

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté Mathématique et de l'Informatique et des Science de la Matière
Département Sciences de la Matière

THÈSE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT EN SCIENCE

Filière : Physique

Présentée par

BOUALLEG Mohamed

Intitulée

Etude ab initio des composés à base des métaux alcalins

Soutenu le : 26/10/2022

Devant le Jury composé de :

Mr BELKHIR	Hafid	Pr	Université d'Annaba	Président
Mr BENNECER	Badis	Pr	Université de Guelma	Rapporteur
Mr MERADJI	HOCINE	Pr	Université d'Annaba	Examineur
Mr ZANAT	Kamel	Pr	Université de Guelma	Examineur
Mr KALARASSE	Fateh	MCA	Université de Guelma	Invité

Année Universitaire : 2021/2022

A mes très chers parents

Remerciements

*A l'occasion de la présentation de mon thèse, au sein du laboratoire LPG, je tiens surtout à exprimer mes sincères remerciements à mon encadreur **Badis Bennecer**, le directeur du laboratoire «LPG» et professeur à l'université de Guelma.*

*Je tiens à exprimer également ma reconnaissance à Mer **H. BelKhir**, professeur à l'université de Annaba, **H. Meradji**, professeur à l'Université de Annaba et **K.Zanat**, professeur à l'université à l'Université de Guelma, **F. Kalarasse**, maître de conférence à l'Université de Guelma, d'avoir voulu s'intéresser à ce travail et participer au jury.*

*Je remercie vivement **F. Kalarasse** pour les nombreux conseils et aides pendant tout ce temps ainsi que pour leurs grandes disponibilités*

*Je tiens aussi à remercier tous les membres du laboratoire « LPG » et tous les membres du groupe de doctorat 2012 et plus particulièrement mes collègues **R. Benchikh**, **W.Richi** , **S.Karfaf** , **S. fnides***

Résumé

La transition de phase, les propriétés élastiques, vibrationnelles et thermiques de KCuSe et KCuTe sont étudiées en effectuant des calculs ab-initio combinés avec le modèle quasi-harmonique de Debye. Nos résultats montrent que ces deux composés subissent deux transitions de phase de premier ordre. Les paramètres structuraux à l'équilibre calculés avec l'approximation modifiée du gradient généralisé (PBEsol) sont en accord étroit avec les valeurs expérimentales disponibles.

La stabilité mécanique est étudiée en utilisant les constantes élastiques calculées pour toutes les phases. La structure tétragonale de KCuSe n'est pas mécaniquement stable au-delà de 8.04 GPa. Pour KCuTe, $C_{44} - P$ est négatif en dessous de 7.76 GPa. Les paramètres mécaniques des matériaux polycristallins sont déterminés dans le cadre de l'approximation de Voigt- Reuss-Hill. D'après le coefficient de Poisson et la relation B/G, les deux composés sont fragiles dans la structure $P6_3/mmc$, alors qu'ils sont ductiles dans les autres phases. La variation des éléments statiques et électroniques du tenseur diélectrique avec la pression dans les différentes phases est étudiée. Ils montrent une forte anisotropie et une discontinuité à la pression de transition. Les spectres de phonons sont également calculés le long des lignes de haute symétrie pour les deux composés dans leurs différentes phases possibles. L'effet de la pression et de la température sur le coefficient de dilatation thermique, le module de compression, la capacité thermique et la température de Debye est analysé en détail.

Abstract

Phase transition, elastic, vibrational and thermal properties of KCuSe and KCuTe are investigated via performing ab-initio calculations combined with the quasi-harmonic Debye model. Our results show that these two compounds undergo two first order phase transitions. The calculated equilibrium structural parameters with the modified generalized gradient approximation (PBEsol) agree closely with available experimental values.

The mechanical stability is investigated using the calculated elastic constants for all phases. The tetragonal structure of KCuSe is not mechanically stable beyond 8.04 GPa. For KCuTe, $C_{44}-P$ is negative below 7.76 GPa. The mechanical parameters for polycrystalline materials are determined within the framework of the Voigt–Reuss–Hill approximation. From the Poisson’s ratio and the B/G relationship both compounds are brittle in the $P6_3/mmc$ structure, while they are ductile in the other phases. The variation of the static and electronic elements of the dielectric tensor with pressure in the different phases is investigated. They show strong anisotropy and discontinuity at the transition pressure. The phonon spectra are also computed along high symmetry lines for both compounds in their different possible phases. The effect of pressure and temperature on the thermal expansion coefficient, bulk modulus, heat capacity and the Debye temperature is analyzed in detail.

الملخص

تمت دراسة خصائص انتقال الطور و المرونة والاهتزازية والحرارية لـ KcuSe و KCuTe من خلال إجراء حسابات ab-initio مع نموذج Debye شبه التوافقي. تظهر النتائج التي توصلنا إليها أن هذين المركبين يخضعان لانتقالات طورية من الدرجة الأولى. الأبعاد الهيكلية للتوازن المحسوبة بتقريب التدرج المعمم المعدل (PBEsol) في اتفاق وثيق مع القيم التجريبية المتاحة.

تمت دراسة الاستقرار الميكانيكي باستخدام الثوابت المرنة المحسوبة في جميع المراحل . الهيكل الرباعي الزوايا لـ KCuSe غير مستقر ميكانيكيًا بعد 8.04 GPa . بالنسبة لـ KCuTe ، يكون C₄₄-P سالبًا أقل من 7.76 Gpa . يتم تحديد المعلمات الميكانيكية للمواد متعددة الكريستالات في إطار تقريب Voigt-Reuss-Hill . وفقًا لنسبة Poisson وعلاقة B / G ، يكون المركبان هشة في المجالات التي تلي P₆₃/mmc ، بينما يكونان قابلين للمرونة في المراحل الأخرى. تمت دراسة تباين العناصر الساكنة والالكترونية للممدد العازل مع الضغط في المراحل المختلفة. يظهر تباينًا قويًا وانقطاعًا عند ضغط الانتقال. يتم حساب أطيف الفونون أيضًا على طول خطوط التناظر العالي للمركبين في أطوارهم المختلفة الممكنة. تم تحليل تأثير الضغط ودرجة الحرارة على معامل التمدد الحراري والمعامل الظاهري والسعة الحرارية ودرجة حرارة ديباي بالتفصيل.

Sommaire

Introduction générale :	1
Chapitre01 : Théorie de la densité fonctionnelle	4
1.1. Introduction	5
1.2. EquationdeSchrödinger	5
1.3. Expression de l'Hamiltonien	6
1.4. Approximation de Born-Openheimer	7
1.5. Approximation de Hartree	8
1.6. Approximation de Hartree-Fock	9
1.7. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	10
1.7.1. Principe de la théorie	11
1.7.1.1. La densité électronique_	11
1.7.1.2.Théorème de Hohenberg-kohn	11
1.7.1.3.Equation de Kohn et Sham	13
1.7.1.4. Traitement de l'échange et de corrélation_	16
1.7.1.4.1. Approximation de la densité locale LDA (Local DensityApproximation)	
1.7.1.4.2. Approximation du Gradient Généralisé GGA (Generalized Gradient	
Approximation).....	18
Chapitre02 : Méthode Pseudo potentiel et Ondes Planes	19
2.1. Les Pseudopotentiels	20
2.1.1. Introduction	20
2.1.2. Qu'est-ce qu'un pseudopotentiel	20
2.1.3. Les pseudopotntiel à norme conservée	22
2.1.4. Les Pseudopotentiels de Troullier et Martins	24

2.1.5. Procédure de génération d'un pseudopotentiel atomique24

2.1.6. Les pseudopotentiels de Vanderbilt (ultra soft)27

2.2. Le théorème de Bloch et les ondes planes27

2.2.1. les ondes planes27

2.2.2. Description du cristal28

2.2.3. Théorème de Bloch28

2.2.4. Développement sur une base d'ondes planes29

2.2.5. Résolution du problème par un calcul self-consistant.....30

2.2.6. Le formalisme PAW.....31

Chapitre03 : Résultats et discussions :

3.1. Configuration électronique des composés34

3.2. Structure cristallographique34

3.3. Détails de calcul.....35

3.4. Transition de phase et propriétés structurelles36

3.5. Propriétés élastiques41

3.5.1. Constantes élastiques monocristallines41

3.5.2. Modules élastiques polycristallins47

3.6. Dynamique du réseau50

3.6.1. Tenseur diélectrique50

3.6.2. Dispersion des phonons50

3.7. Propriétés thermiques58

4- Conclusion générale59

Table des figures

Figure 1.1 : Diagramme de l'algorithme de la théorie de la densité fonctionnelle.....	16
Figure 2.1 : Tracé d'un pseudopotentiel et d'une pseudofonction par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte.....	23
Figure 2.2 : Méthode de génération d'un pseudopotentiel Troullier Martins.....	26
Figure 2.3 : Procédure de calcul de l'énergie totale dans un solide pour la méthode de Type pseudopotentiels-ondes planes.....	31
Figure 3.1 : Structure cristalline de KCuSe et KCuTe de type zintl.....	35
Figure 3.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les phases P4/nmm, Pnma, Pna ₂₁ , AgMgAs, P6 ₃ /mmc et P6 ₃ mc du composé KCuSe.....	37
Figure 3.3 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les phases P4/nmm, Pnma, Pna ₂₁ , AgMgAs, P6 ₃ /mmc et P6 ₃ mc du composé KCuTe.....	38
Figure 3.4 : La variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour toutes les phases de KCuSe.	39
Figure 3.5 : La variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour toutes les phases de KCuTe.	40
Figure 3.6 : La variation du volume avec la pression pour KCuSe dans ses structures possibles.	40
Figure 3.7 : La variation de volume avec la pression pour KCuTe dans ses structures possibles.....	41
Figure 3.8 : La variation des constantes élastiques avec la pression de KCuSe dans ses structures	45
Figure 3.9 : La variation des constantes élastiques avec la pression de KCuTe dans ses structures possibles.....	45
Figure 3.10 : La variation des critères de stabilité avec la pression pour KCuSe dans ses structures possibles.....	46
Figure 3.11 : La variation des critères de stabilité avec la pression pour KCuTe dans ses structures possibles.....	47

Figure 3.12 : La variation modules élastiques avec la pression pour KCuSe dans les différentes structures possibles	49
Figure 3.13 : La variation modules élastiques avec la pression pour KCuTe dans les différentes structures possibles	49
Figure 3.14 : La variation des éléments du tenseur diélectriques, électronique et statiques, avec la pression pour KCuSe dans ses différentes structures.....	51
Figure 3.15 : La variation des éléments du tenseur diélectriques-électronique et statiques- avec la pression pour KCuTe dans ses différentes structures.....	51
Figure 3.16 : Structure de bande calculée pour KCuSe dans la phase hexagonale ($P6_3/mmc$) et tétragonale($P4/nmm$), Le niveau de Fermi est fixé à zéro.....	52
Figure 3.17 : Structure de bande calculée pour KCuSe dans la phase orthorhombique ($Pna2_1$) à $P = 19.23$ GPa, Le niveau de Fermi est fixé à zéro.....	52
Figure 3.18 : Structure de bande calculée pour KCuSe dans la phase orthorhombique ($Pna2_1$) à $P = 23.71$ et 30.10 GPa, Le niveau de Fermi est fixé à zéro.....	53
Figure 3.19 : Structure de bande calculée pour KCuTe dans la phase $Pna2_1$ à $19,72$ GPa. Le niveau de Fermi est fixé à zéro.....	53
Figure 3.20 : Spectres de phonons calculés pour KCuSe dans leur structure hexagonale stable $P6_3/mmc$	54
Figure 3.21 : Spectres de phonons calculés pour KCuTe dans leur structure hexagonale stable $P6_3/mmc$	55
Figure 3.22 : Spectres de phonons calculés pour KCuSe dans leur structure tétragonale $P4/nmm$ à $P = 7,61$ GPa.....	55
Figure 3.23 : Spectres de phonons calculés pour KCuSe dans leur structure tétragonale $P4/nmm$ à $P = 0$ GPa	56
Figure 3.24 : Spectres de phonons calculés pour KCuSe dans leur structure orthorhombique $Pna2_1$ à $P = 19.23$ GPa	56
Figure 3.25: Spectres de phonons calculés pour KCuTe dans leur structure orthorhombique $Pnma$ à $P = 19,72$ GPa.....	57
Figure 3.26 : Spectres de phonons calculés pour KCuTe dans leur structure orthorhombique $Pna2_1$ à $P = 19,72$ GPa.....	57

Figure 3.27 : Variation de la dilatation thermique avec la température pour différentes pressions pour KCuX (X = Se et Te) dans leurs différentes structures.....60-61

Figure 3.28 : Variation du module de compressibilité avec la température à différentes pressions pour KCuX (X = Se et Te) dans leurs différentes structures.....61-62

Figure 3.29 : Variation des chaleurs spécifiques C_v avec la température à différentes pressions pour KCu Se (X = Se et Te) dans leurs différentes structures.....63-64

Figure 3.30 : Variation de température de Debye avec la température à différentes pressions pour KCuX (X = Se et Te) dans leurs différentes structures66-67

