Wigner [13], Vosko-Wilk-Nussair [14], Perdew-Zunger [15] à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques variationnels (Variational Quantum Monte-Carlo VQMC) effectué par Ceperley et Alder [16].

II.6.5 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Cette approximation est une amélioration possible de l'approximation (LDA), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation dépend de la densité $\rho(r)$ et de son gradient $\vec{\nabla}_\rho$:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\vec{\nabla}_\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \dots\dots\dots (II.21)$$

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

Les plus répandues dans cette approximation sont celles de A. D. Becke [17] pour l'échange, et celle de J. P. Perdew (PBE) [18] ou de Lee-Yang-Parr [19] pour la corrélation, ainsi que celles de Perdew et Wang [20-21].

Récemment, Z. Wu et R.E. Cohen (WC) [22] ont proposé une nouvelle approximation (GGA) de la fonctionnelle d'énergie-échange, utilisée en combinaison avec l'approximation PBE de la fonctionnelle d'énergie-corrélation [21]. Elle a apporté une amélioration significative par rapport à la (LDA) et la PBE pour les paramètres de réseau et module de compressibilité de solides. L'approximation (WC) a des caractéristiques intéressantes, principalement parce que c'est une approximation GGA. La (WC) est facile à mettre en œuvre, son calcul est efficace et ne contient pas de paramètres ajustables.

II.6.6 La résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite en général le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) qui peuvent être exprimées sous la forme:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \varphi_j(\vec{r}) \dots\dots\dots (II.22)$$

Les $\varphi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de la base et les C_{ij} sont les coefficients du développement en série de $\psi_i(\vec{r})$. En utilisant le principe variationnel, les solutions des équations de KS permettent de déterminer les C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent bien évidemment l'énergie totale. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure (II.1).

En introduisant une densité de départ ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \dots\dots\dots (II.23)$$

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

Une nouvelle densité est calculée ρ_{out} en utilisant l'équation (I.16), si la convergence n'est pas atteinte un autre cycle est relancé en mélangeant la densité obtenue avec la densité d'entrée de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \dots\dots\dots (II.24)$$

Où α est le paramètre de mixage et l'indice i représente le nombre de l'itération. Le processus se répète jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

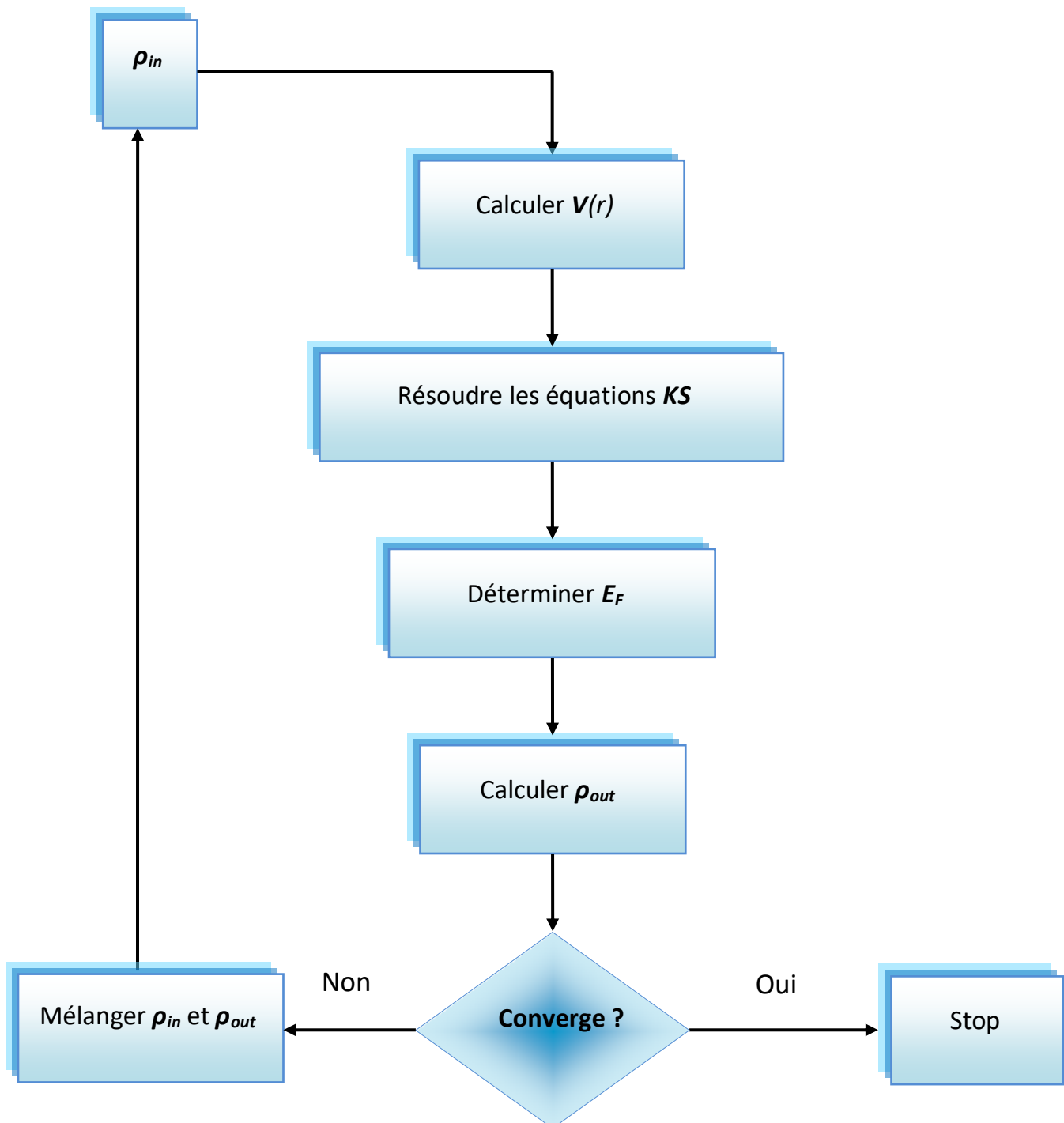


Figure II.1 Le diagramme du calcul self consistant de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.

Références

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn , Phys.Rev. B 136, 864 (1964).
- [2] P. Kireev, La physique des semiconducteurs, 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys.87, 457 (1927).
- [4] D.R. Hartree, Proc.Camb. Philos. Soc. 24, 89 (1928)
- [5] V. Fock, Z.Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [6] L. H. Thomas. Proc. Camb. Philos. Soc. 23, 542 (1927).
- [7] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [8] P. A. M. Dirac, “Note on exchange phenomena in the Thomas -Fermi atom” Proc. Cambridge Phil. Roy.Soc. 26: (1930) 376-385.
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn , Phys.Rev. B 136, 864 (1964).
- [10] W. Kohn and L.J. Sham, Phys.Rev. 140, A1133 (1965).
- [11] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (Plenum, NewYork) (1985) .
- [12] P.A.M.Dirac.Proc.Royal Soc.London.Series A.123(1929) 714
- [13] E. P. Wigner, Trans. R. Faraday Soc., 34, (1938) 678.
- [14] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, Can. J. Phys. 58, (1980), 1200.
- [15] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, (1981) 5048.
- [16] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, (1980) 566.
- [17] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988).
- [18] J. P. Perdew, Phys. Rev. B 33, 8822 (1986); Phys. Rev. B 38, 7406 (1986).
- [19] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, Phys. Rev, B37, 785 (1988).
- [20] J. P. Perdew, “Electronic Structure of Solids “91”, Ed. P. Ziesche and H. Eschrig (Akademie Verlag, Berlin 1991).
- [21] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Phys. Rev. B 54, 16533 (1996).
- [22] Z. Wu and R. E. Cohen, Phys. Rev. B 73, (2006) 235116.

Chapitre III

*Méthode des ondes planes
augmentées et linéarisées*

III.1 Introduction

Plusieurs méthodes de calcul basées sur le formalisme de la DFT ont été développées et utilisées pour la résolution de l'équation de Schrödinger :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [1,2], utilisables, par exemples pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW)[2,3] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère «s-p» des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [3] applicables à une plus grande variété de matériaux.
- Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [4], ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) et la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul.

III.2 Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW) de Slater [2, 5,6]. Donc, avant d'entamer cette nouvelle méthode, on commence tout d'abord par un petit rappel sur la méthode (APW) et les motivations qui ont poussé au passage à la méthode (LAPW).

III.2.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater a développé en 1937 la nouvelle méthode APW (Augmented Plane Wave) [2] dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de régions :

- La première région est prise autour du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est à dire ils varient fortement. Cette région est définie par des sphères «Muffin-Tin» (MT) de rayon R_α , le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales «solution de l'équation de Schrödinger».

- La deuxième région c'est la région interstitielle, où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes (Figure III-1).

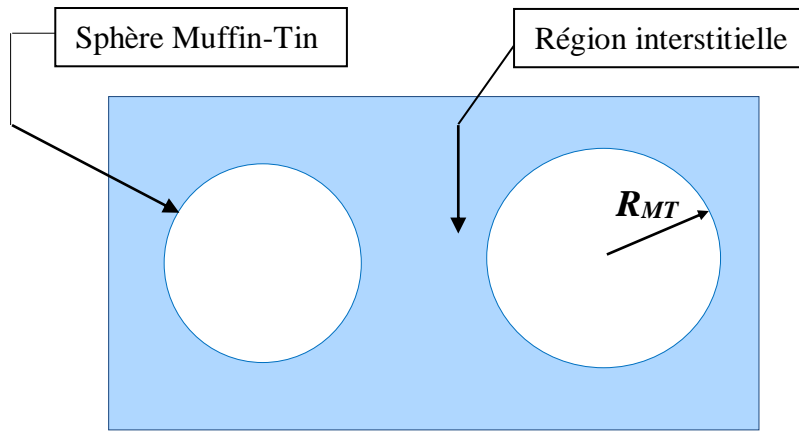


Figure III.1 Représentation du potentiel Muffin-Tin «MT».

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par les fonctions d'ondes :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \dots\dots\dots (III-1)$$

Où R_α est le rayon de la sphère MT , Ω le volume de la maille élémentaire, C_G les coefficients de développement en ondes planes, et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

$U_l(r)$ est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui est donnée par :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \dots\dots\dots (III-2)$$

Où E_l est l'énergie de linéarisation et $V(r)$ est le potentiel Muffin-Tin. Les fonctions radiales définies par l'équation (III-2) sont automatiquement orthogonales à chaque état propre du

même hamiltonien qui disparaît sur la limite de la sphère [7]. Ceci peut être observé à partir de l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \dots\dots\dots (III-3)$$

Où U_1 et U_2 sont les solutions radiales aux différentes énergies E_1 et E_2 .

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 du coefficient C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles :

$$A_{lm} = \frac{4\pi^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K+G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (III-4)$$

Où l'origine est prise au centre de la sphère.

Les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, indexées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît dans l'équation (III-3) est dépendante de E_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT , cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW.

III.2.2 La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)

Dans la méthode LAPW, les bases à l'intérieur de la sphère MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie

$\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$. Les fonctions U sont définies exactement comme dans la méthode (APW) avec E_l fixe. La dérivée de U_l par rapport à l'énergie satisfait l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \dots \dots \dots \text{(III-5)}$$

La fonction d'onde s'écrit :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \dots \dots \dots \text{(III-6)}$$

B_{lm} : sont les coefficients de la dérivée de fonction par rapport à l'énergie.

La fonction radiale de APW est développée au voisinage de E_l :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + 0 \left((E - E_l)^2 \right) \dots \dots \dots \text{(III-7)}$$

Avec : $0 \left((E - E_l)^2 \right)$ est l'erreur quadratique énergétique.

Il est important de noter que dans cette méthode, l'erreur introduite dans le calcul de la fonction et l'énergie, est de l'ordre de $(E - E_l)^2$, $(E - E_l)^4$ respectivement.