Liste des tableaux

Tableau 3.1 : Configuration électronique des éléments K, Cu, Se, et Te.....	34
Tableau 3.2 : Paramètres structuraux pour la structure de type Ni ₂ In (<i>P6₃/mmc</i>), la structure tétragonale (<i>P4/nmm</i>) et orthorhombique (<i>Pna2₁</i>) de KCuSe et la structure de type Ni ₂ In, la structure Pnma et Pna ₂₁ de KCuTe.....	38
Tableau 3.3 : Positions atomiques pour la structure de type tétragonale (<i>P4/nmm</i>) et orthorhombique (<i>Pna2₁</i>) de KCuSe et les structures Pnma et <i>Pna2₁</i> pour KCuTe.....	39
Tableau 3.4 : Constantes élastiques calculées (C_{ij}) pour KCuSe et KCuTe dans les différentes phases.....	46
Tableau 3.5 : le Module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E, le module de Poisson ν et le rapport B/G pour KCuSe et KCuTe dans leurs différentes phases.....	48
Tableau 3.6 : Éléments tenseurs diélectriques électroniques et statiques, ϵ_{∞} et ϵ_0 , respectivement, pour KCuSe et KCuTe dans leurs différentes phases	50
Tableau 3.7 Les valeurs calculées de α , C_V et θ_D à P = 0 GPa et T = 300 K pour KCuSe, KCuTe dans la structure <i>P 6₃/mmc</i> et NaZnSb dans la structure Cu ₂ Sb	66

***Introduction
Générale***

Le fait des progrès de l'étude expérimentale en solide, il est possible d'analyser les propriétés structurales des cristaux dans des conditions de haute pression et haute température, mais ce domaine reste limité par le dispositif expérimental. Parallèlement à ces développements expérimentaux, des théories ont été développées permettant une bonne description des phases solides et de leurs structures électroniques. Les avantages de ces méthodes sont leur prévisibilité (il est possible d'accéder à des régions thermodynamiques inaccessibles à l'expérience) et la possibilité de prétraiter n'importe quel matériau. Parmi les méthodes développées à cet effet est la méthode *ab initio* qui permet de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir de premiers principes. Il suffit de connaître la composition des matériaux pour pouvoir la simuler à partir de la précision des équations de la mécanique quantique. Ces méthodes *ab initio*, basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [1], devraient devenir un outil standard pour comprendre les propriétés des molécules et des matériaux à l'échelle atomique, complétant ainsi les simulations numériques des connaissances empiriques et leur caractère prédictif, permettant la prédiction de nouveaux matériaux.

L'objectif de cette thèse est de mieux comprendre les propriétés structurales, vibrationnelles, élastiques thermodynamiques et les transitions de phase des composés ternaires de cuivre KCuX ($X = \text{Se}$ et Te). L'étude *ab-initio* permet de prédire et de calculer avec une grande précision des propriétés importantes surtout en fonction de la pression, elle donne plusieurs informations sur les solides, à savoir la stabilité, la conductivité électrique, etc...

Les composés de Zintl [2] KCuX ($X = \text{Se}$ et Te) ont été synthétisés et structurellement caractérisés par Savelsberg et Schfer [3]. Ils ont découvert que ces composés se cristallisaient dans la structure polaire hexagonale de type Ni_2In avec le groupe spatial $\text{P6}_3/\text{mmc}$ (N. 194). Les matériaux possédant une structure zintl phase suscitent un grand intérêt en raison de leurs propriétés électriques, thermique et magnétiques ce qui les rendent utiles dans différentes applications technologiques, Il n'y avait pas de travaux signalés jusqu'à récemment où Parveen et Vaitheeswaran [4] ont publié leurs résultats sur les propriétés structurales, électroniques et optiques de ces phases ternaires de Zintl en utilisant méthode des ondes planes augmentées et linéarisées. Ils ont utilisé la méthode du pseudopotentiel implémentée dans le code *Pwscf* [5]. Ils ont découvert que ces composés sont des semi-conducteurs à petit gap qui pourraient être d'un grand intérêt pour les dispositifs infrarouges et thermo photovoltaïques [6].

Le terme phase de Zintl a été utilisé pour la première fois par F. Laves [7,2]. Le concept Zintl fournit une idée simple concernant les liaisons ioniques et covalentes au sein des phases intermétalliques, permettant une description simple de la liaison qui donne un aperçu de la structure et propriétés des phases intermétalliques [8,9].

Malgré ces résultats rapportés sur les ces matériaux, il y a encore un manque considérables d'informations sur les propriétés physiques de ces composés, aucune étude sur les transitions de phase, la dynamique du réseau et les propriétés thermiques n'a été reportée. Les études sur les transitions de phase sous l'effet de pression peuvent être une source d'information qui aide à comprendre les changements des propriétés physiques et structurelles des matériaux qui peuvent conduire à une meilleure extraction des paramètres clés pour leurs applications dans des conditions différentes. Cela nous a motivé à étudier dans cette contribution la transition de phase induite par la pression, propriétés élastiques et la dynamique du réseau en utilisant une méthode de pseudo-potentiel, nous essayerons de donner les résultats obtenus et les discuter en détail.

Pour effectuer cette étude nous avons utilisé la méthode des pseudo potentiels basée sur le formalisme des ondes planes augmentées (PAW) [10,11] des ondes planes, comme incorporés dans le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [12,13], ainsi que l'approximation quasi harmonique de Debye.

Cette thèse est organisée comme suit :

- ✓ Dans le premier chapitre, nous donnerons une description de la théorie de la fonctionnelle de la densité utilisée dans les calculs ab-initio.
- ✓ le deuxième chapitre est réservé pour la description de la méthode du pseudo potentiel utilisée par le logiciel de calcul.
- ✓ Le troisième chapitre résume les résultats obtenus de notre étude, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux.

Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale.

Chapitre : 01

➤ *Théorie de*

la densité

Fonctionnelle.

1.1. Introduction :

La matière est formée d'atomes liés par des liaisons chimiques [14,15]. Les atomes sont composés d'un noyau lourd chargé positivement et d'électrons presque sans masse. Ainsi, la physique de la matière condensée s'intéresse à la compréhension et à l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques en interaction. En mécanique quantique, les propriétés de tels systèmes peuvent être, en principe, obtenus en résolvant l'équation de Schrödinger. Malheureusement, le système à plusieurs corps en interaction forte, formé d'électrons et de noyaux, rend la solution de cette équation impossible et de nombreuses approches ont été proposées pour résoudre ce problème. Les principales et les plus utilisées sont l'approximation de Hartree Fock (HF) [16], qui est habituellement utilisée en chimie quantique, et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisée dans les calculs des solides [17,18]. Dans ce chapitre, nous discutons brièvement des concepts fondamentaux de la DFT

1.2. Equation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné.

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourdes (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [19].

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1-1)$$

Avec \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien, E est l'énergie totale du système et Ψ est sa fonction d'onde, qui dépend des coordonnées des noyaux et des électrons et contient toute l'information du système

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_\alpha})$$

$r_i, i = 1 \dots N_e$ représentent les coordonnées des électrons, N_e est le nombre d'électrons, et $R_i, i = 1 \dots N_\alpha$ sont les coordonnées des noyaux, N_α est le nombre d'atomes dans le système.

Compte tenu de l'apparente simplicité de sa formulation, elle cache en fait de nombreux problèmes insolubles qui ont conduit aux méthodes d'approximation et de résolution originales. Nous en séparons quelques-unes dans les paragraphes suivants, en particulier celle que nous avons utilisée, la théorie de la fonctionnelle de la densité.

1.3. Expression de l'Hamiltonien :

Pour un système donné, l'Hamiltonien total est un opérateur qui peut s'écrire :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \quad (1-2)$$

où \hat{T} et \hat{V} sont les opérateurs associés respectivement à l'énergie cinétique et l'énergie potentielle. Pour un système constitué d'électrons et noyaux on a :

$$\hat{T} = \hat{T}_e + \hat{T}_N \quad (1-3)$$

$$\hat{V} = \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN}, \quad (1-4)$$

où

$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{T}_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right)$ est l'énergie cinétique totale des électrons et m_i est la masse de l'électron.

$\hat{T}_N = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \hat{T}_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left(\frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right)$ est l'énergie cinétique totale des noyaux et M_α la masse du noyau

$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons.

$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}$ est l'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux et eZ_α et eZ_β sont les charges des noyaux α et β respectivement.

$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|}$ est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons et les noyaux.

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne})\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (1-5)$$

Toutes les propriétés observables du système électrons-noyaux sont contenues dans cette équation de Schrödinger pour un système de $(N_e + N_\alpha)$ corps en interaction (un cm^3 d'un solide cristallin contient 10^{22} atomes). Il est donc nécessaire de mettre en œuvre des procédures simplificatrices associées à quelques astuces mathématiques afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée.

1.4. Approximation de Born-Openheimer :

L'approximation de Born-Openheimer [20] est la base de beaucoup de calculs en physique de la matière [21,22]. Cette approximation revient à séparer les mouvements des électrons de ceux des noyaux. Elle est justifiée par la masse relativement élevée des noyaux par rapport à celle de l'électron (la masse du proton est environ 2000 fois plus grande que celle de l'électron). Dans le cadre de cette approximation, on étudie le mouvement des électrons dans le champ moyen des noyaux supposée fixes.

On écrit la fonction d'onde sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique :

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi_N(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1-6)$$

Où \vec{R} et \vec{r} désigne respectivement les coordonnées $(\vec{R}_\alpha, \vec{R}_\beta \dots \dots \dots \vec{R}_{N\alpha})$ des noyaux et $(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \dots \dots \vec{r}_{Ne})$ ceux des électrons. La fonction électronique $\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$ dépend explicitement des coordonnées \vec{r} et paramétriquement des coordonnées \vec{R} .

L'équation de Schrödinger s'écrit alors

$$(\widehat{T}_e + \widehat{T}_N + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{NN} + \widehat{V}_{Ne})(\Psi_N \Psi_e) = E(\Psi_N \Psi_e) \quad (1-7)$$

L'approximation de Born-Openheimer (dite adiabatique) est valable lorsque la fonction d'onde électronique Ψ_e s'adapte instantanément aux changements de positions des noyaux. On a alors:

$$\widehat{H}(\Psi_N \Psi_e) = (\widehat{T}_N + \widehat{V}_{NN})\Psi_N \Psi_e + (\widehat{T}_e + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{Ne})\Psi_e \Psi_N = E\Psi_N \Psi_e \quad (1-8)$$

Cette approximation est résolue en deux étapes. Tout d'abord, on résout l'équation électronique en supposant les noyaux fixes:

$$(\widehat{T}_e + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{Ne})\Psi_e = E_e(\vec{R}_\alpha)\Psi_e, \quad (1-9)$$

Où E_e représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ crée par des noyaux fixes:

$$(\widehat{T}_N + \widehat{V}_{NN})\Psi_N = (E - E_e(\vec{R}_\alpha))\Psi_N \quad (1-10)$$

L'approximation de Born-Openheimer découple ainsi le mouvement des électrons et des noyaux. Dans cette approximation les transitions électroniques du mouvement des noyaux sont négligées. Il reste donc à résoudre l'Hamiltonien électronique dans l'équation (1-9), où les (\vec{R}_α) sont les paramètres

fixés pendant les calculs. C'est encore un problème à N_e électrons insoluble directement par résolution de l'équation de Schrödinger dès qu'on dépasse un certain nombre d'électrons. On a ainsi recours à des approximations supplémentaires.

1.5. Approximation de Hartree :

La résolution de l'équation (1-9) est impossible du fait qu'un grand nombre de particules est mis en jeu. Le traitement de cette équation consiste à réduire le problème de N_e corps à celui d'une seule particule, ce qui permet de considérer la fonction d'onde du système électronique Ψ_e comme le produit des fonctions d'onde à une particule $\varphi_i(\vec{r}_i)$:

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \tag{1-11}$$

Il faut noter que cette forme de la fonction d'onde électronique serait exacte pour un système électrons indépendants.

L'équation (1-9) est alors transformée en un système d'équations mono-électroniques :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{ee}(\vec{r})\right) \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) = \varepsilon_i(\vec{R}) \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) \tag{1-12}$$

Cette équation est appelée équation de Hartree, où $V_{\text{ext}}(\vec{r}, \vec{R})$ représente le potentiel du aux interactions électrons-noyaux et $V_{ee}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r'$ est le potentiel de Hartree associé à l'interaction Coulombienne avec les autres électrons.

La densité d'électrons $\rho_i(\vec{r})$ dans l'expression du potentiel de Hartree est donnée par :

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r})|^2, \tag{1-13}$$

Où la somme est faite sur les N_e états mono électroniques occupés.

La fonction d'onde (1-11) n'est pas antisymétrique par rapport à la permutation des électrons, donc elle ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli.

1.6. Approximation de Hartree-Fock :

Le défaut principal de l'équation de Hartree est qu'elle ne tient pas compte du principe de Pauli. Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant dit déterminant de Slater.

$$\Psi_e(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) \Psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) \dots & \Psi_1(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \Psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) \dots & \Psi_2(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots \\ \Psi_{N_e}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) \dots & \Psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix}, \quad (1-14)$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$ est le facteur de normalisation et $\vec{\sigma}$ représente le spin et $\Psi_i(\vec{r}_i, \vec{\sigma})$ est la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons.

La fonction Ψ_e donnée par la relation (1-14) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}, \mathbf{R}) + \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \int \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \right) \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \frac{\varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (1-15)$$

Alors que la méthode de Hartree ne tient pas compte de l'impossibilité pour deux électrons de même spin d'être dans le même état quantique, la méthode de Hartree-Fock permet de combler cette lacune en introduisant ces effets quantiques désignés sous le terme d'échange (dernier terme de l'équation (1-15)). Chaque électron a alors tendance à s'entourer d'un trou et cette répulsion diminue l'énergie du système. La différence entre l'énergie de l'état fondamental du système déterminée à partir (1-12) et celle déterminée à partir de (1-15) est l'énergie d'échange.

Rappelons que les interactions électrons-électrons sont décrites, dans ce modèle comme les interactions de chaque électron avec un champ moyen du aux autres électrons, elle les tient à une distance l'un de l'autre. La différence entre l'énergie de l'état fondamental vraie et celle déterminée à partir de (1-15) est l'énergie de corrélation.

Un traitement de Slater [23] permet de combler le manque de corrélation en introduisant une expression du potentiel d'échange qui s'écrit sous la forme suivante :

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (1-16)$$

Où α est un paramètre sans dimension et $\rho(\vec{r})$ est la densité de charge.

Dans ses calculs, Slater pose $\alpha = 1$, ce qui correspond à un gaz homogène sans interaction. La méthode de Slater soulève deux points essentiels: la simplicité de ce potentiel par rapport à l'approximation de Hartree-Fock et il donne une forme simple du terme d'échange-corrélation. Toutefois, le choix de ce potentiel pratiquement intuitif conduit à des résultats pas toujours satisfaisants.

L'approximation de Hartree-Fock-Slater devient rapidement très coûteuse numériquement lorsque le nombre des électrons augmente. Les différents termes intervenant dans la résolution de l'équation de Schrödinger électronique (énergie cinétique d'un système d'électrons n'interagissant pas, potentiel de Hartree, échange et corrélations) ont été introduit par la méthode de Hartree-Fock-Slater. Ils seront repris dans la théorie de la densité fonctionnelle (Density Functional Theory (DFT)), numériquement moins coûteuse que nous exposerons ci-dessous.

1.7. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Dans toutes les méthodes ab-initio décrivant un système à N_e électrons, on cherche une solution approximative de la fonction d'onde exacte qui contient toutes les informations accessibles du système. Toutefois ces calculs sont très coûteux en temps et en mémoire, notamment lorsqu'on souhaite étudier des systèmes relativement grands. Par conséquent, Il est légitime d'essayer de développer des théories moins coûteuses même avec le risque de perdre une partie de l'information. La théorie de la densité fonctionnelle a pour objet de décrire un système considérant la densité $\rho(\vec{r})$ comme une variable de base.

Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent Thomas [22] et Fermi [24]. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant que la densité électronique homogène. Ce modèle amélioré par Dirac [25] avec un terme d'échange ne permet pas de rendre compte la stabilité des molécules vis-à-vis leurs dissociations. Un peu plus tard, Slater [23] proposa un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme amélioré avec un potentiel local.

Cette méthode appelée méthode de Hartree -Fock-Slater, que nous avons mentionné dans la section (1- 5). La DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [26] qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité.

Dans cette partie, nous présentons brièvement les principes de la DFT et son application en physique moléculaire. Puis, nous discuterons différentes fonctionnelles couramment utilisée et leurs propriétés. Nous évoquerons succinctement les succès et les limites de la DFT.

1.7.1. Principe de la théorie :

1.7.1.1. La densité électronique :

Lors des précédents paragraphes, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables. En effet, un électron ne peut être localisée en tant que particule individuelle [19], par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent.

La fonction positive de densité électronique qui ne dépend que des trois coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité disparaît à l'infini et est égale à N_e (le nombre total d'électrons) lorsqu'elle est intégrée dans tout l'espace. Ainsi, $\rho(\vec{r})$ représente, par définition, la probabilité de trouver un électron dans l'unité de volume $d\tau$ définie par \vec{r} . Ainsi la densité électronique, contrairement à la fonction d'onde, est à la fois observable et mesurable expérimentalement (par diffraction des rayons X).

Enfin, nous pouvons noter que $\rho(\vec{r})$ semble contenir suffisamment d'informations pour décrire le système Ψ alors qu'il contient beaucoup plus d'informations, dont certaines ne sont pas nécessaires pour décrire la liaison chimique.

Tous ces arguments semblent indiquer que la densité électronique est suffisante pour déterminer pleinement les propriétés d'un système atomique et pour cette raison plusieurs tentatives ont été proposées pour créer un formalisme quantique basé sur cette quantité. Mais ce sont Hohenberg et Kohn qui ont développé un formalisme précis énoncé sous la forme de deux théorèmes.

1.7.1.2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale.

❖ Premier postulat du théorème de Hohenberg-Kohn :

Les deux théorèmes de la théorie de Hohenberg et Kohn [26] consistent à donner une justification théorique à l'idée que l'énergie de l'état fondamentale du système d'électrons. Soumis à un potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(\vec{r})$, est une fonctionnelle qui dépend uniquement de la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

Puisque $\rho(\vec{r})$ fixe le nombre d'électrons, Il s'ensuit que la densité électronique $\rho(\vec{r})$ détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système. Ainsi

pour un système défini par un nombre d'électrons N_e , des positions \vec{R}_α et des charges nucléaires Z_α , par ajout de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, nous pouvons construire l'Hamiltonien correspondant et de ce fait accéder à la fonction d'onde Ψ_{fond} et à l'énergie fondamentale propre de ce système :

$$\rho(\vec{r}) \Rightarrow \{N_e, R_\alpha, Z_\alpha\} \Rightarrow H \Rightarrow \Psi_{\text{fond}} \Rightarrow E_{\text{fond}} \text{ et autre propriétés.}$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$,

$E = E[\rho(\vec{r})]$ que nous pouvons écrire en séparant distinctement les parties qui sont dépendantes du système (N_e, V_{ext}) de celles qui ne le sont pas.

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{\text{ext}}(\rho(\vec{r}))d\vec{r}$$

$$E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{Ne}[\rho(\vec{r})] \quad (1-17)$$

$$F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})]$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn, F_{HK} . Cette nouvelle fonctionnelle contient l'énergie cinétique électronique $T_e[\rho]$ et l'énergie potentielle $V_{ee}[\rho]$ due à l'interaction entre électrons.

L'expression explicite de ces deux fonctionnelles n'est pas connue, par contre nous pouvons extraire V_{ee} de la partie classique, l'énergie de Hartree

$$V_{ee}^{\text{cla}} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'$$

❖ Deuxième postulat du théorème de Hohenberg-Kohn :

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comment pouvons-nous être sûre qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ? Hohenberg et Kohn ont répondu à cette question à travers un second postulat [26] que nous pouvons énoncer de la façon suivante: L'énergie $E[\rho_{\text{test}}]$, associée à toute densité d'essai, satisfaisant les contraintes nécessaires $\rho_{\text{test}}(\vec{r}) \geq 0$ avec $\int \rho_{\text{test}}(\vec{r})d\vec{r} = N_e$ et associée à un potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(\vec{r})$, est supérieure ou égal à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental $E[\rho_{\text{fond}}]$.

Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité, $E[\rho]$ et non d'une fonction d'onde, $E[\Psi]$ [21,18].

A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \Psi_{\text{test}} | H | \Psi_{\text{test}} \rangle = E[\rho_{\text{test}}] \geq E_{\text{fond}} = \langle \Psi_{\text{fond}} | H | \Psi_{\text{fond}} \rangle \quad (1-18)$$

En, résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E[\rho]$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental (le minimum de la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ correspond à la densité $\rho_0(\vec{r})$ à l'équilibre).

Ce deuxième postulat assure l'unicité d'une densité électronique pour n'importe quel système à l'état fondamental. L'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental.

Le théorème de Hohenberg-Kohn représente une très grande simplification conceptuelle du problème de mécanique quantique pour trouver les propriétés physiques de l'état fondamental d'un système d'électron interagissant. En effet, il remplace la traditionnelle description basée sur des fonctions d'ondes (qui dépendent de $3N_e$ variables), par une description plus maniable en termes de densité électronique, densité qui dépend uniquement des trois coordonnées spatiales. Ce théorème présente un grand inconvénient pour son application directe en pratique car la forme de cette fonctionnelle, $F_{\text{HK}}[\rho]$, est inconnue. Ce problème peut être contourné par des approximations, dont la plus répandue et sans aucun doute celle de Kohn et Sham

1.7.1.3. Equation de Kohn et Sham :

Kohn et Sham ont envisagé le problème sous un autre angle. De la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), il sont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme d'énergie cinétique. Pour le faire, ils ont introduit la notion du système fictif d'électrons sans interaction de même densité $\rho(\vec{r})$ que le système d'électrons en interaction.

En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte de l'énergie cinétique d'un système de N_e électrons non interagissant comme une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$. Cette correspondance entre système d'électrons en interaction et sans interaction, a en réalité de nombreuses conséquences :

- Passage d'une description basée sur la fonction d'onde à N_e électrons (Ψ) à N_e fonctions d'ondes à un électron (ϕ_i)
- Détermination de la densité électronique à travers la sommation de $|\phi_i|^2$ sur tous les états occupés et non pas de $|\phi_i|^2$ qui dépend de toutes les variables de l'espace.
- L'énergie cinétique (T_e) et l'énergie potentielle V_{ee} des N_e électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommer classique et non-classique. L'énergie cinétique classique T_e^{ind} provient du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique V_{ee}^{cla} n'est autre que l'énergie de Hartree. Le reste des énergie cinétiques et potentielles non classiques a été regroupé dans une quantité appelée énergie d'échange–corrélacion, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, qui est aussi une fonctionnelle de la densité électronique [27,28]. Une manière de définir cette nouvelle fonctionnelle est de dire qu'elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte.

$$E_{xc} = (T_e - T_e^{ind}) + (V_{ee} - V_{ee}^{cla}) = T_e^{dép} + V_{ee}^{dép} \quad (1-19)$$

Ce terme d'échange–corrélacion qui se trouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle (F_{HK}) veut dire que la fonctionnelle est indépendante de $V_{ext}(\vec{r})$ pour tous les systèmes de Hohenberg et Kohn (F_{HK}). Nous passons donc d'une expression pour laquelle nous ne connaissons pas la forme mathématique des deux fonctionnelles $T_e[\rho]$ et $V_{ee}[\rho]$ à une expression où les fonctionnelles $T_e^{ind}[\rho]$ et $V_{ee}^{cla}[\rho]$ sont connues et où le terme E_{xc} représente ce qui n'est pas connu, c'est à dire l'énergie d'échange et corrélacion. Ce terme correspond précisément à ce qui nécessitera des approximations.

A travers cette approche, Kohn et Sham ont donc transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit, E_{xc} . De ce fait, l'erreur commise sera faite sur de petites contributions à l'énergie totale du système.

- L'énergie totale du système passe alors de contributions indépendantes (F_{HK}) et dépendantes du potentiel ($V_{ext}(\vec{r})$), à la somme de l'énergie cinétique des particules indépendantes (T_e^{ind}) avec un terme dépendant du potentiel effectif.

- Ce potentiel effectif (V_{eff}) contient le potentiel externe ($V_{ext}(\vec{r})$), la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction est le Potentiel d'échange – corrélacion définit comme suit :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (1-20)$$

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N_e électrons sans interaction implique la résolution de N_e équations de Schrödinger (mono-électronique)

Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations indépendantes, les équations de Kohn et Sham

1- La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow V_{\text{eff}}[\rho(\vec{r})] = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] \quad (1-21)$$

2- La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N_e équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les (φ_i) :

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) \rightarrow \left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (1-22)$$

3- La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N_e fonctions d'onde mono-électronique :

$$\varphi_i(\vec{r}_1) \rightarrow \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \quad (1-23)$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière auto cohérente.

La résolution de ces équations se fait de façon itérative : depuis une densité électronique de départ, on calcule $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ avec l'équation (1-21) qui nous permet de résoudre l'équation différentielle (1-22) pour φ_i , finalement cette solution conduit à une nouvelle densité par l'équation (1-23) qui nous permet de calculer un nouveau potentiel $V_{\text{eff}}(\vec{r})$, etc...

L'opération est ainsi répétée jusqu'à l'obtention de la convergence.

La détermination de l'état fondamental se fait par le biais d'algorithmes numérique classique de minimisation.