III.2.3 Les rôles des énergies de linéarisation E_l

Comme nous l'avons vu précédemment, l'erreur commise sur la fonction d'onde (la densité de charge) est de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et pour l'énergie des bandes est de l'ordre $(E - E_l)^4$. Par conséquent, le meilleur choix de E_l doit être au centre de la bande d'énergie. On peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et on sélectionne le paramètre qui donne l'énergie la plus basse. Certes ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, néanmoins elles échouent dans plusieurs autres cas en particulier dans les métaux alcalins, les terres rares, et récemment dans les métaux de transitions et les actinides. La raison de cet échec réside dans la présence des

couches de valence et l'étendue de l'état du cœur (connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments.

Les fonctions d'ondes augmentées U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à chaque état de cœur, et elles sont strictement confinées dans la sphère MT. Malheureusement cette condition n'est pas satisfaite, sauf dans le cas où les états du cœur ne possèdent pas le même nombre l et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode (APW), alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode (FP-LAPW) exige un choix sensible du paramètre E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les diverses E_l devraient être définies indépendamment les unes des autres.

III.2.4 Développement en orbitales locales

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin d'éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [8], Smrcka [9], Petru [10] et Schanghnessy [11]. Récemment Singh [12] 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 :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ [A_{lm} U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{l,1}) + C_{lm} U_l(r, E_{l,2})] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \dots\dots\dots \text{(III-8)}$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

III.2.5 Densité de charge de valence

La fonction d'onde d'un électron de valence dans un cristal n'est pas une entité observable, mais elle permet d'obtenir les valeurs de grandeurs physiques observables. La fonction d'onde obtenue à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger est utilisée pour

calculer la densité de charge électronique d'un matériau. Le carré de son module représente la probabilité de trouver l'électron dans un volume donné:

$$\sum_{nk} |\psi(r)|^2 d\Omega \dots\dots\dots (III-9)$$

Ce concept de probabilité de présence de l'électron a été envisagé pour la première fois dans l'étude de la molécule d'hydrogène : on a constaté que la distribution de charge des électrons dépend en grande partie de l'état considéré. De ce fait, l'orbitale liante dans les molécules présente toujours une densité de charge électronique maximale au centre de la liaison entre les deux atomes. Par contre, l'orbitale anti liante se caractérise par un maximum de la densité de charge autour des noyaux.

La densité de charge totale est obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées :

$$\rho(r) = 2e \sum_{nk} |\psi_{n,k}(r)|^2 \dots\dots\dots (III-10)$$

Où $\psi_{n,k}$ est la fonction d'onde de l'électron de valence, n l'indice de la bande et k le vecteur d'onde.

La densité de charge de valence calculée par la méthode LAPW présente deux composantes:

1) La densité de charge interstitielle, développée en ondes planes, donnée par:

$$\rho(r) = \sum_{kj} w(k, j) \sum_{GG'} \phi_{G,k,j}^* \phi_{G',k,j} e^{i(G-G').r} \dots\dots\dots (III-11)$$

Où le vecteur r est limité aux régions interstitielles, les $\phi_{G,k,j}$ étant les coefficients du vecteur propre de la j^{ème} bande et W (k, j) représentant le poids associé au point k.

2) Une densité de charge située dans la sphère, donnée par :

$$\begin{aligned} \rho(r) = \sum_v \rho(r) K_v(r) = \sum_{Glm} \sum_{G'l'm'} \{ & a_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') U_l(r) U_{l'}(r) + \\ & b_{lm}^*(G) a_{l'm''}(G') \dot{U}_l(r) U_{l'}(r) a_{lm}^*(G) b_{lm'}(G') U_l(r) \dot{U}_{l''}(r) + \\ & b_{lm}^*(G) b_{lm'}(G') \dot{U}_{l''}(r) \dot{U}_l(r) \} Y_{lm}^*(r) Y_{lm'}(r) \dots\dots\dots (III-12) \end{aligned}$$

Avec $A_{lm} = \sum G_G a(G)$ et $B_{lm} = \sum G_G b_{lm}(G)$

La sommation sur k doit être faite dans toute la zone de Brillouin.

La densité de charge dans les sphères est déterminée dans les mailles radiales à l'aide des coefficients harmoniques du réseau. Les densités de charge à l'intérieur des sphères sont construites à partir des vecteurs propres des bandes de la première zone de Brillouin.

III.2.6 Détermination des potentiels

III.2.6.1 La résolution de l'équation de Poisson

Le potentiel utilisé dans les équations de KS comprend le terme d'échange et de corrélation, et le terme coulombien $V_C(r)$. Ce dernier est la somme du potentiel de Hartree ($V_H(r)$) et du potentiel nucléaire.

$V_C(r)$ est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire) :

$$\nabla^2 V_C(r) = 4\pi\rho(r) \dots \dots \dots \text{(III-13)}$$

L'intégration de cette équation est seulement possible dans l'espace réciproque.

La méthode de résolution dite de la « pseudo-charge » due à Hamann [13] et Weinert [14] est basée sur deux observations :

- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.
- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multipôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

Dans la région interstitielle, la densité de la charge est développée en série de Fourier :

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iG.r} \dots \dots \dots \text{(III-14)}$$

Et les ondes planes $e^{iG.r}$ sont calculées à partir de la fonction de Bessel j_l :

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) j_l(r) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(GR)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \dots \dots \dots \text{(III-15)}$$

$$e^{iG.r} = 4\pi e^{iG.r_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|g||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \dots \dots \dots \text{(III-16)}$$

Où r est la coordonnée radiale, r_α la position de la sphère α et R_α son rayon.

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \dots\dots\dots (III-17)$$

Le potentiel interstitiel V_{PW} a été trouvé directement par intégration de (III-16)

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_V V_V^{PW}(r) K_V(r) \dots\dots\dots (III-18)$$

Soit

$$K_V(r) = \sum_V C_{Vm} Y_{lm}(r) \dots\dots\dots (III-19)$$

Donc

$$V_V^{PW}(r) = \sum_V C_{Vm} Y_{lm}(r) \dots\dots\dots (III-20)$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

$$K_V(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right]' + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_V(r') + r' \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_V(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_V(r') \right\} \dots\dots\dots (III-21)$$

Où les $\rho_V(r)$ sont les parties radiales de la densité de charge

III.2.6.2 Potentiel d'échange et de corrélation

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par l'organigramme de la figure (III-2). La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [15, 16]. Matteiss [17] a utilisé la forme de Wigner [18] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{\frac{1}{3}} \left[0.984 \frac{0.943656 + 8.8963 \rho^{\frac{1}{3}}}{(1 + 12.54 \rho^{\frac{1}{3}})^2} \right] \dots\dots\dots (III-22)$$

III.3. Wien2k

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [19]. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont:

NN: C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART: Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY: Il 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.

KGEM: Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

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

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes:

LAPW0: Génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1: Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2: Calcul les densités de valence.

LCORE: Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

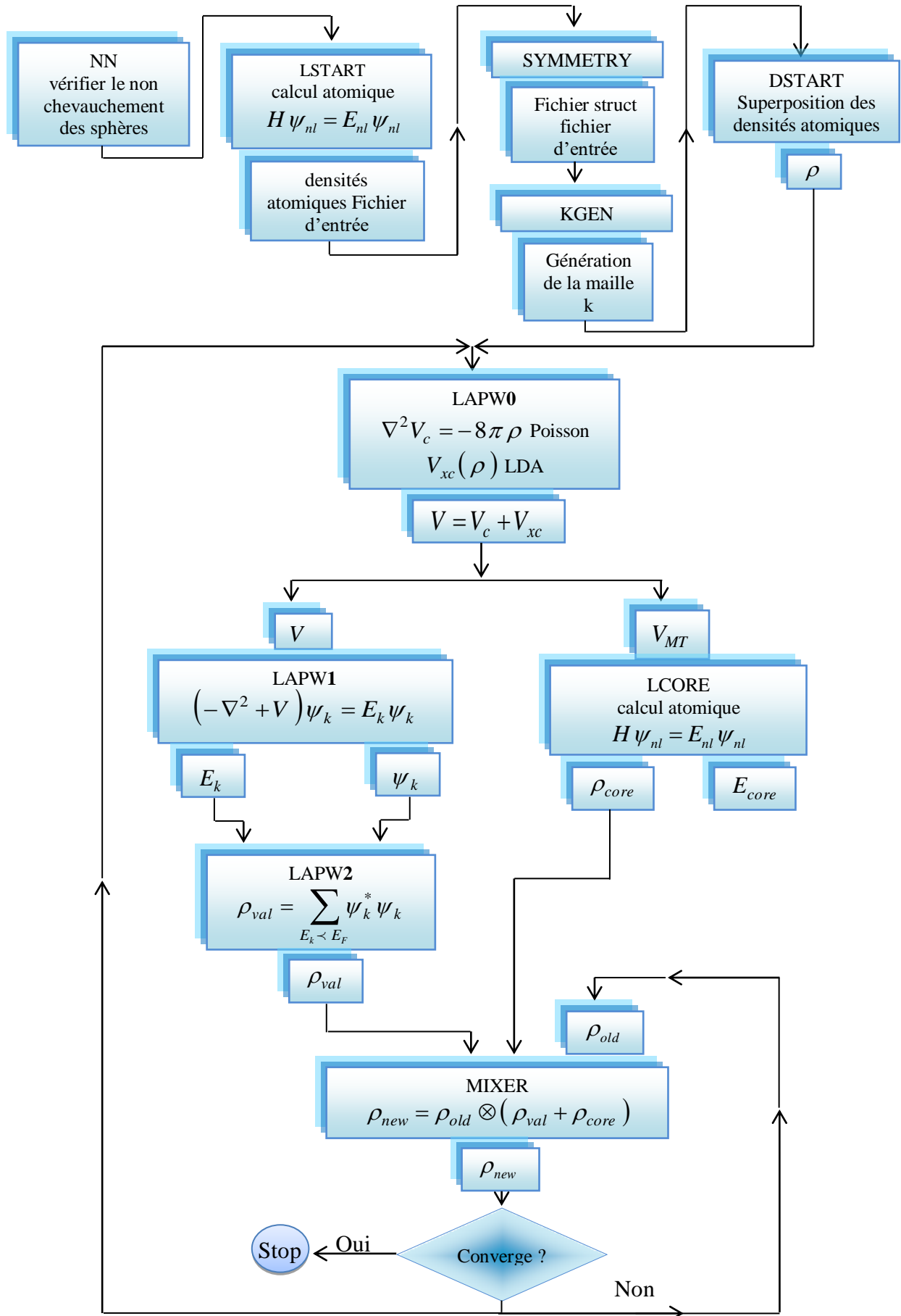


Figure III.2 L'organigramme des programmes du code Wien2k.

Références

- [1] F. Bloch, Z. Phys. 52 (1928) 555.
- [2] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846(1937).
- [3] C. Herring, Phys. Rev. 57, (1940) 1169.
- [4] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [5] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1,(1964) 35
- [6] T. L. Loucks, The Augmented-Plane-Wave Method (Benjamin, New York) (1967).
- [7] V. Heine and M. J. G. Lee. Phys. Rev. Lett 27, (1970) 811.
- [8].T. Takeda, J. Phys. F9, 815 (1979).
- [9] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).
- [10] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35, 62 (1985).
- [11] D.J. Shaughnessy, G.R. Evans and M.I. Drby, J. Phys. F 14, 1671(1987).
- [12] D.J. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991)
- [13] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 662.
- [14] M. Weinert, J. Math. Phys. 22 (1981) 2433
- [15] R.C. Singleton, IEEE Trans. Audio Electroacoust. AU-17 (1969) 93.
- [16] A.D. McLaren, Math. Comp. 17 (1963) 361.
- [17] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, Phys. Rev. B 33 (1986) 823.
- [18] E. Wigner, Phys. Rev. 46 (1934) 1002.
- [19] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss, Landolt-Börstein (Eds.), Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, vol.17, Springer, Berlin(1982).

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1 Introduction

Ce chapitre traite les différents résultats obtenus, concernant les propriétés structurales élastiques, électroniques, et optiques des chalcogénures ternaires de métaux alcalins NaLiSe et NaLiTe. A cet effet, nous avons utilisé une méthode ab-initio dite des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité.

Cette partie sera donc consacrée à l'interprétation de nos résultats ainsi qu'à leur confrontation aux travaux théoriques disponibles dans la littérature.