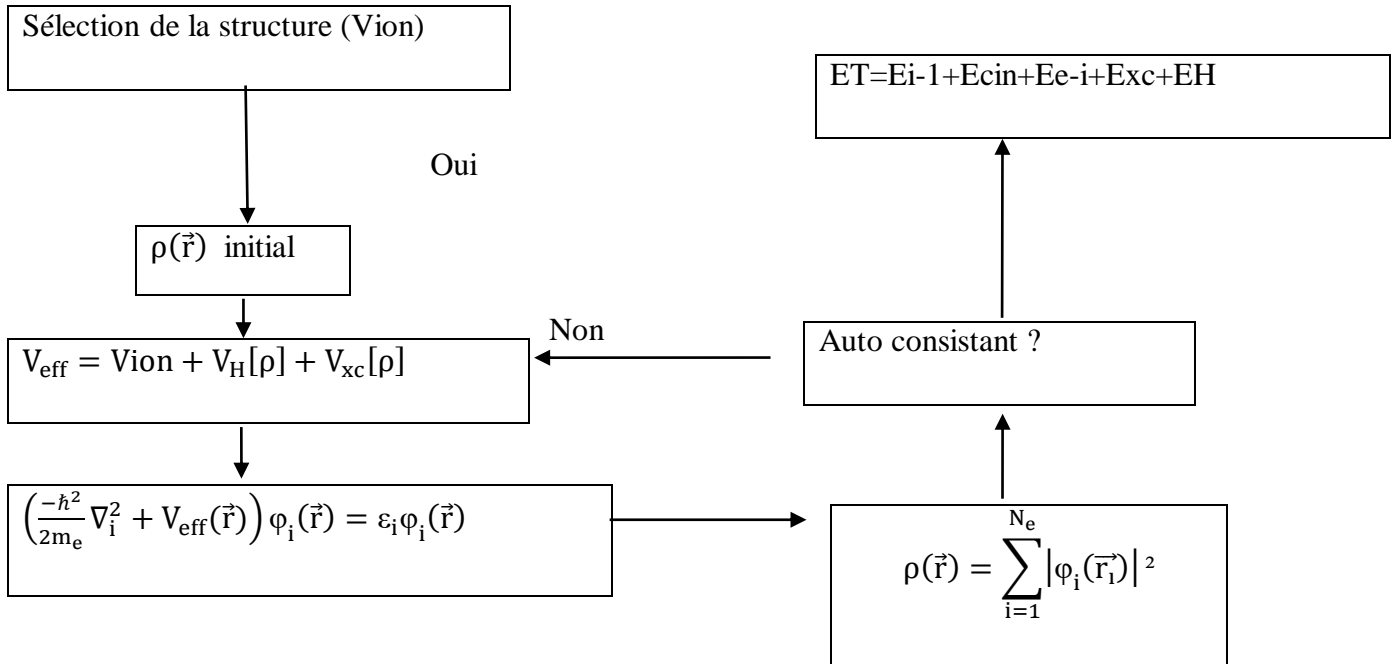


Figure 1.1 : Diagramme de l’algorithme de la théorie de la densité fonctionnelle

La résolution des équations de Kohn et Sham constitue la base des calculs DFT, ce pendant la forme exacte de l’énergie d’échange et de corrélation du système réel $E_{xc}[\rho]$ est inconnue. Ce pendant, quelques approximations ont été proposées.

1.7.1.4. Traitement de l’échange et de corrélation :

La théorie de la densité fonctionnelle appliquée dans le cadre de l’approche de Kohn et Sham de meure exacte dan souformalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ et finalement a une énergie d’échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$. Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d’échange-corrélation sont été en visagées [29].

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : L’échange, la corrélation dynamique et les corrélations non dynamiques.

- Les effets d’échange résultent de l’antisymétrie de la fonction d’onde totale vis-à-vis de l’échange des coordonnées électroniques, il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l’électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree – Fock à cause de l’antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d’onde.

- L'effet de corrélation désigne les corrélations entre le mouvement électronique résultant de la répulsion inter-électronique coulombienne en $\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$. Il correspond essentiellement aux effets de corrélations pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est du la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

- Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'ondes électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la corrélation de « self-interaction » qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons. La fonctionnelle d'échange-corrélation doit tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel.

Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximation.

1.7.1.4.1. Approximation de la densité locale LDA (Local Density

Approximation) :

L'approximation de la densité locale LDA est l'approximation la plus importante et certainement la plus utilisée pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Elle considère que le gaz de densité électronique non uniforme peut être découpé en portions de gaz de densité uniforme et que donc, localement, l'énergie d'échange-corrélation $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ d'un électron à une position \vec{r} dans un gaz d'électrons inhomogène est la même que celle dans un gaz homogène de densité électronique identique à celle du point \vec{r} .

Cette approximation qui consiste à supposer que la densité fluctue assez lentement ; proposée originellement par Kohn et Sham dans leur article en 1965 [30] est de la forme :

$$E_{\text{ex}}^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{\text{ex}}^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3 r \quad (1-24)$$

Où $\varepsilon_{\text{ex}}^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons homogène (c.-à-d. un gaz uniforme d'électrons interagissant) de densité $\rho(\vec{r})$.

Trouver la fonction $\varepsilon_{\text{ex}}^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})]$ n'est pas trivial. Ce travail fait l'objet de nombreuses études qui déterminent les valeurs de cette fonctionnelle. La première évaluation précise a été faite en 1980 par Ceperley et Alder [30].

D'autres travaux tels de Perdew-Zunger [31] et Ortiz-Ballone [32] les résultats obtenus en utilisant l'une ou l'autre fonctionnelle sont sensiblement équivalentes.

L'approximation de la densité locale LDA ignore complètement les corrections d'échange – corrélation à effectuer lorsque la densité électronique n'est plus localement homogène [33]. Cependant, la LDA est notamment efficace et son application aux atomes molécules se justifie par le succès de ses applications numériques.

1.7.1.4.2. Approximation du Gradient Généralisé GGA (Generalized Gradient

Approximation):

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange–corrélation des termes dépendant du gradient de la densité électronique. La GGA [34] dénote plusieurs façons d'exprimer la combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle introduit une fonction générale des termes locaux et des termes dépendant du gradient :

$$E_{ex}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int (\rho(\vec{r}), \nabla(\rho(\vec{r}))) d^3 r \quad (1-25)$$

Il existe de nombreuses expressions pour décrire la fonctionnelle GGA suivant le choix de $f(\rho(\vec{r}), \nabla(\rho(\vec{r})))$ comme les formes de Becke [35], de Perdew et Wang [36] et la plus populaire Perdew, Burke et Enzerhoft (PBE) [29]. La fonctionnelle GGA donne une énergie d'échange – corrélation plus faible que la LDA qui se traduit par un meilleur accord avec les valeurs expérimentales et tend généralement à une surestimation du paramètre de maille et du gap par rapport à la LDA. Cependant, cette amélioration n'est pas systématique et il faut comparer les résultats obtenus avec différentes approximations et avec les valeurs expérimentales lorsqu'elles sont disponibles.

Chapitre : 02

➤ *Méthode Pseudo-
potentiel et Ondes
Planes.*

2.1. Les Pseudopotentiels :

2.1.1. Introduction :

A l'aide des concepts développés au premier chapitre, il est déjà possible de définir un schéma de principe afin de déterminer l'état fondamental électronique d'un système quelconque dans la formulation de Kohn et Sham. Le problème qui se pose est les calculs deviennent de plus en plus coûteux en temps au fur et à mesure que la taille des atomes augmente, à cause d'une part, de l'augmentation du nombre d'électrons, et d'autre part, du caractère localisé de certaines orbitales, comme par exemple les orbitales d .

Dans ce cadre, certains éléments du tableau périodiques vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autre, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyen de calculs extrêmement puissants.

Or, dans la majorité des cas, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques, les électrons de cœur ne sont quasiment pas affectés par les changements d'environnement et demeurent inchangés par rapport à la situation de l'atome isolé.

Nous allons donner un aperçu sur l'approximation des pseudopotentiels qui est basée sur le fait que les propriétés physiques sont déterminées par leurs électrons de valence.

2.1.2. Qu'est –ce qu'un pseudopotentiel ?

On cherche à étudier le système {noyau + électrons} et donc à calculer :

$$E_{ext}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{\Omega} \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})dr, \quad (2-1)$$

où $V_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel coulombien crée par les noyaux nus et Ω et le volume de la cellule.

On peut faire la distinction entre deux types d'électrons : Les électrons du cœur (ceux des couches les plus proche du noyau, et qui ne sont pas affecté par les potentiels créés par les noyaux environnants) et les électrons de valence. Les orbitales de cœur sont les plus basses en énergie, elles sont localisées près du noyau, sont très peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques, En outre, elle sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes car elle possèdent généralement de forte oscillations autour de noyau. En revanche, les orbitales de valences sont peu localisées et

s'étendent donc loin du noyau, ce sont-elles qui déterminent au premier les propriétés physico-chimiques.

L'idée introduite par Fermi est alors la simplification des calculs de la structure électronique par élimination des états de cœur, ce qui influe sur le temps de calcul. C'est l'approximation des cœurs gelés.

L'effet des électrons de cœur sera remplacé par un pseudopotentiel effectif. Le système que l'on traite à présent des cœurs gelés n'est plus le système $\{\text{noyau} + \text{électrons}\}$, mais $\{(\text{noyau} + \text{électrons de cœur}) + \text{électrons de valence}\}$, c-à-d cette approximation consiste à regrouper les électrons de cœur avec leur noyau en un ion de cœur dont les états électroniques resteront inchangés, quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé.

On cherche donc à remplacer un potentiel électrons-noyaux par un potentiel plus faible, d'une part, qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons de cœur, et d'autre part, qui conduit, pour une configuration électronique de référence de l'atome isolé, aux valeurs propres exactes et à des fonctions propres aussi régulières que possible en accord avec les fonctions d'onde atomiques au-delà d'un certain rayon choisi appelé rayon de coupure r_c .

Ces fonctions propres, appelées pseudo fonctions d'ondes, possèdent les mêmes propriétés de diffusion (les mêmes dérivées logarithmiques) que les fonctions d'ondes réelles.

Ce pseudo potentiel possède deux choses importantes: sa douceur et sa transférabilité. Le terme douceur caractérise la possibilité de calculer l'énergie du système avec une petite valeur d'énergie de coupure E_{cut} . Plus ce paramètre est petit plus le pseudopotentiel et la capacité à prédire ou reproduire correctement un grand nombre de propriétés du matériau considéré, c'est à dire, qu'il soit utilisable dans le plus grand nombre possible de systèmes (dans des environnements thermodynamique différents)

Il existe quatre grands types de pseudopotentiel, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients :

- Les pseudopotentiels : à norme conservée introduits par Hamann et al. [37]
- Les pseudopotentiels : Ultra-doux introduit par Vanderbilt [38]
- Les pseudopotentiels : dual-space gaussian introduit par Geodecker et al [39-40]

_ Le pseudopotentiel projeté PAW, acronyme de l'anglais 'Projector augmented-wave [41], qui ne conservent pas la norme.

2.1.3. Les pseudopotentiel à norme conservée :

On se place d'emblée dans un formalisme sans spin. Chaque état propre de l'équation de Schrödinger atomique est défini par trois nombres quantiques (n, l, m) . La fonction d'onde s'écrit :

$$\phi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\vartheta, \varphi), \quad (2-2)$$

Où $R_{n,l}$ est la partie radiale et les $Y_{l,m}$ sont les harmonique sphériques.

Or étant donné la symétrie sphérique de l'atome. On peut considérer une équation du type Schrödinger radiale où n'intervient que la partie radiale de la fonction d'ondes $R_{n,l}$.

La famille des pseudopotentiels à norme conservée respecte les conditions suivantes :

- 1- Egalité des pseudovalues propres (PS : pseudopotentiel) et réelles (AE : tous les électrons) pour une configuration donnée :

$$\varepsilon_{n,l}^{AE} = \varepsilon_{n,l}^{PS} \quad (2-3)$$

- 2- Les fonctions d'ondes réelles et pseudo sont égales au-delà du rayon de coupure choisi r_c c'est-à-dire, pour $r > r_c$ on a :

$$R_{n,l}^{AE}(r) = R_{n,l}^{PS}(r) \quad (2-4)$$

- 3- Les intégrales des densités de charge réelles et pseudo s'accordent pour chaque état de valence (conservation de la norme) :

$$\int_0^{r_c} |R_{n,l}^{AE}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_{n,l}^{PS}(r)|^2 r^2 dr \quad (2-5)$$

De cette condition découle le fait que les dérivées logarithmiques des fonctions d'ondes réelles et pseudo et leurs premières dérivées par rapport à l'énergie s'accordent pour $r > r_c$. **La figure 2.1** illustre Tracé d'un pseudopotentiel et d'une pseudofonction par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte [42].