IV.2 Détails de calculs

Les calculs ont été effectués à l'aide de la méthode d'ondes planes linéarisées à potentiel complet très précise plus la méthode des orbitales locales (FP-LAPW+lo) [1,2] telle qu'implémentée dans le code Wien2k [3] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [4]. Il est démontré que cette nouvelle approche reproduit les résultats précis de la méthode LAPW mais en utilisant une taille d'ensemble de base plus petite. En raison de l'ensemble de base plus petit et de la configuration matricielle plus rapide, (LAPW + lo) offre un temps d'exécution plus court et utilise moins de mémoire que LAPW. La méthode LAPW + lo étend les orbitales de Kohn – Sham dans des orbitales de type atomique à l'intérieur des sphères atomiques muffin-tin (MT) et des ondes planes dans la région interstitielle. Pour approximer les effets de corrélation et d'échange d'électrons, l'approximation généralisée du gradient dans le schéma développé par Wu et Cohen (WC-GGA) [5] a été utilisée dans les calculs des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés étudiés. Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en sphère muffin-étain (MT) et en région interstitielle qui ne se chevauchent pas. Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en harmoniques sphériques autour des sites atomiques et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Nous étendons la fonction de base jusqu'à $R_{mt} \times K_{max} = 8$ (R_{mt} est le rayon d'onde plane, et K_{max} est le module maximal pour les vecteurs du réseau réciproques). Pour l'intégration, nous avons utilisé une maille $8 \times 14 \times 7$ qui correspond à 112 k-points dans la première zone de Brillouin (BZ). Le nombre quantique maximal de l pour l'expansion de la fonction d'onde à l'intérieur des sphères atomiques est confiné à $l_{max} = 10$. Les valeurs muffin-tin R_{mt} des atomes Na, Li, Se, Te sont respectivement de 2,5 au, 2,1 au, 2,5 au et 2,5 au. Les configurations électroniques Na ($3s^1$), Li ($2s^1$), Se ($3d^{10} 4s^2 4p^4$) et Te ($4d^{10} 5s^2 5p^4$) sont choisies comme états de valence. Les calculs auto-cohérents sont considérés comme convergés lorsque l'énergie totale du système est stable à 10^{-3} Ry.

IV.3 Propriétés structurales

Les composés NaLiSe et NaLiTe appartiennent à la famille des chalcogénures ternaires de métaux alcalins qui cristallisent dans la structure MgSrSi ayant un groupe spatial Pnma (N°:62) [6,7], où chaque cellule primitive contient quatre unités, comme le montre la figure IV.1.

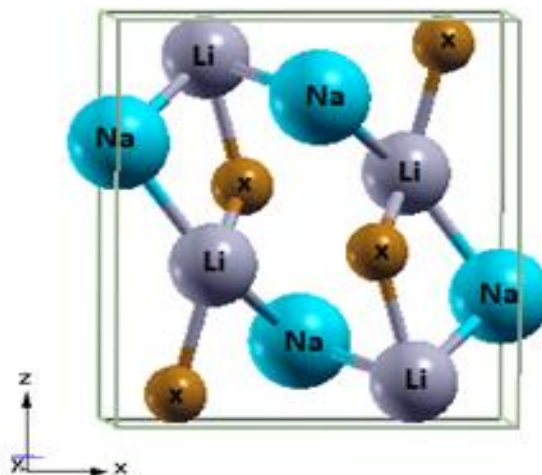


Figure IV.1 Structure cristalline des composés ternaires NaLiX (X = Se et Te). X représente les atomes de chalcogène.

Les paramètres structuraux à l'équilibre, des composés NaLiSe et NaLiTe ont été déterminés en calculant l'énergie totale pour différents paramètres de maille et en ajustant les valeurs calculées à l'équation de Birch-Murnaghan [8] donnée par la formule suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \dots \dots \dots (IV-1)$$

Où V_0 est le volume d'équilibre statique de la maille primitive, E_0 est l'énergie totale par maille primitive de l'état d'équilibre, B est le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression à température constante : $B' = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_T$.

Le volume V_0 et l'énergie E_0 sont donnés par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$ et le module de compressibilité B est déterminé par la courbure à V_0

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \dots \dots \dots (IV-2)$$

Les valeurs des paramètres du réseau optimisés a , b et c , le paramètre de structure interne, le module de compressibilité (Bulk modulus) B et sa dérivée B' sont regroupées et comparées aux valeurs théoriques et expérimentales existantes dans la littérature dans le Tableau IV-1

NaLiX		a	b	C	x_{Na}	z_{Na}	x_{Li}	z_{Li}	x_{Ch}	z_{Ch}
NaLiSe	Calc.	7.14	4.23	7.70	0.013	0.684	0.149	0.072	0.277	0.393
	Autres ^a	7.09	4.19	7.54	0.011	0.684	0.143	0.072	0.282	0.394
	Expt ^b	7.17	4.25	7.72	0.014	0.684	0.152	0.072	0.277	0.394
NaLiTe	Calc.	7.66	4.56	8.28	0.013	0.689	0.152	0.074	0.277	0.395
	Autres ^a	7.61	4.52	8.16	0.012	0.686	0.143	0.072	0.278	0.393
	Expt ^c	7.74	4.62	8.41	0.013	0.695	0.157	0.075	0.249	0.393

^aRef [9,10] ^bRef [6] ^cRef [7]

Tableau IV.1 Paramètres du réseau (a , b et c en Å), et coordonnées atomiques des deux composés NaLiSe et NaLiTe.

NaLiX		B	B'	E_{form}	E_{coh}
NaLiSe	Calc.	33.35	4.14	-0.278	4.430
	Autres ^a	-	-		
	Expt ^b	-	-		
NaLiTe	Calc.	26.52	3.92	-0.103	5.108
	Autres ^a	-	-		
	Expt ^c	-	-		

Tableau IV.2 Module de Compressibilité (B en GPa) et sa dérivée (B'), l'énergie de formation E_{form} et l'énergie de cohésion E_{coh} (eV/atom) des deux composés NaLiSe et NaLiTe.

Il est clair que l'ensemble des paramètres et les grandeurs sont en accord avec ceux trouvés expérimentalement [6,7], et théoriquement [9,10] ce qui confirme la validité et la fiabilité de nos calculs. Notons que nos valeurs calculées sont plus proches aux valeurs expérimentales (l'erreur est d'environ 1.1% pour le composé NaLiSe et 3% pour le composé NaLiTe) par rapport aux valeurs obtenues théoriquement.

Nous notons aussi que le module de compressibilité de NaLiSe est plus grand que NaLiTe, montrant une tendance à la baisse du module de compressibilité avec l'augmentation du volume de la cellule unitaire. Ce résultat est en bon accord avec la relation bien connue entre B et le paramètre du réseau : $B \propto V_0^{-1}$ signifiant qu'un volume plus grand conduit à un module de compressibilité plus petit [11].

L'énergie de formation par atome rapportée dans le tableau IV-2 est définie par :

$$E_{form}^{NaLiX} = \frac{E_{total}^{NaLiX} - xE_{solid}^{Na} - yE_{solid}^{Li} - zE_{solid}^X}{x + y + z} \text{ Avec X= (Se, Te)} \dots\dots\dots (IV-3)$$

Où x, y et z sont les nombres d'atomes de Na, Li et X(Se, Te) dans la cellule unitaire, respectivement. La valeur de E_{total}^{NaLiX} , xE_{solid}^{Na} , yE_{solid}^{Li} et zE_{solid}^X représentent les énergies totales calculées de NaLiX, Na, Li et X, respectivement. Les valeurs calculées de l'énergie de formation sont négatives, soit -0,278 eV/atome pour NaLiSe et -0,103 eV/atome pour NaLiTe. Ce résultat signifie que les composés NaLiSe et NaLiTe étudiés sont thermodynamiquement stables et peuvent être élaborés expérimentalement. L'énergie de cohésion reflète les forces qui lient les atomes entre eux à l'état solide. Elle est définie comme l'énergie totale des atomes constitutifs moins l'énergie totale du composé :

$$E_{coh}^{NaLiX} = \frac{[xE_{atom}^{Na} + yE_{atom}^{Li} + zE_{atom}^X] - E_{total}^{NaLiX}}{x + y + z} \text{ (Avec X= (Se, Te))} \dots\dots\dots (IV-4)$$

Où x, y et z sont les nombres d'atomes de Na, Li et (Se, Te) dans la cellule unitaire, respectivement. E_{total}^{NaLiX} désigne l'énergie totale de NaLiX dans la configuration d'équilibre et $x E_{atom}^{Na}$, $y E_{atom}^{Li}$ et $z E_{atom}^X$ sont les énergies atomiques isolées des constituants purs. Les énergies de cohésion calculées sont de 4,430 eV/atome et 5,108 eV/atome pour NaLiSe et NaLiTe, respectivement.

IV.4 Propriétés élastiques

L'élasticité d'un corps solide est sa réponse sous forme de légères déformations, lorsqu'il est soumis à des contraintes mécaniques externes. Les contraintes sont décrites par des tenseurs qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel sont appliquées.

Les propriétés élastiques des solides sont étroitement liées à plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide, telles que l'équation d'état (eos), la chaleur spécifique, la dilatation thermique, la température de Debye et le point de fusion.

IV.4.1. les constantes et les modules élastiques

Dans un solide homogène, les constantes élastiques sont des grandeurs macroscopiques reliant les contraintes aux déformations.

Les matériaux à structure orthorhombique possèdent neuf constantes élastiques indépendantes : C_{11} C_{12} C_{13} C_{22} C_{23} C_{33} C_{44} C_{55} et C_{66} .

Les valeurs des constantes élastiques obtenues dans notre étude sont positives et satisfont les critères de stabilité mécanique des cristaux orthorhombiques [12], $C_{11}+C_{22}-2C_{12}>0$, $C_{11}+C_{33}-2C_{13}>0$, $C_{22}+C_{33}-2C_{23}>0$, $C_{11}+C_{22}+C_{33}+2C_{12}+2C_{13}+2C_{23}>0$ et par conséquent nos composés sont considérés stables.

Les valeurs calculées des constantes élastiques et les matrices des compliances élastiques pour NaLiSe et NaLiTe sont listées dans le tableau IV-3. Aucune donnée expérimentale ou théorique pour les constantes élastiques des composés NaLiSe et NaLiTe n'est donnée dans la littérature.

NaLiX	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
NaLiSe	53.50	15.97	17.66	66.92	19.68	58.90	17.52	14.37	13.22
NaLiTe	37.49	15.95	14.29	57.40	13.65	59.00	17.86	17.04	15.11
	S_{11}	S_{12}	S_{13}	S_{22}	S_{23}	S_{33}	S_{44}	S_{55}	S_{66}
NaLiSe	0.01764	-0.00267	-0.00439	0.01547	-0.00437	0.01975	0.05706	0.06957	0.07562
NaLiTe	0.03274	-0.00750	-0.00605	0.02018	-0.00285	0.01907	0.05597	0.058660	0.06616

Tableau IV.3 Les constantes élastiques calculées (en GPa) et les compliances élastiques (en GPa^{-1}) des composés NaLiSe et NaLiTe

Nous notons que les valeurs des constantes élastiques calculées de NaLiSe (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{23}) sont plus grandes que les valeurs des constantes élastiques de NaLiTe par contre c'est l'inverse pour les autres (C_{33} , C_{44} , C_{55} et C_{66}).

Les constantes C_{11} , C_{22} , C_{33} sont liées à la déformation selon les axes \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} quand le matériau est soumis à une attraction ou compression normales et élastiques[13]. Dans le composé NaLiSe ($C_{22}>C_{33}>C_{11}$), donc la direction la moins compressible c'est suivant l'axe

\vec{a} et la plus compressible c'est suivant l'axe \vec{b} . Par contre dans le composé NaLiTe ($C_{33} > C_{22} > C_{11}$), donc il est moins compressible suivant l'axe \vec{a} et plus compressible suivant l'axe \vec{c} .

A partir des constantes élastiques on peut déterminer des propriétés élastiques très importantes telles que :

- Le module de compressibilité B
- le module de cisaillement G qui mesure la résistance au mouvement du glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ces derniers.
- le module de Young E qui mesure la résistance du solide au changement de sa longueur, en d'autres mots sa rigidité.
- le coefficient de Poisson ν qui permet de caractériser la traction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.