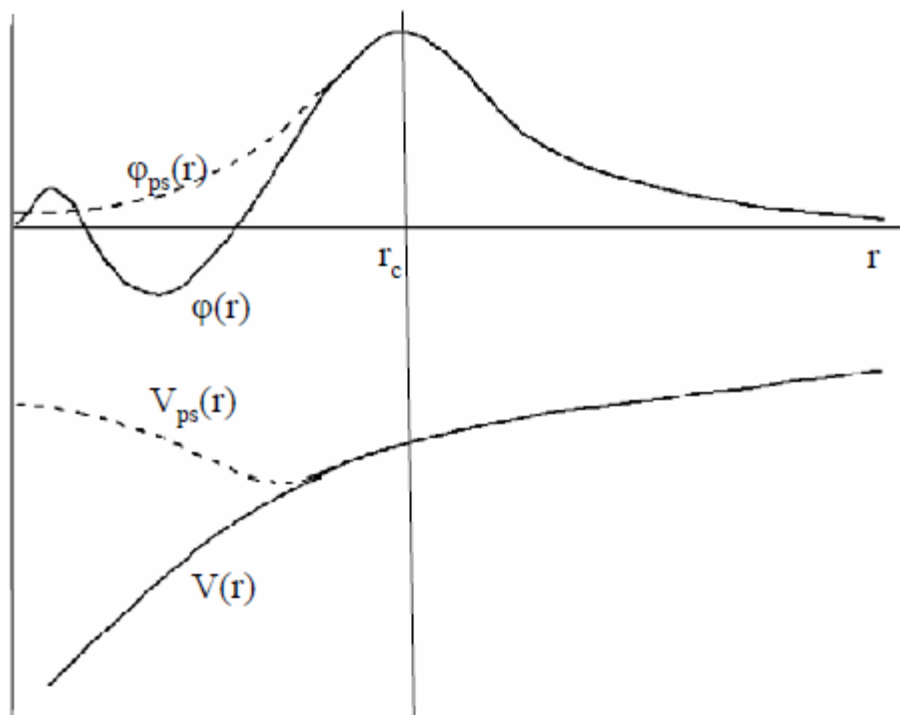


Figure 2.1 : Tracé d'un pseudopotentiel et d'une pseudofonction par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte.

Une fois la pseudofonction d'onde obtenue, le pseudopotentiel écranté par les électrons de valences $V_{scr,l}^{ps}$ se détermine par inversion de l'équation de Schrödinger radiale :

$$V_{scr,l}^{ps} = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2R_l^{ps}(r)} [rR_l^{ps}(r)] \quad (2-6)$$

On rappelle que le pseudopotentiel est sans singularité sauf à l'origine, ce qui permet d'inverser l'équation de Schrödinger radiale. On obtient alors le pseudopotentiel ionique en enlevant au pseudopotentiel écranté l'écrantage des électrons de valence. Cela est fait en soustrayant le potentiel de Hartree $V_H^{ps}(\vec{r})$ et d'échange-corrélation $V_{sc}^{ps}(\vec{r})$ calculé à partir des pseudofonctions d'ondes. On obtient un pseudopotentiel ionique :

$$V_{ion,l}^{ps}(\vec{r}) = V_{scr,l}^{ps}(\vec{r}) - V_H^{ps}(\vec{r}) - V_{sc}^{ps}(\vec{r}) \quad (2-7)$$

Chaque composante de moment angulaire de la fonction d'onde verra un potentiel différent dans la région de cœur, On écrit généralement le pseudopotentiel ionique sous forme d'une partie locale

(dépendant de seulement) et en une autre partie non- locale qui prend en compte la dépendances en l , on écrit la forme semi locale du

pseudopotentiel comme suit :

$$V_{ion,l}^{ps}(\vec{r}) = V_{ion,local}^{ps}(\vec{r}) + \sum_i V_{nonlocal}(\vec{r})\hat{P}_l \quad (2-8)$$

où $V_{ion,local}^{ps}(\vec{r})$ est le pseudopotentiel local, ou $V_{nonlocal}(\vec{r}) = V_{ion,l}^{ps}(\vec{r}) - V_{ion,local}^{ps}(\vec{r})$ est le pseudopotentiel non local pour la composante de moment angulaire l , \hat{P}_l est la projection de la 2^{ème} composante de $l(\hat{P}_l = |Y_{l,m}\rangle\langle Y_{l,m}|)$. Ce pseudopotentiel ionique est le pseudopotentiel qui doit remplacer $V_{ext}(\vec{r})$ dans les équations de Kohn et Sham.

Il existe différentes formes paramétrées des pseudopotentiels à normes conservées. Nous avons utilisé les pseudopotentiels de Troullier –Martins [42].

2.1.4. Les Pseudopotentiels de Troullier et Martins :

Troullier et Martins ont proposé une paramétrisation pour des pseudopotentiels à normes conservées. Tout d’abord, Ils prolongent la pseudofonction d’onde à l’intérieur du rayon de coupure avec une fonction analytique qui se comporte comme r^l pour les petits r et ne possède pas de nœuds :

$$P_l^{ps}(\vec{r}) = \begin{cases} R_l^{AE}(\vec{r}) & \text{si } r \geq r_c \\ r^l \exp(P(r)) & \text{si } r \leq r_c \end{cases} \quad (2-9)$$

où $P(r) = c_0 + c_2r^2 + c_4r^4 + c_6r^6 + c_8r^8 + c_{10}r^{10} + c_{12}r^{12}$

Les coefficients C_n du polynôme $P(r)$ sont déterminés à partir des conditions suivantes :

- La conservation de la norme.
- L’égalité des fonctions d’ondes de valence et des pseudofonctions d’ondes, ainsi que de leur quatre premières dérivée pour $r = r_c$
- L’annulation de la dérivée première des pseudofonctions d’ondes pour $r = 0$. Cette approche est destinée à obtenir des pseudopotentiels bien lisses.

2.1.5. Procédure de génération d’un pseudopotentiel atomique :

La méthode de génération d’un pseudopotentiel atomique est décrite sur la **figure 2.2**, à partir d’un élément choisi (numéro atomique, configuration électronique) et d’une forme donnée de la fonction d’échange et de corrélation, on effectue des calculs avec tous les électrons par une procédure self-

consistante. On obtient alors les valeurs propres (de tous les électrons AE) de chaque orbitale atomique et on peut choisir celle que l'on va considérer comme des orbitales des valences. Pour une forme paramétrée du pseudopotentiel ionique (dans notre cas la forme de Troullier Martins) et en gardant la même forme pour la fonctionnelle d'échange-corrélation que dans le calcul AE, on ajuste les paramètres du pseudopotentiel (principalement les rayons de coupure). A ce niveau, on vérifie que :

- Les pseudofonctions d'ondes des états de valences sont bien égales aux fonctions d'ondes AE des états de valences au – delà du rayon de coupure choisi.
- Les pseudo valeurs propres sont égales aux valeurs propres AE des états de valences.

Ces deux conditions vérifiées, on obtient un pseudopotentiel pour l'élément choisi. Il ne reste plus qu'à choisir une partie locale et à la tester.

La méthode du pseudopotentiel a permis de simplifier le problème considérablement :

- Premièrement, en remplaçant l'atome par un pseudo-atome, le nombre d'orbitales qui doit être calculé est réduit.
- La taille de la base est réduite (La pseudofonction est simple que celle faisant intervenir tous les électrons).
- En plus, Les effets relativistes qui sont importants pour les éléments lourds peuvent être incluses dans la construction du pseudopotentiel.

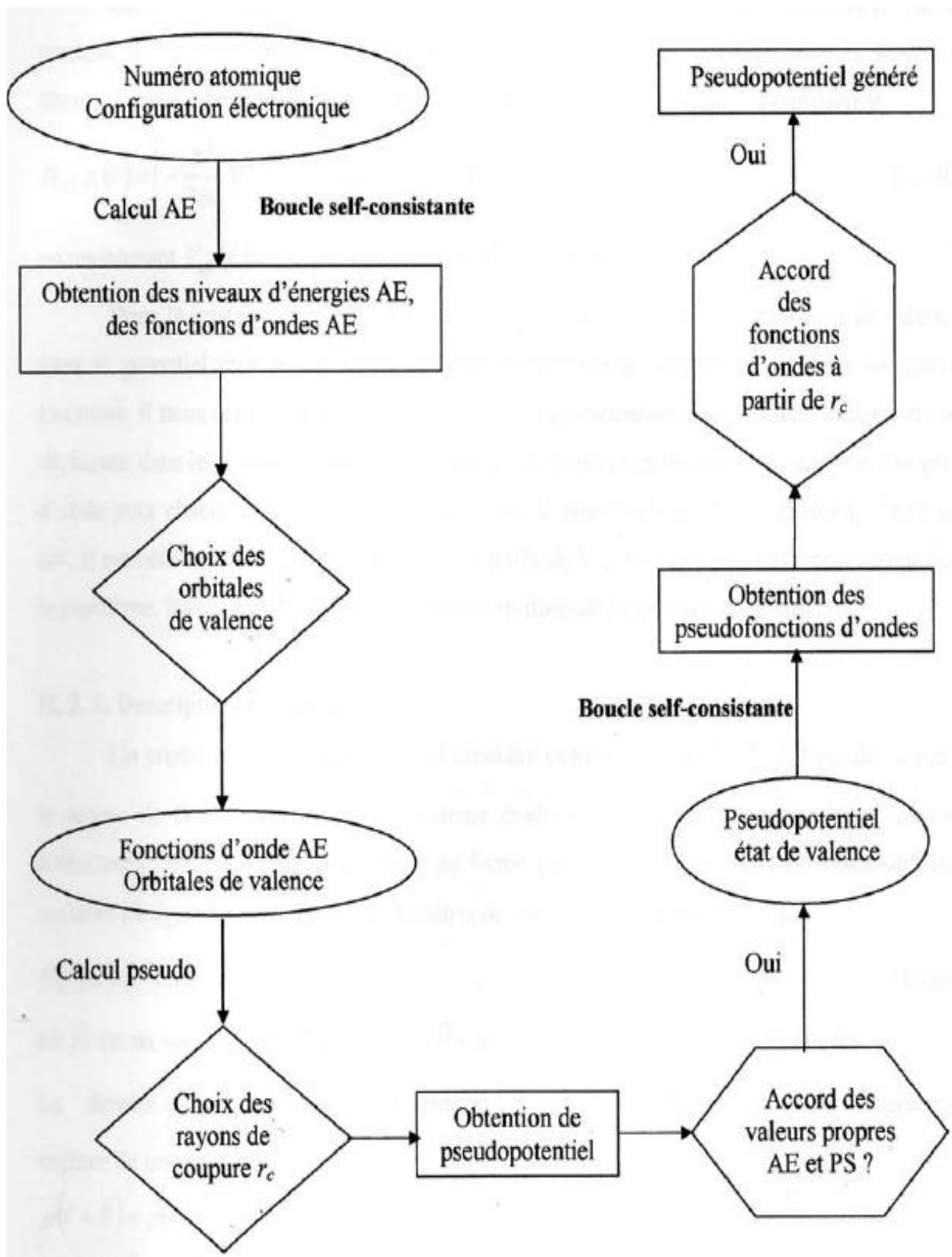


Figure 2.2 : Méthode de génération d'un pseudopotentiel Troullier Martins

2.1.6. Les pseudopotentiels de Vanderbilt (*ultra soft*) :

Vanderbilt, En 1990 [46] a construit une nouvelle classe des pseudopotentiels dans lesquelles les pseudofonctions d'ondes peuvent être arbitrairement lisse dans la région du cœur. C'est pourquoi ceux-ci sont qualifiés d'« ultra soft ». Ce changement a pour effet de réduire fortement l'énergie de coupure nécessaire pour décrire les orbitales localisées en autorisant l'utilisation d'un rayon de coupure plus grand que pour les pseudopotentiels à norme conservée. Néanmoins, ces fonctions d'ondes ne permettent pas de retrouver toute la charge du système, et il est nécessaire d'augmenter la densité électronique autour des atomes, afin de récupérer la partie manquante. Dans le schéma proposé par Vanderbilt, cette opération est assurée en remplaçant la condition d'orthonormalisation des fonctions d'onde par une condition généralisée.

L'utilisation des pseudopotentiels de Vanderbilt mène à une complexité notable de la description du système. Tout d'abord, deux fois plus de projecteurs sont nécessaires pour construire le pseudopotentiel.

2.2. Le théorème de Bloch et les ondes planes :

2.2.1. les ondes planes :

Dans les parties précédentes, nous avons introduit une description utilisable de façon pratique du système {noyau + électrons}. Nous sommes arrivés aux équations de Kohn et Sham du type Schrödinger à une particule et qui se résolvent de façon self-consistante :

$$H_{eff}\varphi_i(\vec{r}) \equiv \left[\frac{-\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}) \quad (2-10)$$

$$\text{Et } V_{eff}(\vec{r}) = V_{pseud}(\vec{r})[\rho(\vec{r})] + V_H(\vec{r})[\rho(\vec{r})] + V_{XC}(\vec{r})[\rho(\vec{r})]$$

Dans le cristal parfait, les équations de Kohn et Sham décrivent les électrons de valence dans le potentiel créé par le réseau périodique des pseudo noyaux et par tous autres électrons. Il nous reste donc une tâche énorme : la présentation d'une infinité d'électrons se déplaçant dans le potentiel d'une infinité de noyaux. On doit alors réussir à calculer une fonction d'onde pour chacun de ces électrons, ce qui rend de nouveau le problème insoluble. Dans ce cas, il est nécessaire et indispensable de tirer profit de la périodicité du cristal pour simplifier le problème. Pour atteindre ce but, nous nous servirons de la

symétrie du cristal.