Ces paramètres ont été calculés par la méthode de Voigt-Reuss-Hill (VRH) [14] en utilisant les équations suivantes :

$$B_H = \frac{(B_V + B_R)}{2} \quad G_H = \frac{(G_V + G_R)}{2} \dots\dots\dots (IV.5)$$

$$E = \frac{9B_H G_H}{3B_H + G_H} \quad \nu = \frac{3B_H - 2G_H}{2(3B_H + G_H)} \dots\dots\dots (IV.6)$$

Avec

$$B_V = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{12} + C_{13} + C_{23}) \dots\dots\dots (IV.7)$$

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - \frac{1}{15}(C_{12} + C_{13} + C_{23}) + \frac{3}{15}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \dots\dots\dots (IV.8)$$

$$\frac{1}{B_R} = (S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}) \dots\dots\dots (IV.9)$$

$$\frac{1}{G_R} = \frac{4}{15}(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - \frac{4}{15}(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + \frac{3}{15}(S_{44} + S_{55} + S_{66}) \dots\dots\dots (IV.10)$$

Les coefficients de Lamé μ et λ ont été obtenus à partir de E et ν comme suit [15]:

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

Tous les résultats calculés sont donnés dans le tableau IV-4. Il n'y a pas de résultats expérimentaux ou théoriques pour ces modules d'élasticité à comparer avec nos résultats.

	<i>B</i>			<i>G</i>		
	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H
NaLiX						
NaLiSe	33.55	33.34	33.44	17.67	17.35	17.92
NaLiTe	26.85	25.90	26.38	17.65	16.78	17.06
	<i>E</i>	ν	<i>B/G</i>	μ	λ	
NaLiSe	45.62	0.272	1.86	17.93	21.37	
NaLiTe	42.10	0.234	1.54	17.05	15.15	

Tableau IV.4 Valeurs du module de compressibilité *B* (GPa), module de cisaillement *G* (GPa), module de Young *E* (GPa) et le coefficient de Poisson ν .

Les valeurs de *B* obtenues à partir de l'équation d'état de Birch-Murnaghan (Tableau IV-1) sont en bon accord avec les valeurs de *B* obtenues à partir des constantes élastiques, ce qui confirme la validité et la fiabilité de nos calculs. Comme les valeurs du module de compressibilité sont faibles, ces composés peuvent être classés comme des matériaux mous avec une compressibilité élevée.

Nos résultats montrent que le module de Young de NaLiSe est plus grand que celui de NaLiTe, donc NaLiSe est plus dur que NaLiTe.

Les valeurs du rapport $\frac{B}{G}$ et ν sont utilisées comme critères qui permettent la séparation entre la ductilité et la fragilité des matériaux. Lorsque le rapport $\frac{B}{G} \geq 1.75$ et $\nu > 0.26$ on peut considérer le matériau comme ductile sinon il est fragile [16,17]. Comme il est montré dans le tableau IV-3 le composé NaLiSe est ductile tandis que le composé NaLiTe est fragile.

IV.4.2. La température de Debye

La température de Debye θ_D est un paramètre très important, qui détermine la caractéristique thermique du matériau. En règle générale une température θ_D plus élevée implique une conductivité thermique et une température de fusion plus élevée.

Les excitations vibrationnelles résultent seulement des vibrations acoustiques. Ainsi, la température de Debye calculée à partir des constantes élastiques est la même que celle déterminée à partir de mesures spécifiques. Une méthode courante pour calculer cette température à partir des constantes élastiques, consiste à utiliser la vitesse d'onde élastique moyenne en appliquant les relations suivantes [18]

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{2\pi v_0} \right]^{\frac{1}{3}} v_m \dots\dots\dots (IV.12)$$

Où h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann V_0 est le volume d'équilibre de la cellule unitaire, n est le nombre d'atomes dans la cellule unitaire et v_m est donnée par la relation suivante [19]

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \dots \dots \dots (IV.13)$$

Où v_l et v_t sont les vitesses de l'onde élastique longitudinale et transversale respectivement, qui sont obtenues à partir de l'équation de Navier [20]

$$v_l = \sqrt{\left(B + \frac{4}{3} G_H \right) \rho} \quad , \quad v_t = \sqrt{\frac{G_H}{\rho}} \dots \dots \dots (IV.14)$$

Où ρ est la densité des composés obtenue à partir des constantes du réseau et des masses moléculaires du cristal.

Les valeurs de la température de Debye θ_D des composés NaLiSe et NaLiTe sont illustrées dans le tableau IV-5

NaLiX	ρ	vitesse du son			θ_D
		v_l	v_t	v_m	
NaLiSe	3.109	4294.4	2400.8	2672.61	296.21
NaLiTe	3.615	3687.3	2172.9	2407.88	248.07

Tableau IV.5 Valeurs calculées de la masse volumique ρ (g/cm^3), vitesses d'ondes v_l, v_t et v_m (m/s) et la température de Debye θ_D (K) pour les composés NaLiSe et NaLiTe.

D'après le tableau IV-5 le composé NaLiSe a une conductivité thermique supérieure à celle de NaLiTe. Il n'existe pas de données expérimentales ni théoriques en littérature pour pouvoir les comparer avec nos résultats. Donc, nos résultats peuvent être considérés comme une première prédiction des températures de Debye pour ces composés.

IV.4.3. L'anisotropie élastique

Dans notre étude, les paramètres obtenus suggèrent que nos composés sont élastiques anisotropes. Donc il est important de représenter l'anisotropie élastique en utilisant les indices suivants : l'indice anisotrope universel (A^U), l'indice anisotrope volumique et de cisaillement (A_B et A_G) ainsi que les facteurs anisotropes de cisaillement de différents plans cristallographiques (A_1, A_2 et A_3), qui ont été calculés et présentés dans le tableau IV- 6.

NaLiX	A^U	A_B	A_G	A_1	A_2	A_3
NaLiSe	0.3319	0.0031	0.0315	1.4378	0.6216	0.5061
NaLiTe	0.2024	0.0180	0.063	1.0519	0.7649	0.9595

Tableau IV.6 L'indice d'anisotropie universel (A^U), l'indice d'anisotropie de compression (A_B) et L'indice d'anisotropie de cisaillement (A_G) avec les facteurs d'anisotropie A_1, A_2 et A_3) de NaLiSe et NaLiTe

Ces paramètres sont calculés par les relations suivantes [21]

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \geq 0 \dots\dots\dots (IV.15)$$

$$A_B = \frac{(B_V - B_R)}{(B_V + B_R)} \quad A_G = \frac{(G_V - G_R)}{(G_V + G_R)} \dots\dots\dots (IV.16)$$

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \quad \text{pour le plan} \{1 \ 0 \ 0\} \dots\dots\dots (IV.17)$$

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22} + C_{33} - 2C_{23}} \quad \text{pour le plan} \{0 \ 1 \ 0\} \dots\dots\dots (IV.18)$$

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11} + C_{22} + 2C_{12}} \quad \text{pour le plan} \{0 \ 0 \ 1\} \dots\dots\dots (IV.19)$$

Lorsque A^U est égale à 0, le cristal est considéré isotrope. Lorsque A^U vaut 1 l'anisotropie élastique est maximale. Comme il est montré dans le tableau IV-6 A_G est supérieure à A_B pour NaLiSe et NaLiTe, ceci indique que le module de cisaillement présente une dépendance directionnelle plus grande que le module volumique.

La variation de la vitesse des ondes élastiques selon les différents axes pour les composés NaLiSe et NaLiTe est prise en compte. D'après la relation de Christoffel [22] la vitesse du son dans les différentes directions peut être décrite comme suit :

$$[1 \ 0 \ 0]_{v_l} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \quad , \quad [0 \ 1 \ 0]_{v_{t1}} = \sqrt{\frac{C_{66}}{\rho}} \quad , \quad [0 \ 0 \ 1]_{v_{t2}} = \sqrt{\frac{C_{55}}{\rho}} \dots\dots\dots (IV.20)$$

$$[0 \ 1 \ 0]_{v_l} = \sqrt{\frac{C_{22}}{\rho}} \quad , \quad [1 \ 0 \ 0]_{v_{t1}} = \sqrt{\frac{C_{66}}{\rho}} \quad , \quad [0 \ 0 \ 1]_{v_{t2}} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \dots\dots\dots (IV.21)$$

$$[0 \ 0 \ 1]_{v_l} = \sqrt{\frac{C_{33}}{\rho}} \quad , \quad [1 \ 0 \ 0]_{v_{t1}} = \sqrt{\frac{C_{55}}{\rho}} \quad , \quad [0 \ 1 \ 0]_{v_{t2}} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \dots\dots\dots (IV.22)$$

Où v_l et v_t sont la vitesse du son longitudinale et la vitesse du son transversal respectivement.

NaLiX	[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}
NaLiSe	4.519	2.062	4.713	4.842	2.062	2.373	4.352	4.713	2.373
NaLiTe	3.220	2.044	2.150	3.984	2.044	2.222	4.039	2.062	2.222

Tableau IV.7 Les vitesses sonores anisotropes (en km/s) des composés NaLiSe et NaLiTe

A partir des résultats obtenus pour la vitesse du son anisotrope présentés dans le tableau IV-7, on remarque que les ondes longitudinales des deux composés sont les plus rapides dans la direction y , tandis que les ondes transversales sont les plus rapides dans la direction x . L'onde de propagation des vitesses sonores confirme l'anisotropie élastique des composés étudiés.

La forme 3D des propriétés mécaniques représente une bonne approche pour déterminer l'anisotropie dans les propriétés mécaniques. Pour une structure orthorhombique, les équations des surfaces des modules mécaniques peuvent être exprimées comme suit [21] :

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

$$\frac{1}{E} = l_1^4 S_{11} + l_2^4 S_{22} + l_3^4 S_{33} + 2l_1^2 l_2^2 S_{12} + 2l_1^2 l_3^2 S_{13} + 2l_2^2 l_3^2 S_{23} + l_2^2 l_3^2 S_{44} + l_1^2 l_3^2 S_{55} + l_1^2 l_2^2 S_{66} \dots (IV.24)$$

Où l_1, l_2 et l_3 sont les coordonnées sphériques suivant les axes x, y et z . Les S_{ij} sont les tenseurs des compliances élastiques.

La figure IV.2 représente la surface tridimensionnelle des modules de compressibilité, de cisaillement et de Young pour les composés NaLiSe et NaLiTe. Lorsque la forme tridimensionnelle est parfaitement sphérique cela veut dire que le matériau est isotrope. Par contre tout écartement de la forme sphérique implique l'existence d'une anisotropie dans le matériau. On constate sur la figure IV.2 que l'anisotropie apparaît clairement sur la forme tridimensionnelle des modules de cisaillement et de Young que sur celle du module de compressibilité. Ce résultat est en parfait accord avec les résultats dans le tableau IV.5.

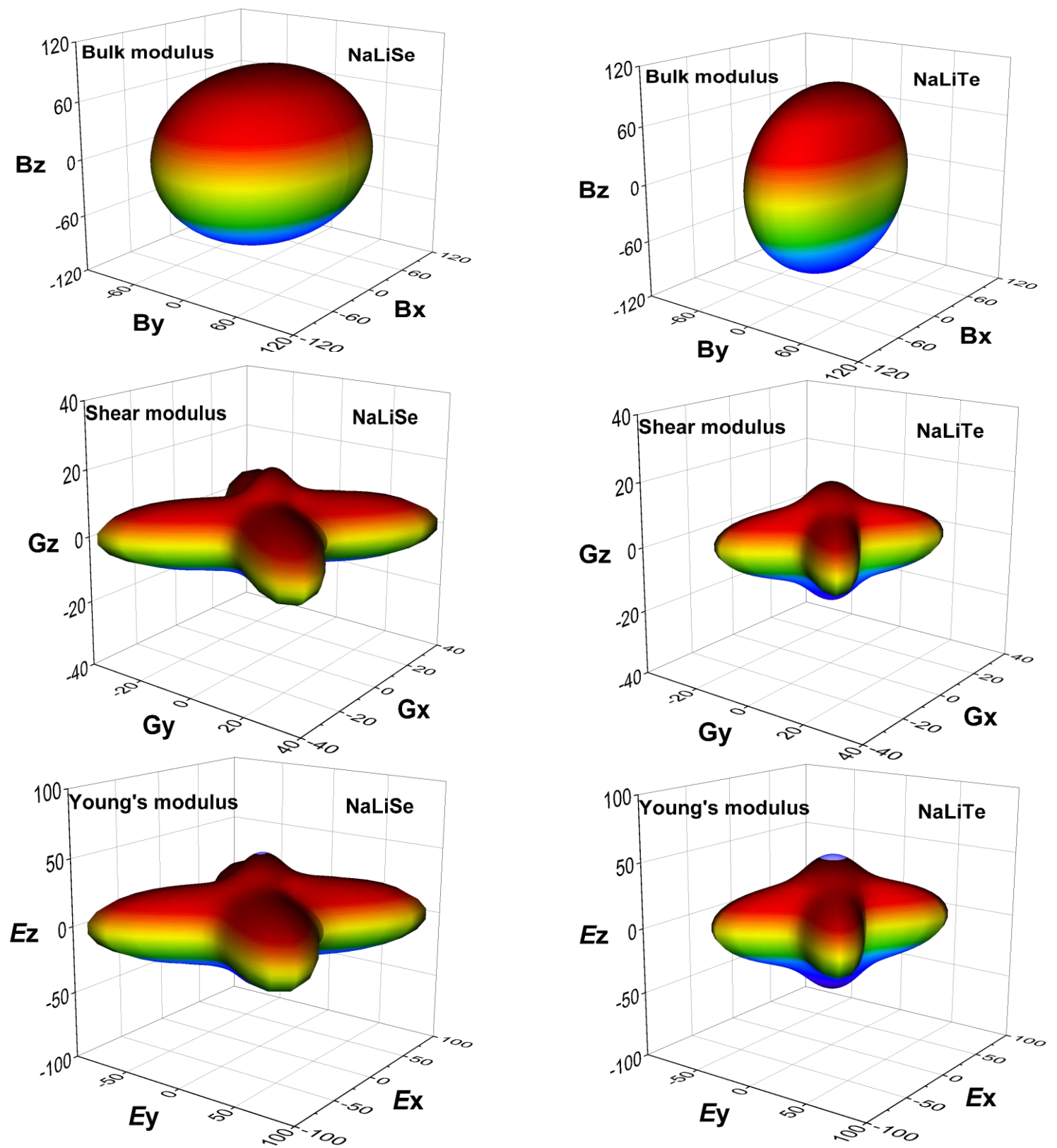


Figure IV.2 Les surfaces tridimensionnelles des modules de compressibilité B , de cisaillement G et de module de Young E pour les deux composés ternaires NaLiSe et NaLiTe.

IV.5 Propriétés électroniques

La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite l'étude de la structure de bandes électroniques et Les densités d'états partielle et totale (PDOS et TDOS) qui vont nous permettre d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau.

IV.5.1 Structure de bandes

Pour les composés NaLiSe et NaLiTe, les structures de bandes sont calculées le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin en utilisant le paramètre de réseau optimisé et sont présentées sur la figure IV-3.

L'allure générale des bandes est la même, ne différant que dans les détails. Les bandes de valence de NaLiSe et de NaLiTe sont constituées de deux sous-bandes séparées par un grand gap. Les bandes basses non dispersives (bandes plates) sont situées autour de - 11 eV (- 10 eV) pour le NaLiSe (NaLiTe), tandis que les bandes supérieures dispersives sont situées dans la plage d'énergie (de - 3,47 eV à E_F) et (de - 3,98 eV à E_F) pour le NaLiSe et le NaLiTe, respectivement.

Les énergies de bandes interdites pour les différentes directions de haute symétrie (E_g), comparées aux données théoriques disponibles [9, 10], sont résumées dans le tableau IV-8. Comme on peut le voir sur la figure IV-3, les composés NaLiSe et NaLiTe sont des semi-conducteurs avec une bande interdite de largeur directe (Γ - Γ). Nos valeurs E_g calculées pour NaLiSe et NaLiTe sont légèrement différentes de celles rapportées dans les références [9, 10]. Ceci est probablement dû à l'utilisation d'une méthode ab-initio différente (pseudo potentiel dans la LDA) par Bennett et al, et de futurs travaux de recherche expérimentaux sont donc nécessaires pour confirmer la fiabilité de nos résultats. Notons que la dispersion des bandes d'énergie est étroitement liée à l'état de l'électron. Les bandes basses (inférieures à -10 eV) sont attribuées aux électrons semi-cœur localisés, ce qui implique des bandes d'énergie moins dispersives. D'autre part, les bandes de valence situées entre - 3,98 et E_F sont attribuées aux électrons de valence délocalisés, ce qui conduit à une forte dispersion des bandes.

NaLiX	Les énergies en(eV) de différents gaps							Autres	
	$\Gamma-\Gamma$ $\Gamma-U$	$\Gamma-X$	$\Gamma-S$	$\Gamma-Y$	$\Gamma-R$	$\Gamma-T$	$\Gamma-Z$		
NaLiSe	2,98	3,05	3,59	3,44	3,73	3,46	3,1	3,22	2,84 ^a
NaLiTe	2,75	3,40	4,08	3,96	4,16	4,04	3,47	3,74	2,91 ^a

^aRef [9,10] **Tableau IV.8** Différents gaps en eV selon les différentes directions de haute symétrie des composés NaLiSe et NaLiTe

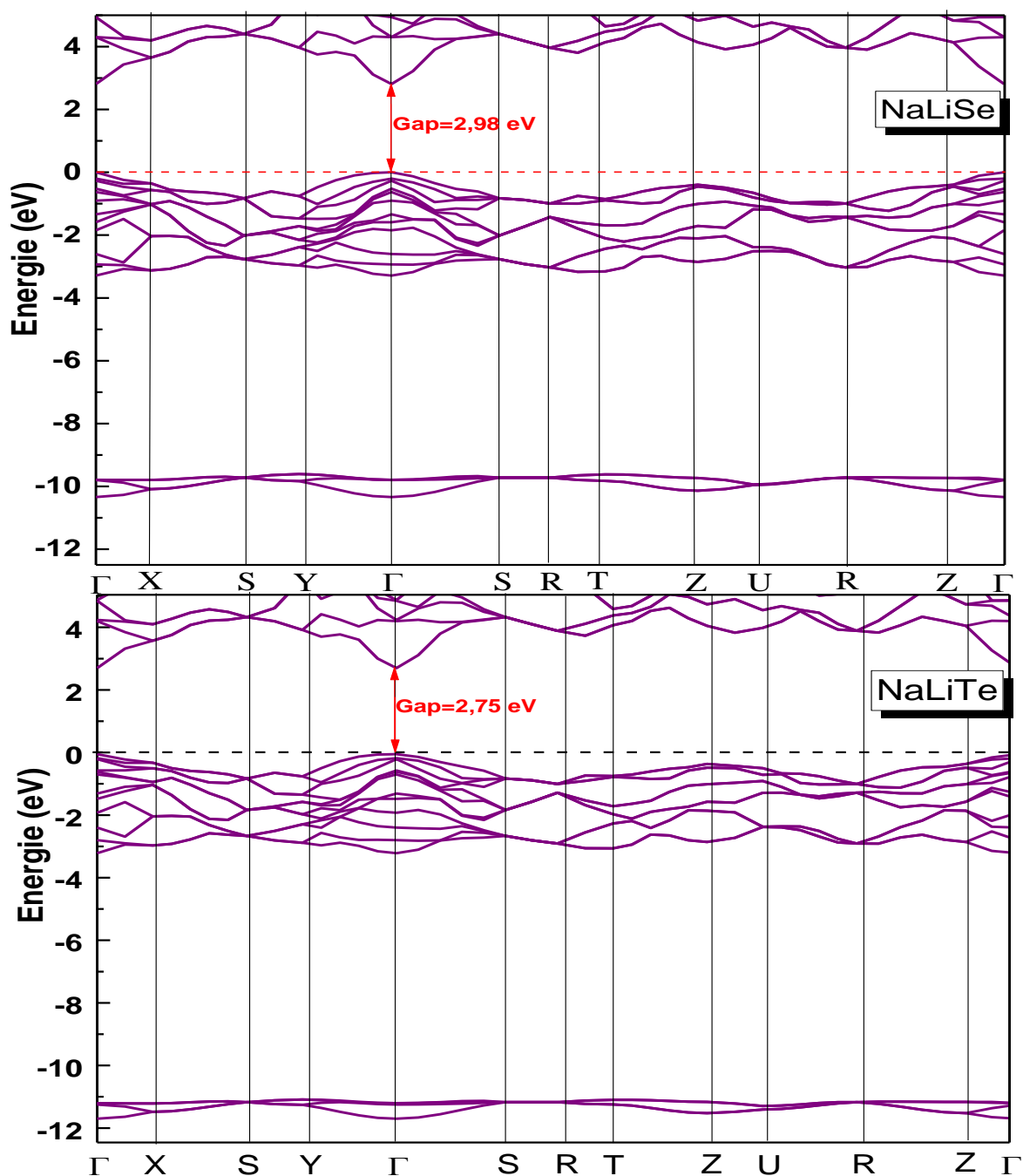


Figure IV.3 Structure de bandes des composés NaLiSe et NaLiTe

IV.5.2 Densité d'états

La densité d'états totale électronique (DOS) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes qui nous renseigne sur le comportement et le caractère électronique du système.

A partir des courbes de densités d'états partielles (PDOS) on peut déterminer le type de liaison prédominant pour chaque région.

La Figure IV.4 illustre les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) des composés NaLiSe et NaLiTe.

-Les pics dont l'intensité est la plus élevée sont issus de la bande de basse d'énergie autour de -11,63 eV (-10,77 eV) pour le NaLiSe (NaLiTe) montrent une dispersion maximale, qui provient principalement de la contribution des états Se-4s et Te-5s.

- Un autre pic des états liants moins prononcé se produisant dans la B.V. supérieure (de -3,8 eV à E_F) est principalement dominé par les états Se-4p et Te-5p et un petit mélange d'états Na-3s.

- Alors que les états anti-liants provenant de la bande de conduction (B.C.) sont principalement formés par la contribution des états Na-3s/2p, Se-4s/4p et Te-5p/4d.