2.2.2. Description du cristal :

Un cristal est définie par un motif cristallin et trois vecteurs $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ qui définissent le réseau de Bravais du cristal, le système étudié consistera en une collection d'ion et d'électrons contenus dans une cellule de forme parallélépipédique, dont les cotés sont les vecteurs $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$, le potentiel a la symétrie de translation du réseau, donc il est périodique.

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2-11)$$

et \vec{R} est un vecteur primitif du reseau : $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ et les n_i sont des entiers.

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ et le potentiel effectif Kohn et Sham $V_{eff}(\vec{r})$ ont \vec{R} comme vecteur de translation :

$$\rho(\vec{r} + \vec{R}) = \rho(\vec{r}) \quad (2-12)$$

$$V_{eff}(\vec{r} + \vec{R}) = V_{eff}(\vec{r})$$

Cette périodicité de potentiel effectif Kohn-Sham $V_{eff}(\vec{r})$ constitue la base sur laquelle peut être développé le théorème de Bloch.

2.2.3. Théorème de Bloch :

Le théorème de Bloch [43] utilise la périodicité du cristal pour réduire le nombre infini de fonctions d'ondes électroniques au nombre d'électrons dans la maille élémentaire du cristal.

La fonction d'onde est alors écrite comme le produit d'une onde plane $\exp(\vec{K} \cdot \vec{R})$ et une fonction $f_i(\vec{r})$ de même période que le cristal :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \exp[i(\vec{K} \cdot \vec{r})] f_i(\vec{r}) \quad (2-13)$$

Où $f_i(\vec{r} + \vec{R}) = f_i(\vec{r})$ est fonction périodique et peut être exprimée comme une somme discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'onde sont des vecteurs \vec{G} du réseau réciproque du cristal :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{G}} \exp[i \cdot \vec{G} \cdot \vec{r}] \quad (2-14)$$

D'où :

$$\varphi_i(\vec{K}, \vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{K}+\vec{G}} \exp[i(\vec{K} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \quad (2-15)$$

Où \vec{K} est appelé vecteur de Bloch et joue le rôle d'un nombre quantique de translation. Il caractérise la fonction d'onde à un électron φ_i et les valeurs propres correspondantes ε_i . Le vecteur \vec{K} est un vecteur du réseau réciproque qui est confiné dans la première zone de Brillouin, la plus petite unité du réseau réciproque permettant de reconstruire totalement le système par symétrie.

Le théorème de Bloch permet de simplifier le problème, c.-à-d., au lieu de devoir le résoudre sur l'espace entier (cristal de dimensions presque infinies), il peut être résolu dans une maille élémentaire du cristal infini (en fait il s'agit de la première zone de Brillouin), mais en un nombre infini de points \vec{K} .

2.2.4. Développement sur une base d'ondes planes :

L'idée pour représenter les fonctions d'ondes $\varphi_i(\vec{K}, \vec{r})$ dans l'équation (2-15) est un développement en ondes planes, ces dernières présentent les avantages d'un formalisme simple et de former une base complète.

Avec une telle décomposition, les équations de Kohn et Sham peuvent être théoriquement résolues. En pratique deux considérations font obstacle à la représentation des fonctions d'ondes $\varphi_i(\vec{K}, \vec{r})$. D'une part, il existe une infinité de vecteurs \vec{G} , combinaison linéaire des vecteurs du réseau réciproque, d'autre part, les vecteurs \vec{K} appartenant à la première zone de Brillouin sont également en nombre infini.

La taille de la base d'ondes planes pour la description des fonctions d'ondes électroniques est déterminée par un **cutoff** ou énergie de coupure qui représente l'énergie cinétique maximale (E_{cut}), elle limite le nombre d'onde employé.

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{K} + \vec{G})^2 \leq E_{cut} \quad (2-16)$$

La valeur de cette énergie dépend du système étudié et en particulier du choix du pseudopotentiel pour la description de l'interaction cœur-valence.

Si E_{cut} est trop faible, le nombre d'ondes planes dans le calcul n'est pas suffisant pour bien représenter les fonctions d'ondes et la densité de charge. Mais le temps de calcul augmente fortement avec la valeur de E_{cut} on doit donc déterminer un E_{cut} réaliste au niveau du temps de calcul pour lequel l'énergie totale converge avec la précision recherchée.

2.2.5. Résolution du problème par un calcul self-consistant :

L'équation de Kohn et Sham (2-10) est équivalente à une équation de Schrödinger à un électron, contenant un potentiel effectif qui peut être déterminé de façon Self-consistante. Pour cela, on choisit une densité de charge électronique de départ, à partir de laquelle on calcule le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange–corrélacion dans l'approximation choisie. Les matrices de L'Hamiltonien pour chaque point doivent être construites et diagonalisées pour obtenir les états propres de Kohn et sham. Ces états propres vont générer une densité de charge déférente de charge de départ. Un nouveau jeu de matrices de l'Hamiltonien doit être alors construit en utilisant les nouveaux potentiels électroniques.

Les états propres de ces nouveaux Hamiltonien sont alors obtenus et ce processus peut continuer jusqu'à la satisfaction de la convergence. La procédure de calcul de l'énergie totale est représentée sur la **figure (2-3)**

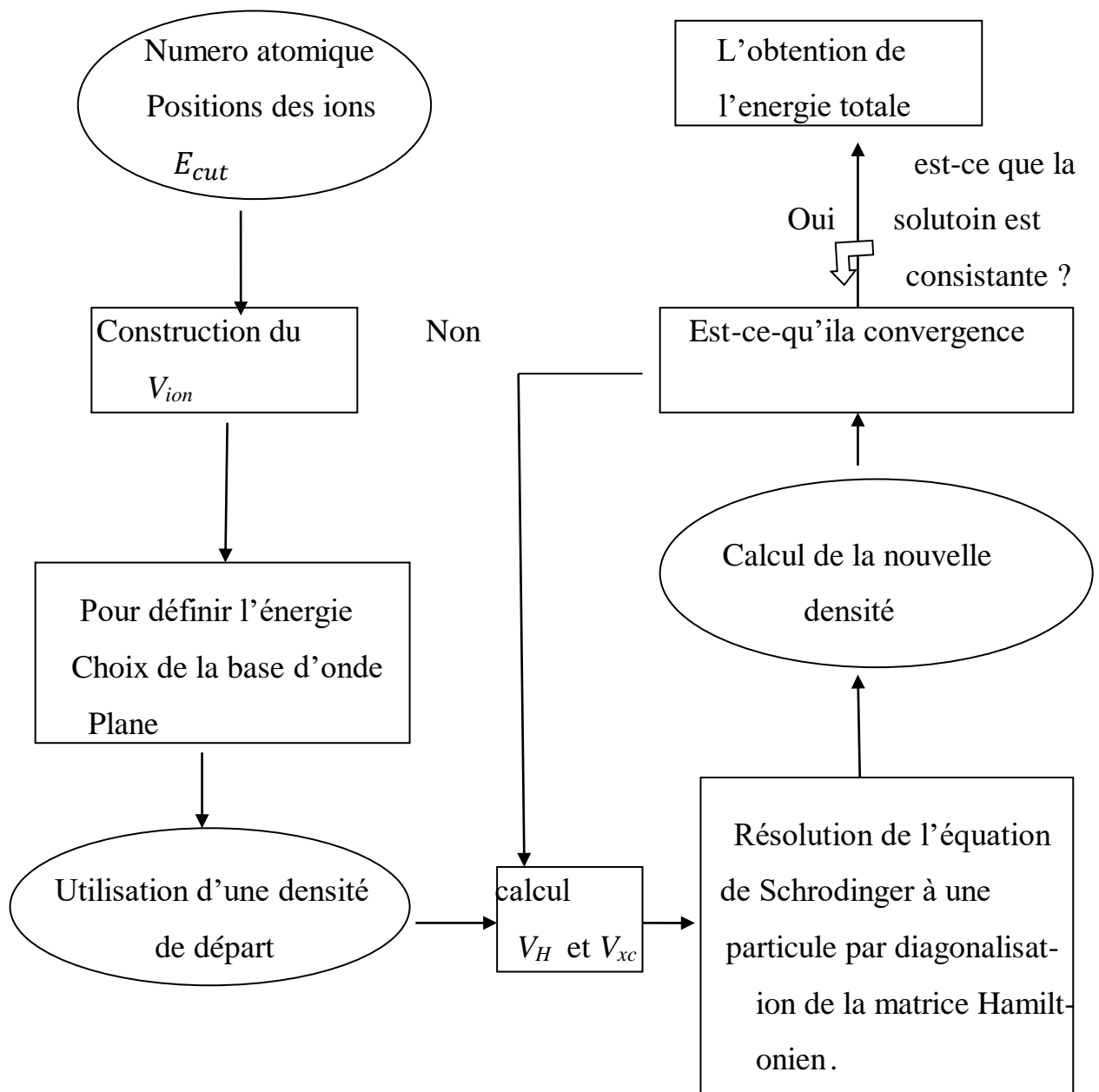


Figure 2.3 : Procédure de calcul de l'énergie totale dans un solide pour laméthode de Type pseudopotentiels-ondes planes.

2.2.6. Le formalisme PAW

L'idée de la méthode PAW [44,45] est née d'un intérêt à restreindre le grand nombre de fonctions de fondation pour décrire une fonction d'onde typique dans un solide. L'approche PAW consiste à utiliser deux types de fonctions de base : l'une qui utilise des fonctions d'onde atomiques partielles au sein des cœurs, et l'autre un ensemble de fonctions d'onde plane dans la région interstitielle. Il y a donc une séparation de l'espace en deux zones. La raison de cette séparation est le comportement de tension effectif vu par les électrons de valence :

Dans la région interstitielle, la densité électronique totale est faible. Par conséquent, quelques ondes planes suffisent pour décrire de manière satisfaisante les états de valence. Par contre, à l'intérieur des cœurs, il y a beaucoup d'électrons de petite taille. Les fonctions d'onde oscillent rapidement, ce qui entraîne de grandes différences d'amplitude pour la densité de charge électronique globale. Du fait de ces différences, la décomposition de Fourier du potentiel généré par cette distribution de charge présente des composantes vectorielles d'onde importantes, ce qui est préjudiciable au traitement des ondes planes. Par conséquent, nous sommes en mesure de décrire les fonctions d'onde des électrons de valence dans ces deux régions de l'espace d'une manière différente :

- Dans la région interstitielle, des ondes planes sont utilisées.
- A l'intérieur des cœurs, la décomposition se fait en ondes partielles Solutions d'équation Schrödinger pour l'atome isolé qui est évidemment mieux adapté au potentiel qui y règne. Divisez l'espace physique en deux types de zones.

Dans le code VASP, les données PAW normalisées sont utilisées pour améliorer la reproductibilité des calculs et ceci par une base pseudo-PAW d'une part dans l'approximation GGA d'un type PAW-GGA [45,46] appelé PAW.

Chapitre : 03



Résultats et

discussions

Les matériaux sont en général utilisés dans des différentes conditions de température et de pression. Donc il devient nécessaire d'étudier leurs comportements sous l'effet des perturbations externes; tel que, la pression, la température, le champ électrique,...etc. Dans ce travail on va considérer la pression comme perturbation externe, où on étudie l'effet de cette dernière sur toutes les propriétés de ces matériaux. Ces paramètres déterminent la réponse du cristal aux forces externes appliquées, ils nous fournissent des informations sur les caractéristiques des liaisons et sur la stabilité de la structure.

3.1. Configuration électronique des composés :

Les composés KCuSe et KCuTe sont des matériaux constitués de potassium (K) qui se trouve dans la colonne IA et le cuivre (Cu) dans la colonne IB et d'un chalcogène de la colonne VIA qui pourrait être le sélénium (Se) ou bien le tellure (Te)

Les éléments Se et Te appartiennent à la même famille, possédant 6 électrons dans la couche externe et ont tendance à en gagner 2 et à donner un ion négatif. Le potassium (K) possède dix-neuf (19) électrons dont 1 se trouve dans la couche externe et il a tendance à en perdre 1 et à donner un ion positif, sa configuration électronique est : $4s^1$. Le cuivre possède vingt-neuf (29) dont 1 se trouve dans la couche externe et il a tendance à en perdre 1 et à donner un ion positif, sa configuration électronique est $3d^{10}4s^1$. Les configurations électroniques de ces éléments dans le **tableau 3.1**

Élément chimique		Nombre atomique	Famille d'éléments	Configuration électronique
Potassium	K	19	Métal alcalin	[Ar] $4s^1$
Cuivre	Cu	29	Métal de transition	[Ar] $4s^1 3d^{10}$
Sélénium	Se	34	Non-métal	[Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^4$
Tellure	Te	52	Métalloïde	[Kr] $5s^2 4d^{10} 5p^4$
Argon	Ar	18	Gaz noble	[Ne] $3s^2 3p^6$
Krypton	Kr	36	Gaz noble	[Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^6$

Tableau 3.1 : Configuration électronique des éléments K, Cu, Se, et Te

3.2. Structure cristallographique :

Notre étude est consacrée aux semi-conducteurs KCuSe et KCuTe qui se cristallisent dans une structure hexagonale.

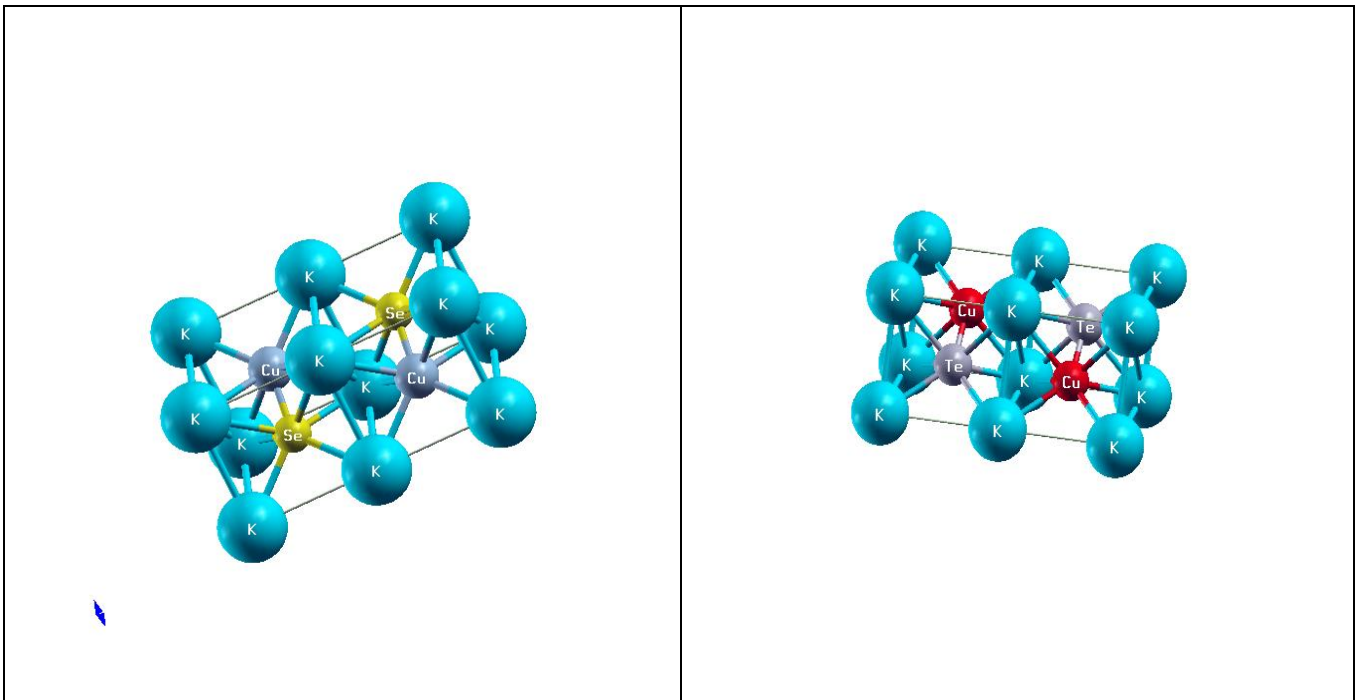


Figure 3.1 : Structure cristalline de KCuSe et KCuTe de type zintl.

3.3. Détails de calcul :

Dans ce travail, des calculs de premiers principes ont été effectués en utilisant le code Vienna ab initio simulation package (VASP) [47,48]. L'interaction ion-électron est décrite par l'onde augmentée projetée (PAW) [49,50]. L'approximation de gradient généralisée modifiée PBEsol [51] est utilisé pour décrire l'interaction échange-corrélation. Des tests de convergence précis sont effectués afin d'obtenir ces résultats. L'énergie de coupure de la base des ondes planes était de 400 eV. L'intégration dans la zone de Brillouin a été effectuée avec les maillages de points k suivants ; $12 \times 12 \times 6$ pour le Ni_2In ($P63/mmc$), la structure de type LiGaGe ($P6_3mc$) et la structure tétragonale de type Cu_2Sb ($P4/nmm$), $4 \times 6 \times 8$ pour la structure orthorhombique $\text{Pna}2_1$, $6 \times 8 \times 4$ pour la structure orthorhombique Pnma et $8 \times 8 \times 8$ pour les phases cubiques, selon la technique de Monkhorst et Pack [52]. Tous les degrés de liberté structurels y compris le volume et la forme des cellules unitaires ainsi que les positions atomiques ont été relaxé simultanément. Les géométries de l'état fondamental ont été déterminées par minimiser les contraintes et les forces Hellman-Feynman avec le gradient conjugué algorithme, jusqu'à ce que les forces sur tous les sites atomiques soient inférieures à 10^{-6} eV \AA^{-1} . Les constantes élastiques sont calculées à l'aide de relations de contrainte-déformation [53]. En utilisant les constantes élastiques monocristallines, les modules élastiques des polycristaux sont calculés par les approximations de Voigt,

Reuss et Hill [54,55]. Les spectres de phonons sont calculés en utilisant l'approche super-cellule tel qu'implémenté dans le package phonopy [56,57] en utilisant $3 \times 3 \times 2$, $2 \times 2 \times 2$, $2 \times 2 \times 2$ et $4 \times 4 \times 2$ cellule unitaire conventionnelle, avec 36, 32, 32 et 64 atomes pour la structure $P6_3/mmc$, $Pnma$, $Pna2_1$ et $P4/nmm$, respectivement. Les propriétés thermodynamiques et thermiques sont évaluées en utilisant la théorie de Debye telle qu'implémentée dans le code Gibbs2 [58]. la structure de bande calculée est traitée à l'aide de VASPKIT [59].

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales en utilisant l'approximation de densité locale (LDA) [60] et l'approximation de gradient généralisée (GGA) (PBE [61] et PBEsol [51]). PBEsol a donné des paramètres structuraux proches de ceux obtenus expérimentalement, donc c'est cette approximation que nous avons utilisé pour étudier les différentes propriétés.

3.4. Transition de phase et propriétés structurales :

Afin de déterminer la stabilité et d'étudier les transitions de phase structurales possibles, l'énergie totale en fonction du volume a été calculée pour huit structures possibles pour chacune de ces deux composés zintl $KCuX$ ($X = \text{Se}$ et Te). Ces structures candidates sont cubique α -, β - et γ - AgMgAs ($F43m$) (les positions atomiques de Cu et X sont les positions de Wyckoff $4a(0,0,0)$ et $4c(1/4,1/4,1/4)$, respectivement, l'atome K occupe le $4b(1/2,1/2,1/2)$ pour la structure α - AgMgAs et $4d(3/4,3/4,3/4)$ pour la structure β - AgMgAs et pour γ - AgMgAs les atomes K, Cu et X occupent le $4c(1/4,1/4,1/4)$, $4a(0,0,0)$ et $4b(1/2,1/2,1/2)$, respectivement), la structure hexagonal de type Ni_2In ($P6_3/mmc$) et celle de type LiGaGe ($P6_3mc$), la structure orthorhombique de type MgSrSi ($Pnma$) et celle polaire $Pna2_1$ et tétragonale de type Cu_2Sb ($P4/nmm$). La variation de l'énergie avec le volume de la cellule unitaire pour les deux composés dans les différentes structures considérées est montrée sur les **figures 3.2, 3.3**. La structure hexagonale non polaire, $P6_3/mmc$, qui est rapporté expérimentalement pour les deux composés [62], est reproduit avec succès par nos calculs GGA. Il convient de noter (voir **figures 3.2, 3.3**) que la structure non polaire $P6_3/mmc$ et la structure polaire E_{P6_3mc} , au voisinage du volume d'équilibre sont très proches en énergie, $\Delta E = E_{P6_3mc} - E_{P6_3/mmc}$, $\Delta E = 25 \cdot 10^{-7}$ Ha ($68 \cdot 10^{-6}$ eV) pour KCuSe et $45 \cdot 10^{-7}$ Ha ($1,31$ eV) pour KCuTe . Le calcul de la différence d'énergie entre les deux états polaire et non polaire à haute symétrie est un moyen d'évaluer la commutabilité en comparant avec les ferroélectriques connus [63]. Les différences d'énergie calculées sont de $68 \cdot 10^{-6}$ eV et $12 \cdot 10^{-6}$ eV pour KCuSe et KCuTe , respectivement, sont assez faibles par rapport à $0,2$ eV pour PbTiO_3 et $0,02$ eV pour BaTiO_3 [64]. Par conséquent, la commutabilité du non polaire au polaire est probable de se produire dans ces deux composés. Les paramètres structurels d'équilibre optimisés pour KCuX déduits de

l'ajustement des valeurs de l'énergie en fonction du volume avec l'équation d'état de Vinet et al. [65, 66-67].

$$E(V) = -E_c \cdot \left[1 + \sqrt{\frac{9B_0V_0}{E_c}} \left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] + \left[2(B'_0 - 1) + \sqrt{\frac{E_c}{9B_0V_0}} - \frac{1}{3} \right] \times \left\{ \sqrt{\frac{9B_0V_0}{E_c}} \left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \right\}^3 \right] \times \exp \left\{ -\sqrt{\frac{9B_0V_0}{E_c}} \left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \right\}. \quad (3-1)$$

sont donnés dans le **tableau3-2**. Les valeurs expérimentales [62] et celles calculées par Parveen et Vaitheeswaran [68] sont également rapportés dans ce tableau. Les positions atomiques sont données dans le **tableau3-3**. Nos valeurs calculées pour les phases stables sont très proches de celles obtenues expérimentalement [62]. Le volume de la maille élémentaire est inférieur à celui mesuré de 1,39% (+4,37% [68]) et 2,4% (+4,5% [68]) pour KCuSe et KCuTe, respectivement.

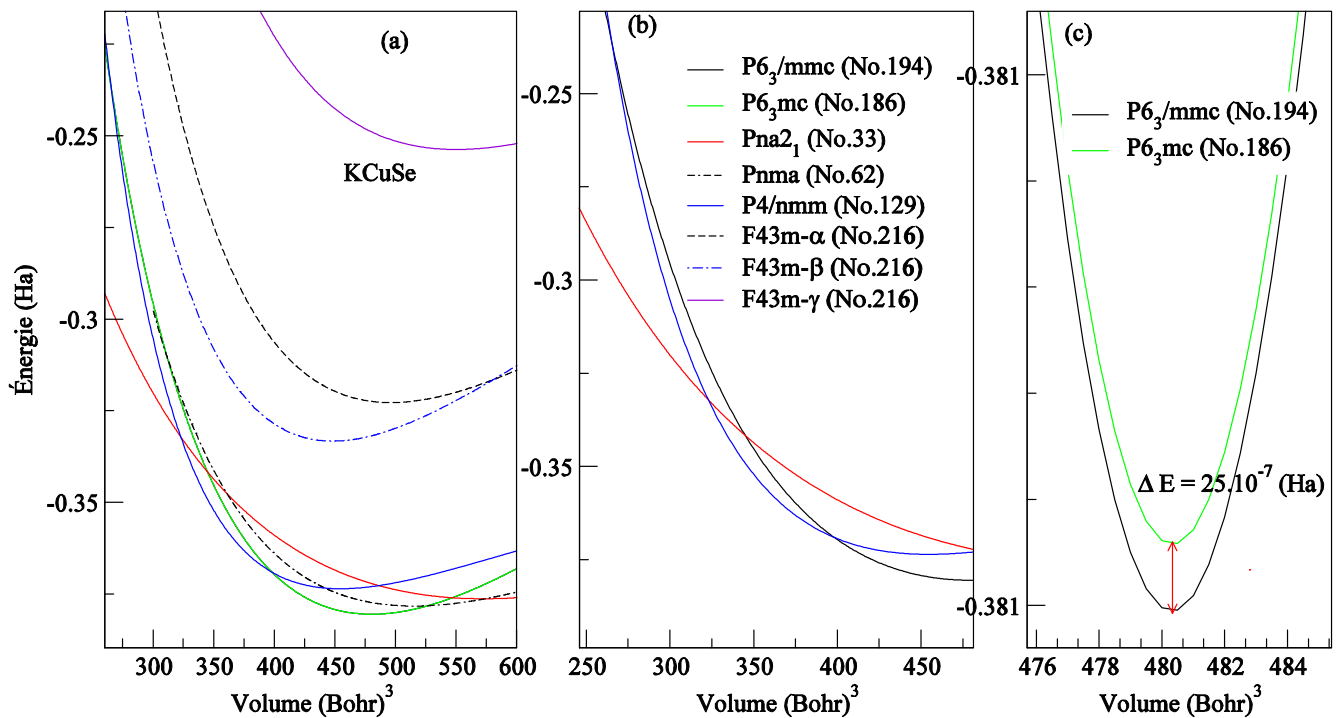


Figure 3.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les phases P4/nmm, Pnma, Pna₂₁, AgMgAs, P6₃/mmc et P6₃mc du composé KCuSe.