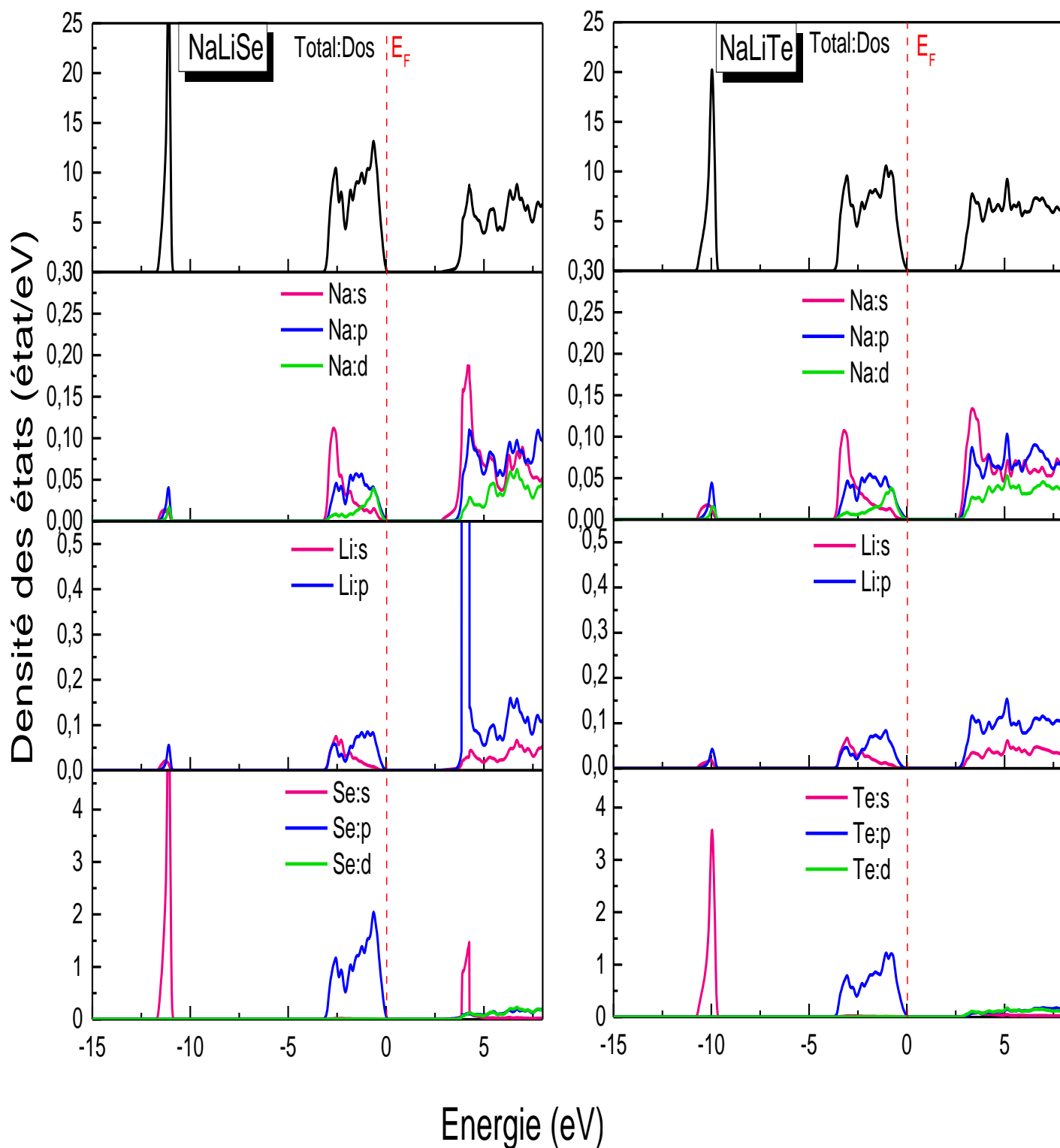


Figure IV.4 Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) des composés NaLiSe et NaLiTe

IV.5.3 Densité de charge électronique

Afin de comprendre la nature de la liaison chimique des deux composés NaLiSe et NaLiTe, les distributions de densité de charge sont tracées sur la Fig. IV.5. On peut constater

que les valeurs maximales de densité de charge de 0,4005 et 0,1972 autour des atomes de Se et de Te, respectivement, sont plus élevées que celles de 0,0756 et 0,0318 autour des atomes de Li et de Na, révélant que les atomes de Se et de Te attirent les électrons tandis que les atomes de Li et de Na les perdent dans les deux composés. Cela semble logique puisque les atomes de Se et de Te sont les éléments les plus électronégatifs et attireront donc les électrons vers eux. En effet, les valeurs de l'électronégativité de Pauling sont d'environ 2,55 et 2,1 pour les atomes de Se et de Te, respectivement, et sont beaucoup plus importantes que celles des atomes de Li et de Na qui sont d'environ 0,98 et 0,93, respectivement, ce qui entraîne un transfert de charge de Na et Li vers les atomes de Se (Te) dans les deux composés. Par conséquent, la liaison dans les deux composés peut être attribuée au comportement ionique. Notons également que le transfert de charge augmente lorsque la différence des valeurs d'électronégativité des deux atomes augmente, ce qui suggère que la liaison ionique dans NaLiSe est plus importante que dans NaLiTe, ce qui est en bon accord avec les résultats calculés ci-dessus des structures de bandes et des coefficients de Poisson.

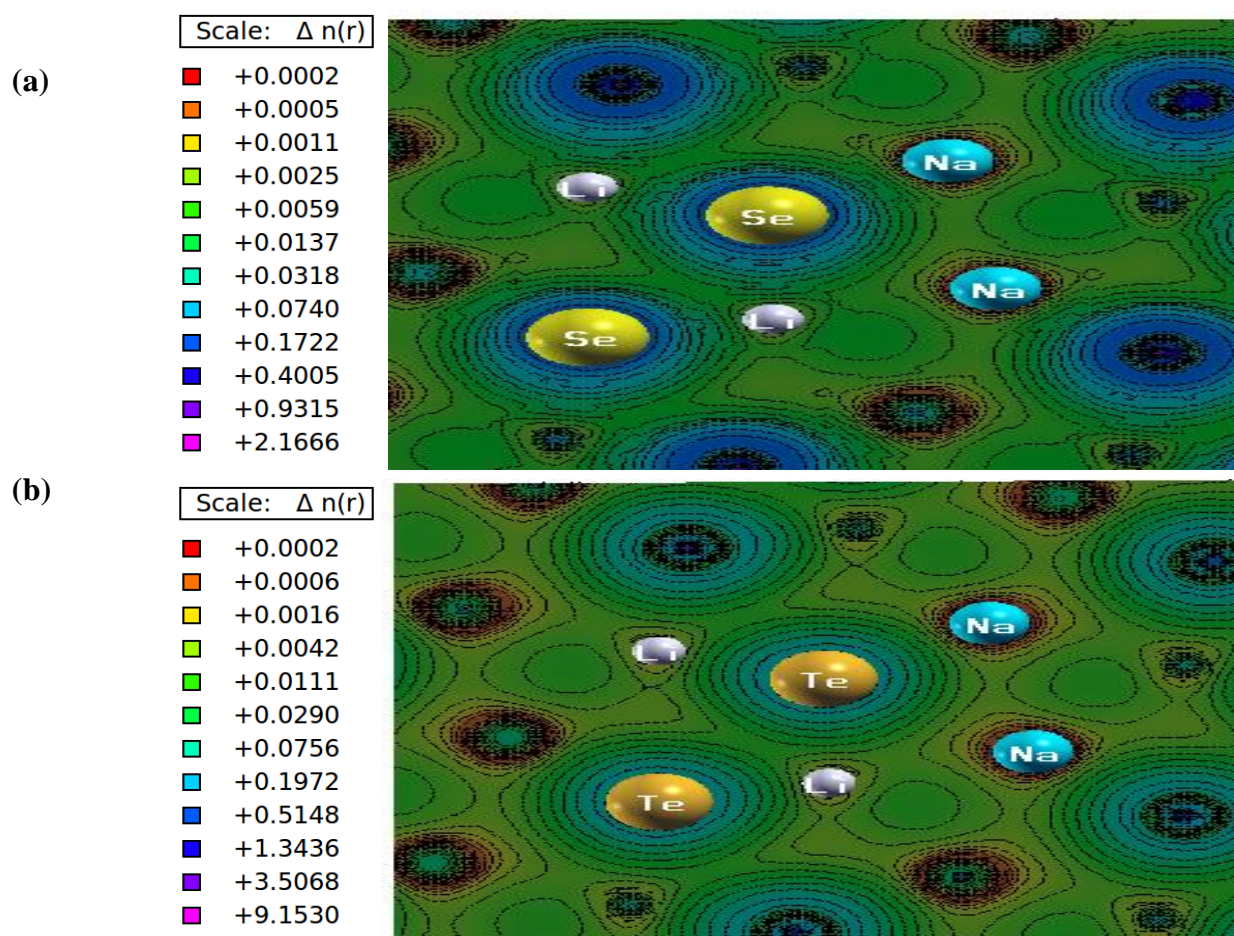


Figure IV.5 Les contours des charges des composés ternaires (a) NaLiSe et (b) NaLiTe

IV.6 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 $(\omega)=\varepsilon_1(\omega)+i\varepsilon_2(\omega)$. Le reste des grandeurs optiques telles que le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, la conductivité optique $\sigma(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, 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 [23]. Pour les composés ayant une structure orthorhombique avec le groupe d'espace *Pnma*, trois composantes tensorielles (c'est-à-dire $\varepsilon^{xx}(\omega)$, $\varepsilon^{yy}(\omega)$, $\varepsilon^{zz}(\omega)$) sont obligatoires pour caractériser les propriétés optiques linéaires. La figure IV-6 présente les parties réelles $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaires $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique des composés NaLiX (X Se et Te) en fonction des énergies des photons jusqu'à 20 eV selon les trois directions cartésiennes (x,y, z).

La constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ du composé NaLiTe est supérieure à celle du composé NaLiSe voir tableau IV.8 ceci signifie que l'anisotropie dans NaLiTe est la plus significative.

Comme on le voit sur la figure IV.6a, une anisotropie considérable est trouvée entre $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$ et les composantes $\varepsilon_2^{yy}(\omega)$ et $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$ dans la région de basse énergie 2,5-7,5 eV, c'est-à-dire que $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$ est dominant et montre une plus grande contribution. Un décalage de la structure ($\varepsilon_2(\omega)$) est également observé vers des énergies plus basses (décalage rouge) lors du passage de Se à Te avec une intensité plus élevée. Ce décalage est en accord avec nos précédents résultats de structure de bandes et de densité d'états (DOS). Les valeurs des énergies correspondant aux pics principaux sont données dans le tableau IV-9 et peuvent être utilisées pour décrire les transitions entre les bandes occupées et inoccupées. Afin d'identifier les transitions qui sont responsables des structures en $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$, $\varepsilon_2^{yy}(\omega)$, et $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$, la structure de bandes calculée a été utilisée. On constate que les pics dominants de $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$ centrés à 4,74 et 4,08 eV sont attribués à la transition optique des états de valences Se-4p/Te-5p occupés vers les états de conduction Na 3 s/Na-2p inoccupés. Pour NaLiSe, la forte absorbance dans le domaine UV représentée par les pics d'absorption prédominants de $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$ centrés à 4,08 eV, suggère que ce composé est un bon candidat pour les dispositifs optoélectroniques UV. On note également que l'énergie de seuil (premier point critique) se situe à 2,84 eV pour NaLiSe et à 2,62 eV pour NaLiTe.

Selon la figure IV.6b, une forte anisotropie est observée entre les composantes non nulles de $\varepsilon_1(\omega)$ sur la gamme d'énergie 3-10 eV et les pics principaux qui apparaissent à 4,43, et 3,78 eV (domaine UV) pour NaLiSe et NaLiTe, respectivement. Les grandes valeurs négatives de $\varepsilon_1(\omega)$ indiquent que, dans le domaine d'énergie 5-15 eV, les composés étudiés ont un comportement de type Drude, qui est plus prononcé pour NaLiTe. La partie réelle de la fonction diélectrique à la limite de la fréquence zéro $\varepsilon_1(0)$ représente la réponse diélectrique d'un matériau à un champ électrique statique. $\varepsilon_1(0)$ de NaLiTe est plus grand que celui du NaLiSe (voir tableau IV.8), c'est-à-dire que l'anisotropie est plus prononcée dans le composé NaLiTe. Selon le modèle de Penn [24] qui stipule que $\varepsilon(0) = 1 + (\hbar\omega_p/E_g)^2$, les résultats obtenus révèlent la relation inversement proportionnelle entre le gap d'énergie E_g et $\varepsilon_1(0)$, les valeurs de $\varepsilon_1^{xx}(0)$, $\varepsilon_1^{yy}(0)$ et $\varepsilon_1^{zz}(0)$ sont indiquées dans le tableau IV-9.

	NaLiSe	NaLiTe		NaLiSe	NaLiTe
$\varepsilon_1^{xx}(0)$	5.05	6.37	$L^{xx}(\omega)$	16.19	15.17
$\varepsilon_1^{yy}(0)$	4.88	5.89	$L^{yy}(\omega)$	16.91	15.06
$\varepsilon_1^{zz}(0)$	5.01	6.03	$L^{zz}(\omega)$	16.68	15.82
$\varepsilon_2^{xx}(\omega)$	4.74	4.08	$R^{xx}(0)$	0.146	0.188
$\varepsilon_2^{yy}(\omega)$	5.13	4.89	$R^{yy}(0)$	0.140	0.175
$\varepsilon_2^{zz}(\omega)$	5.01	4.96	$R^{zz}(0)$	0.146	0.178

Tableau IV.9 Les valeurs de la constante diélectrique statique dans les trois directions

$\varepsilon_1^{xx}(0)$, $\varepsilon_1^{yy}(0)$, $\varepsilon_1^{zz}(0)$, l'énergie correspondante au maximum de $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$,
 $\varepsilon_2^{yy}(\omega)$, $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$, le maximum de la fonction perte d'énergie
 $L^{xx}(\omega)$, $L^{yy}(\omega)$ et $L^{zz}(\omega)$ pour les composé NaLiSe et NaLiTe.

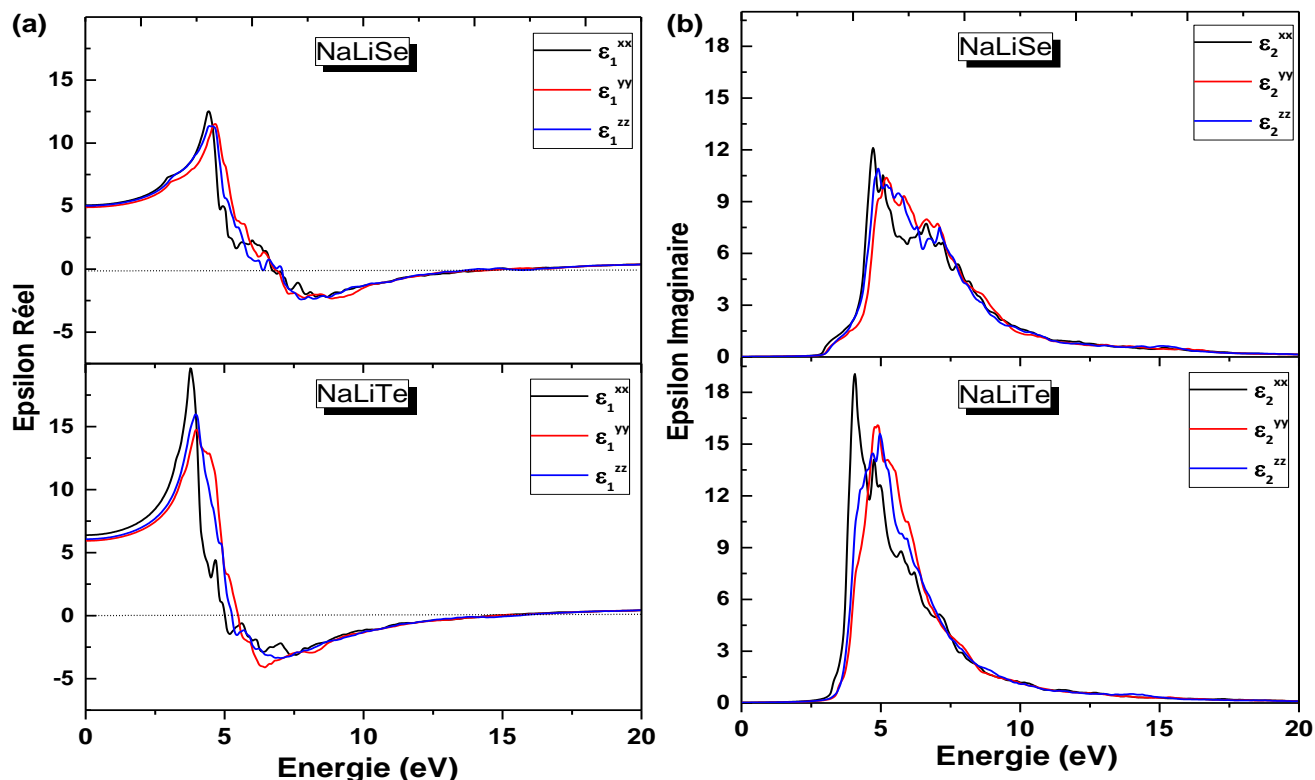


Figure IV.6 La partie réelle (a) et la partie imaginaire de la fonction diélectrique (b) pour les composés NaLiSe et NaLiTe.

La photoconductivité représente l'augmentation de la conductivité électrique qui résulte de l'augmentation du nombre de porteurs libres générés lors de l'absorption de photons [25, 26]. Comme on peut le voir sur la figure IV.7b, la structure du spectre de conductivité optique semblable à l'allure du spectre de $\epsilon_2(\omega)$. On constate que les deux composés ont une réponse photocourant étroite de 0 à 22.5 eV. La photoconductivité maximale des composés NaLiX (X Se et Te) se situe dans la région UV (4-8 eV), les pics prononcés apparaissant à environ 4,72 ($\sigma^{xx}(\omega)$) et 4,91 ($\sigma^{yy}(\omega)$) eV d'amplitude $0,69 \times 10^{-4}$ et $1,06 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ pour NaLiSe et NaLiTe, respectivement.

Les spectres d'absorption et la conductivité optique des deux composés NaLiSe et NaLiTe sont présentés sur la figure IV.7. Les spectres d'absorption des composés étudiés présentent des caractéristiques presque similaires et sont légèrement décalés vers les plus basses énergies lorsqu'on passe de Se à Te avec une largeur plus faible (voir Fig. IV.7a). Dans le domaine UV, ces spectres montrent de fortes structures d'absorption constituées de

plusieurs pics moins prononcés. Pour NaLiSe et NaLiTe, l'absorption commence à 2.95 et 2.85 eV, respectivement. Ces valeurs sont proches des valeurs calculées de E_g . Notons également la diminution abrupte du spectre d'absorption dans la région de haute énergie (UV), qui est la caractéristique typique des semi-conducteurs.

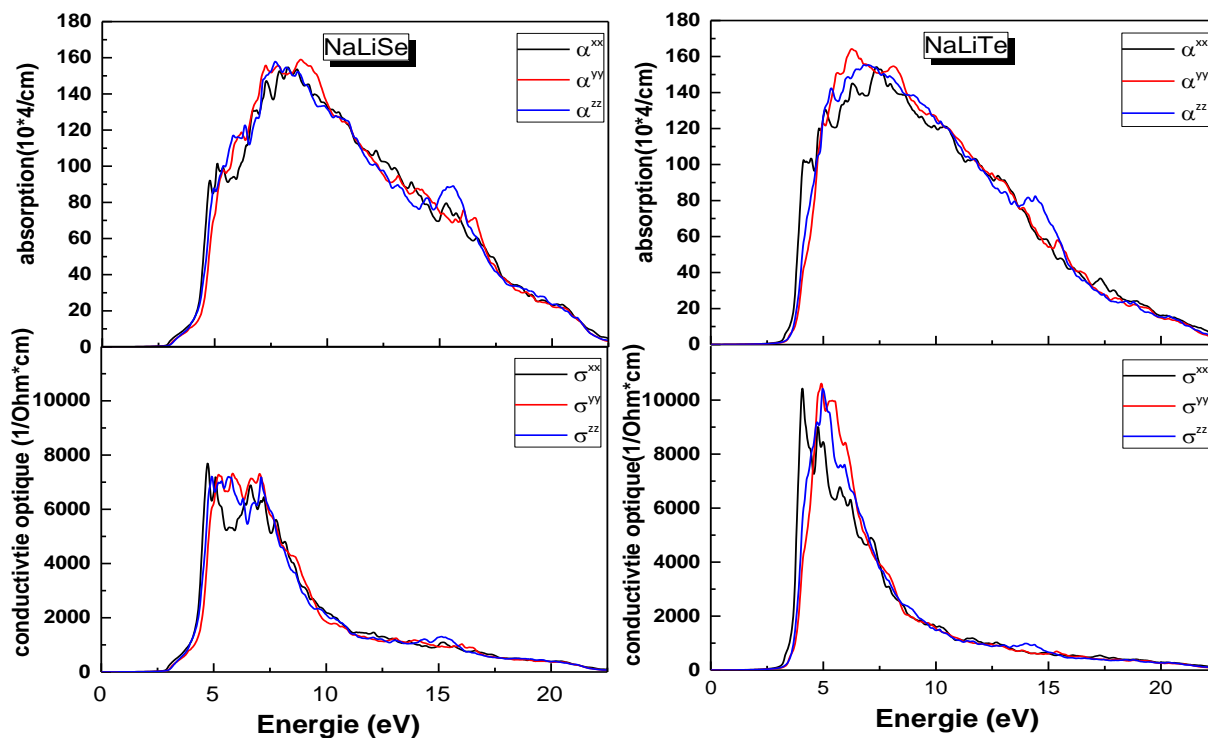


Figure IV.7 La conductivité optique (a) et les spectres d'absorption (b) pour les composés ternaires NaLiSe et NaLiTe

La variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$, du coefficient d'extinction $k(\omega)$, de la réflectivité $R(\omega)$ et de la perte d'énergie $L(\omega)$ en fonction de l'énergie est illustrée sur la figure IV.8(a, b, c et d). On constate que la forme de $n(\omega)$ présentée sur la figure 7a a la même allure que le spectre $\varepsilon_1(\omega)$. On peut également noter que $n(\omega)$ présente un léger comportement anisotrope. Un pic prononcé se déplace vers une énergie plus faible en passant de Se à Te, c'est-à-dire trouvé à 4,49 et 3,83 eV pour NaLiSe et NaLiTe, respectivement. L'indice de réfraction statique $n(0)$ pour les trois directions cristallines $n^{xx}(0)$, $n^{yy}(0)$ et $n^{zz}(0)$, vaut 2.25, 2.21 et 2.24 pour NaLiSe, et 2.53, 2.43 et 2.46 pour NaLiTe. De plus, l'indice de réfraction

dans la limite statique $n(\omega)$ est exprimé par la relation $n(\omega) = \sqrt{\epsilon(0)}$. Les résultats obtenus de $n(0)$ sont conformes aux valeurs calculées par cette relation, indiquant ainsi la fiabilité des résultats obtenus. La valeur nulle de $\epsilon_1(\omega)$ correspond aux maxima locaux du coefficient d'extinction $k(\omega)$, comme le montre la figure 7b. Selon cette figure, pour la gamme d'énergie 3.5-8.5 eV, le maximum local de $k(\omega)$ apparaît à 7.25 (k^{yy}) et 5.56 (k^{yy}) eV pour NaLiSe, et NaLiTe, respectivement.

La réflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie est représentée sur la figure IV.8c et les valeurs correspondantes à fréquence nulle sont listées dans le tableau 8. Pour les deux composés, la gamme IR (0-1 eV) est caractérisée par une réflectivité plus faible (< 20%) et l'absence de pics d'absorption, donc le NaLiSe et le NaLiTe peuvent transmettre le rayonnement solaire dans cette gamme. La réflectivité provenant des transitions interbandes contient plusieurs pics larges apparaissant dans la région UV (3,5-14,6 eV) et atteignant une valeur maximale à 9,7 (R^{yy}) et 8,51 eV (R^{yy}) pour NaLiSe et NaLiTe, respectivement. Une diminution abrupte de la réflectivité est également notée à 16,87 eV et 11,69 eV pour NaLiSe et NaLiTe, respectivement, correspondant au passage à zéro de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$. La fonction de perte d'énergie des électrons $L(\omega)$ représentée sur la figure IV.7c reflète la perte d'énergie des électrons rapides traversant le matériau. Les pics apparaissant sur ces spectres sont liés à la résonance du plasma avec une fréquence de plasma ω_p [27]. On note aussi que le maximum de ces spectres coïncide parfaitement avec le front des réflectivités.

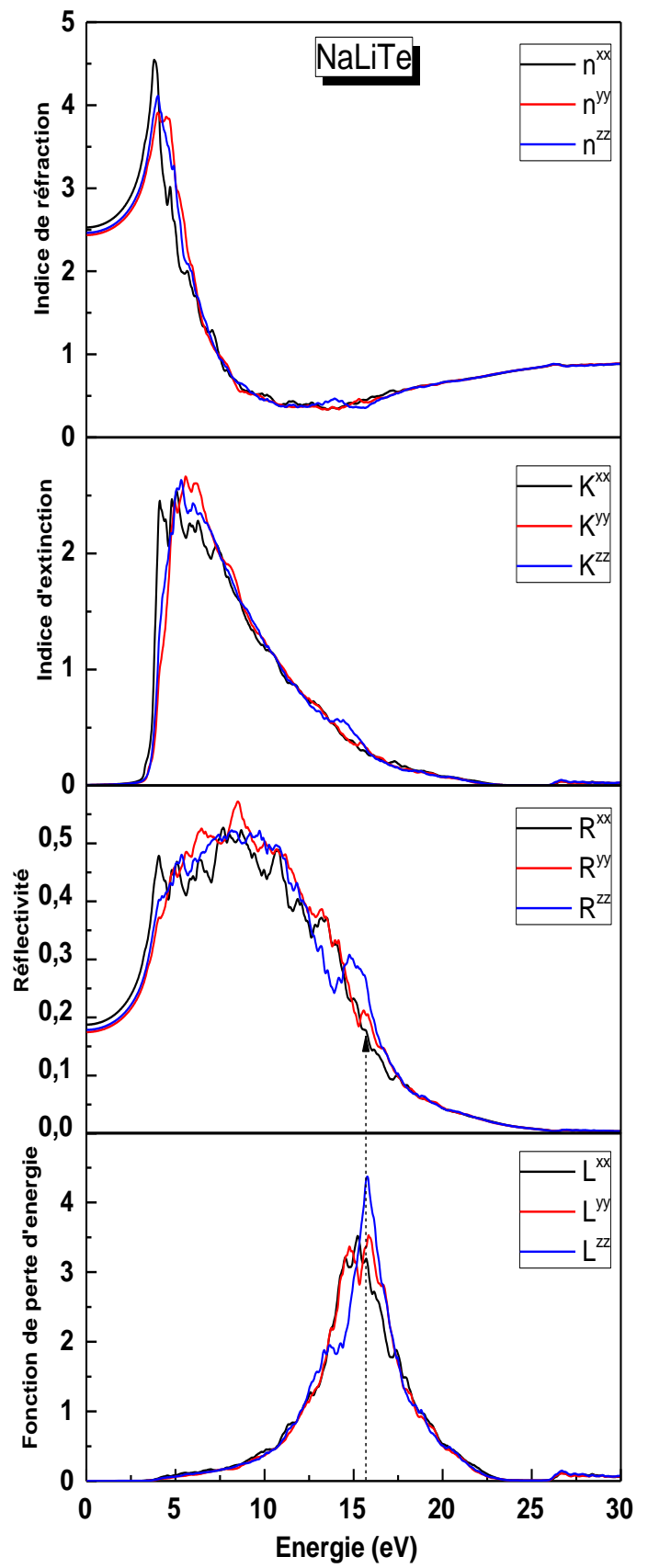
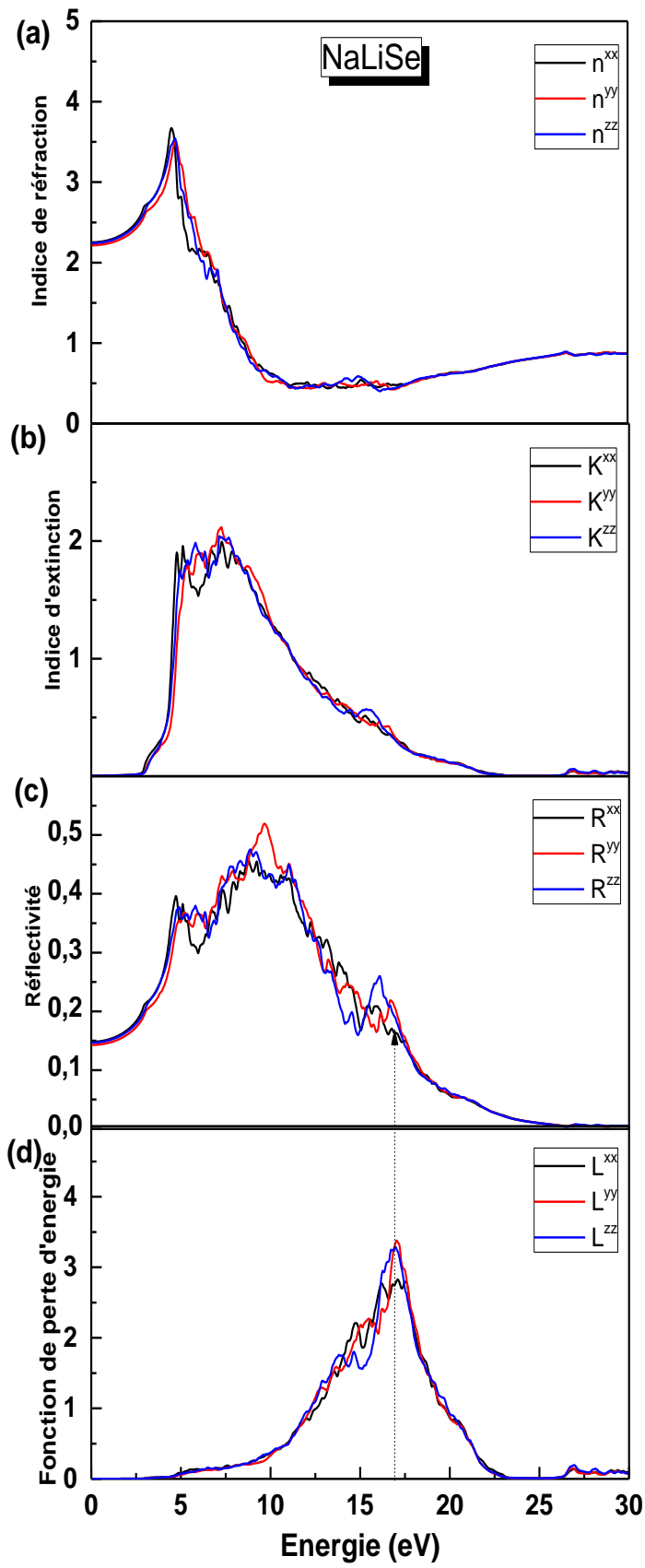


Figure IV.8 Indice de réfraction (a), indice d'extinction (b), réflectivité (c) et fonction de perte d'énergie (d) pour les composés NaLiSe et NaLiTe

IV.7 Conclusion

En résumé, des calculs FP-LAPW de premiers principes ont été effectués sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des chalcogénures inter-alcalins orthorhombiques NaLiSe et NaLiTe. Les constantes structurales et les positions atomiques obtenues sont en accord raisonnable avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles. De plus, le module de compressibilité augmente avec la substitution de l'atome chalcogène de Se à Te, ce qui est parfaitement corrélé avec le rayon ionique des atomes correspondants. D'après les propriétés élastiques, les grandeurs élastiques indiquent que les deux composés peuvent être classés comme des matériaux mous. Les résultats montrent que le NaLiSe se comporte de manière ductile, tandis que le NaLiTe se comporte comme un composé fragile. Le coefficient de Poisson indique un caractère ionique dominant pour les deux composés. Selon les résultats de la température de Debye et des vitesses du son, la conductivité thermique la plus élevée et la température de fusion la plus élevée appartiennent au composé NaLiTe. Notre analyse révèle un comportement semi-conducteur avec une large bande interdite directe des deux composés. La contribution majeure au DOS provient des états Se-4p et Te-5p. Notons également que la distribution des charges confirme les propriétés élastiques liées à la liaison ionique des deux composés NaLiSe et NaLiTe. Les aspects *originaux* de la présente étude concernent le premier calcul des propriétés optiques du NaLiSe et du NaLiTe. D'après le pic d'absorption dans la région UV (4,08 eV), le NaLiSe peut être considéré comme un matériau approprié pour des applications spécifiques dans les dispositifs optoélectroniques UV. La faible réflectivité (<20%) et l'absence d'absorption dans le domaine IR (0-1 eV) permettent au NaLiSe et au NaLiTe de transmettre le rayonnement solaire dans ce domaine. Nous espérons que nos résultats seront testés à l'avenir, à la fois expérimentalement et théoriquement, afin de confirmer leur fiabilité.

Références

- [1] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Phys. Rev. B* 64, 195134 (2001)
- [2] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147, 71 (2002)
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k. An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal 314 properties, Vienna University of Technology, Austria, 2001.
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964)
- [5] Z. Wu, R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73, 235116 (2006)
- [6] R.D. Hitzbleck, P. Vogt, H. Sabrowsky, *Z. Naturforsch B* 44, 1602–1604 (1989)
- [7] H. Sabrowsky, W. Bronger, C. Bomba, *J. Less-Common Metals* 156, 43–47 (1989)
- [8] Birch F, *phys Rev*,71 (1947) 809.
- [9] J.W. Bennett, K.F. Garrity, K.M. Rabe, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013) 017603.
- [10] See Supplemental Material at (<http://prl.aps.org/supplemental/PRL/v110/i1/e017603>).
- [11] M. Hachemaoui, R. Khenata, A. Bouhemadou, S. Bin-Omran, A.H. Reshak, F. Semari, D. Rached, *Solid State Commun.* 150, 1869–1873 (2010)
- [12] BornMand Huang K 1988 *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (New York: Oxford University Press)
- [13] 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
- [14] R. Hill, *The elastic behaviour of a crystalline aggregate*, *Proc. Phys. Soc.: Sect. A* 65 (1952) 349.
- [15] T. Seddik, F. Semari, R. Khenata, A. Bouhemadou, B. Amrani, *Physica B* 405 (2010) 394
- [16] S.F. Pugh, *Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals*, *Philos. Mag.* 45 (1954) 823.
- [17] J.J. Lewandowski, W.H. Wang, A.L. Greer, *Intrinsic plasticity or brittleness of metallic glasses*, *Philos. Mag. Lett.* 85 (2005) 77.

- [18] P. Wachter, M. Filzmoser, J. Rebizant, *Physica B* 293 (2001) 199.
- [19] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 24 (1963) 909.
- [20] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [21] 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. Alloy. Comp.* 652 (2015) 106–115
- [22] 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.
- [23] W.C. Hinds, Optical properties, *Aerosol Technol. Prop. Behav. Meas. Airborne Part* (1982) 315–346.
- [24] D.R. Penn, *Phys. Rev.* 128, 2093–2097 (1962) 337
- [25] M.S. Islam, A.K.M.A. Islam, *Phys. B:Condens. Matter.* 406, 275–279 (2011)
- [26] J. Sun, X.-F. Zhou, Y.-X. Fan, J. Chen, H.-T. Wang, X. Guo, J. He, Y. Tian, *Phys. Rev. B.* 73, 45108 (2006)
- [27] F.A. Rohrman, The theory of the properties of metals and alloys (mott, N. F.; jones,H.), *J. Chem. Educ.* 14:99 (1937)

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques, et optiques de deux chalcogénures à structure orthorhombique, NaLiSe et NaLiTe, en utilisant un calcul ab-initio à l'aide de la méthode des ondes planes linéarisées et augmentées (FP-LAPW) implémentée par le code Wien2k et dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité à l'aide de l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit:

Les constantes structurelles et les positions atomiques obtenues sont en accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles. En outre, le module de compressibilité augmente avec la substitution de l'atome chalcogène de Se à Te, ce qui est parfaitement corrélé avec le rayon ionique des atomes correspondants.

D'après les propriétés élastiques, les modules élastiques indiquent que les deux composés peuvent être classés comme des matériaux mous. Les résultats montrent que le composé NaLiSe se comporte de manière ductile, tandis que NaLiTe se comporte comme un composé fragile. Le coefficient de Poisson indique que les deux composés possèdent un caractère ionique prédominant. Selon les résultats de la température de Debye et des vitesses du son, c'est le composé NaLiTe qui a la conductivité et la température de fusion thermique les plus élevées.

L'étude des propriétés électroniques : densités d'états et densités de charge, nous a révélé un comportement semi-conducteur avec une large bande interdite directe des deux composés. La contribution majeure au DOS provient des états Se-4p et Te-5p. Notons également que la distribution des charges confirme les propriétés élastiques liées à la liaison ionique des deux composés NaLiSe et NaLiTe.

Pour les propriétés optiques notre étude est la première investigation sur les composés NaLiSe et NaLiTe. D'après le pic d'absorption net dans la région UV (4,08 eV), le NaLiSe peut être considéré comme un matériau approprié pour des applications spécifiques dans les dispositifs optoélectroniques UV. La réflectivité plus faible (< 20%) et l'absence d'absorption dans le domaine IR (0-1 eV) permettent au NaLiSe et au NaLiTe de transmettre les lumières solaires dans ce domaine. Nous espérons que nos résultats seront testés à l'avenir, à la fois expérimentalement et théoriquement, afin de confirmer leur fiabilité.

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.