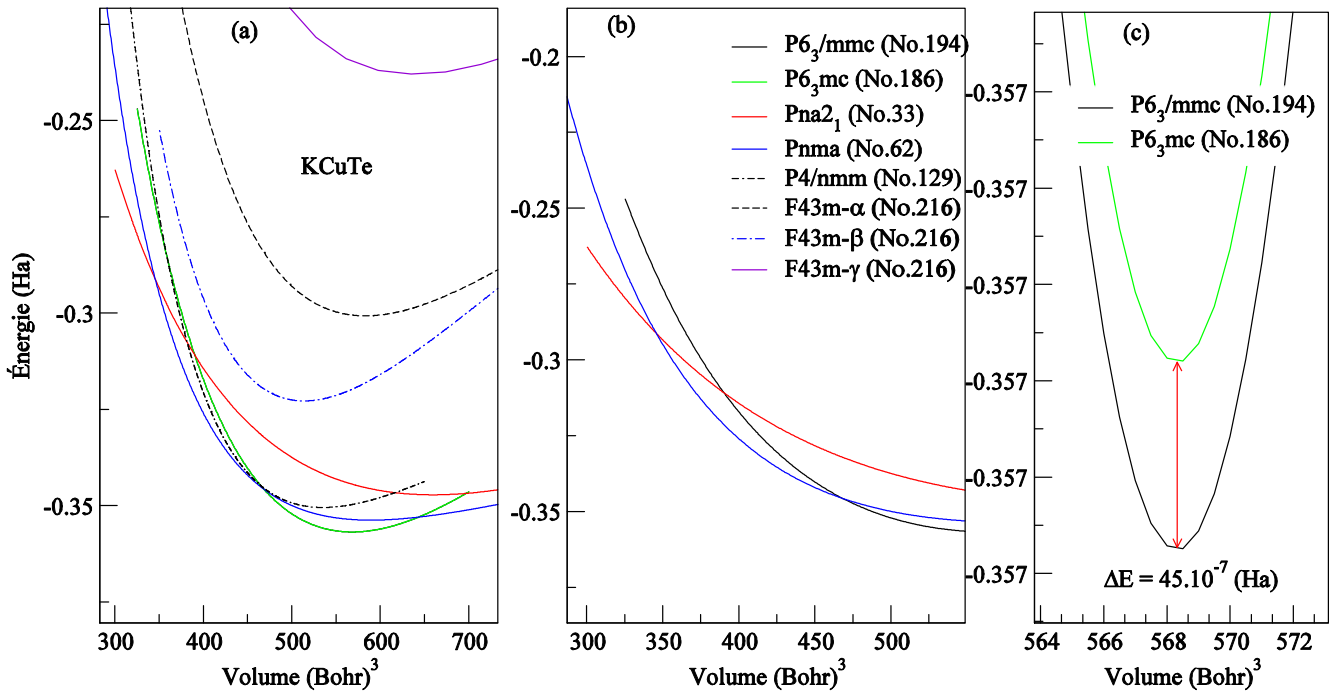


Figure 3.3 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les phases P4/nmm, Pnma, Pna2₁, AgMgAs, P6₃/mmc et P6₃mc du composé KCuTe.

			a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	B (GPa)
KCuSe	P6 ₃ /mmc	Cal.	4.12	4.12	9.62	141.41	35.61
		Expt.	4.18 ^a	4.18	9.54 ^a	144.35	—
		Others	4.21 ^b	4.21 ^b	9.79 ^b	150.67 ^b	—
	P4/nmm	Cal.	4.22	4.22	7.42	132.46	27.05
	Pna2 ₁	Cal.	9.84	6.94	4.90	334.88	13.83
KCuTe	P6 ₃ /mmc	Cal.	4.40	4.40	9.99	167.22	27.87
		Expt.	4.46 ^a	4.46 ^a	9.95 ^a	171.40 ^a	—
		Others	4.51 ^b	4.51 ^b	10.17 ^b	179.12 ^b	—
	Pnma	Cal.	6.44	4.30	12.63	350.10	11.36
	Pna2 ₁	Cal.	10.31	7.57	5.02	391.86	10.72

^aRef. [62].

^bRef. [68].

Tableau3.2 : Paramètres structuraux pour la structure de type Ni₂In (P6₃/mmc), la structure tétragonale (P4/nmm) et orthorhombique (Pna2₁) de KCuSe et la structure de type Ni₂In, la structure Pnma et Pna2₁ de KCuTe.

			x_K	y_K	z_K	x_{Cu}	y_{Cu}	z_{Cu}	$x_{(Se,Te)}$	$y_{(Se,Te)}$	$z_{(Se,Te)}$
KCuSe	P4/nmm	Cal.	0.25	0.25	0.331	0.75	0.25	0.0	0.25	0.25	0.811
	Pna2 ₁	Cal.	0.666	0.966	0.762	0.499	0.5	0.511	0.382	0.714	0.761
KCuTe	Pnma	Cal.	0.116	0.25	0.649	0.069	0.25	0.965	0.307	0.25	0.375
	Pna2 ₁	Cal.	0.331	0.957	0.761	0.499	0.499	0.511	0.876	0.220	0.761

Tableau 3.3 : Positions atomiques pour la structure de type tétragonale (P4/nmm) et orthorhombique (Pna2₁) de KCuSe et les structures Pnma et Pna2₁ pour KCuTe.

Les figures 3.4 et 3.5 montrent la variation de l'enthalpie avec la pression pour les deux composés. Il est clair de ces deux figures que sous l'effet de la pression les composés étudiés subissent des transitions de phase structurales. KCuSe présente une transition de phase à 7,61 GPa de la phase hexagonale non polaire P6₃/mmc à celle tétragonale centrosymétrique P4/nmm avec une réduction de volume de 6,1%, puis à mesure que la pression augmente, elle se transforme en la phase polaire orthorhombique Pna2₁ à 19,23 GPa avec une baisse du volume de 16 %. KCuTe aussi subit deux transitions de phase, la première de la structure P6₃/mmc à celle orthorhombique Pnma à 6,20 GPa, puis la deuxième du Pnma à celle orthorhombique polaire Pna2₁ à 19,72 GPa. Les valeurs des pressions de transition sont évaluées en utilisant la variation de l'enthalpie en fonction de la pression comme indiqué sur les figures 3-4 et 3-5.

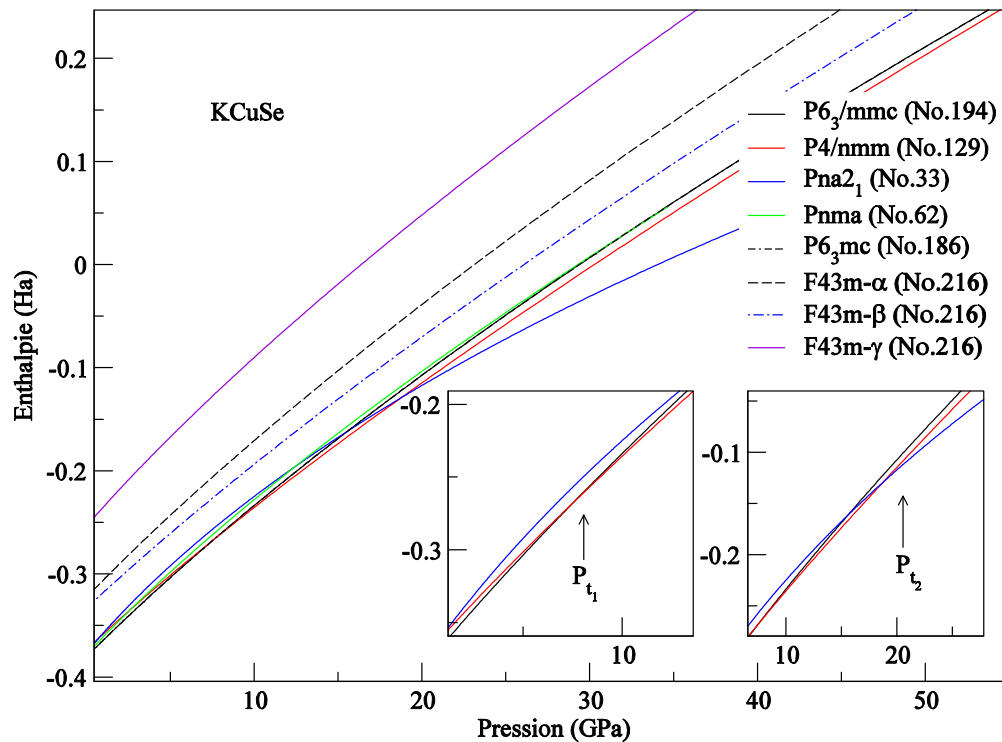


Figure 3.4 : La variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour toutes les phases de KCuSe.

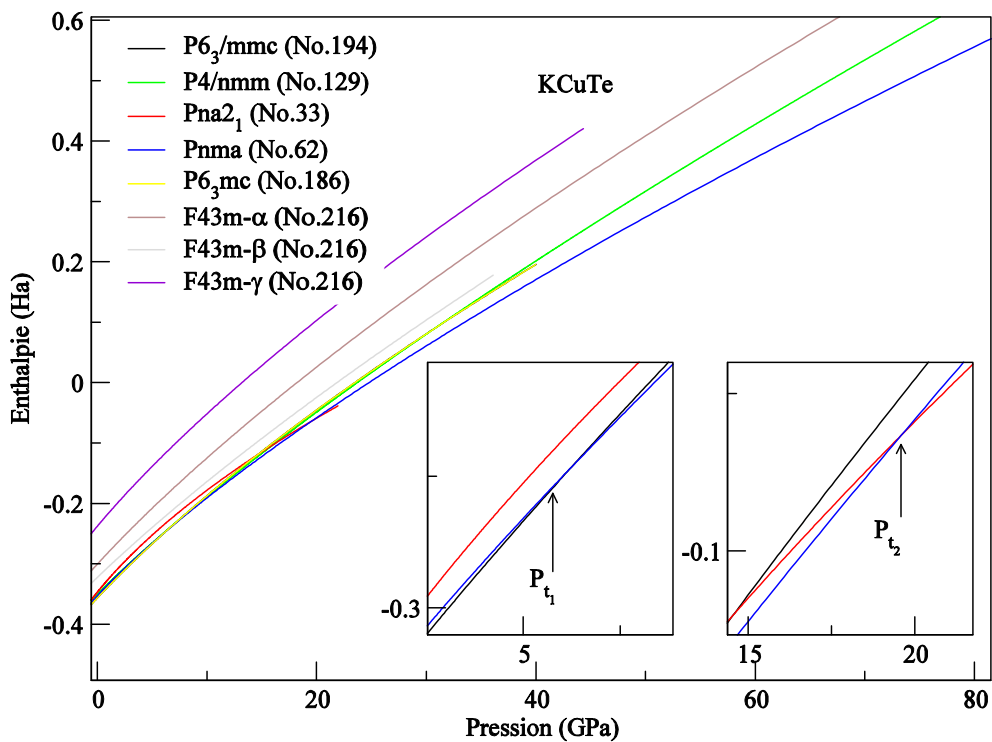


Figure 3.5 : La variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour toutes les phases de KCuTe.

L'équation d'état $v(p)$ est donnée dans les figures 3-6 et 3-7, qui montrent la variation de volume avec la pression pour les deux matériaux.

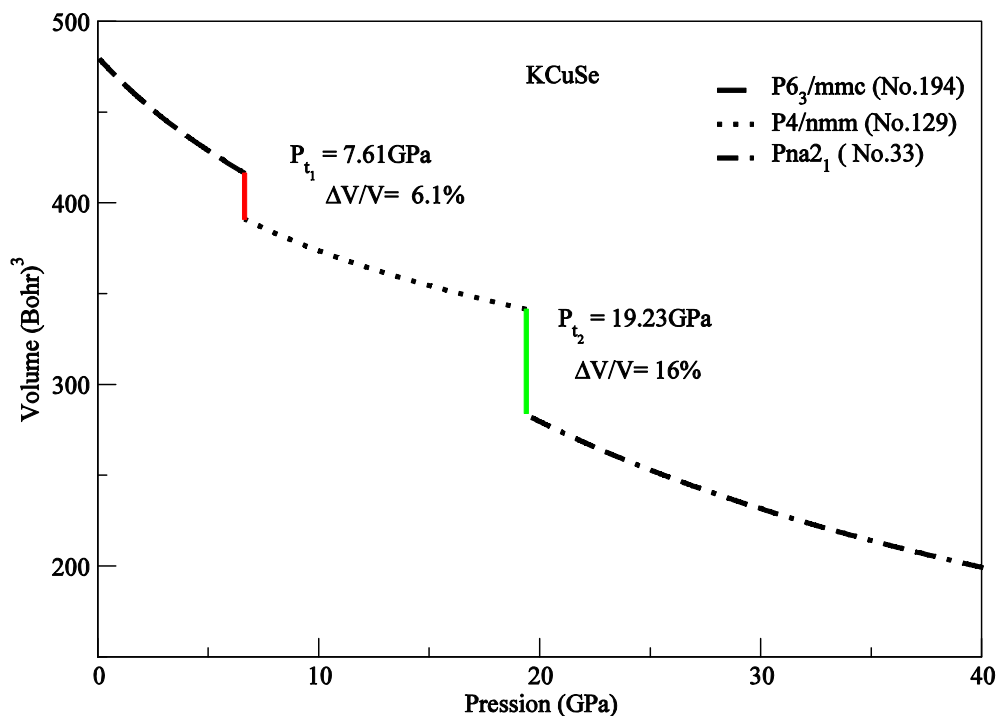


Figure 3.6 : La variation du volume avec la pression pour KCuSe dans ses structures possibles.

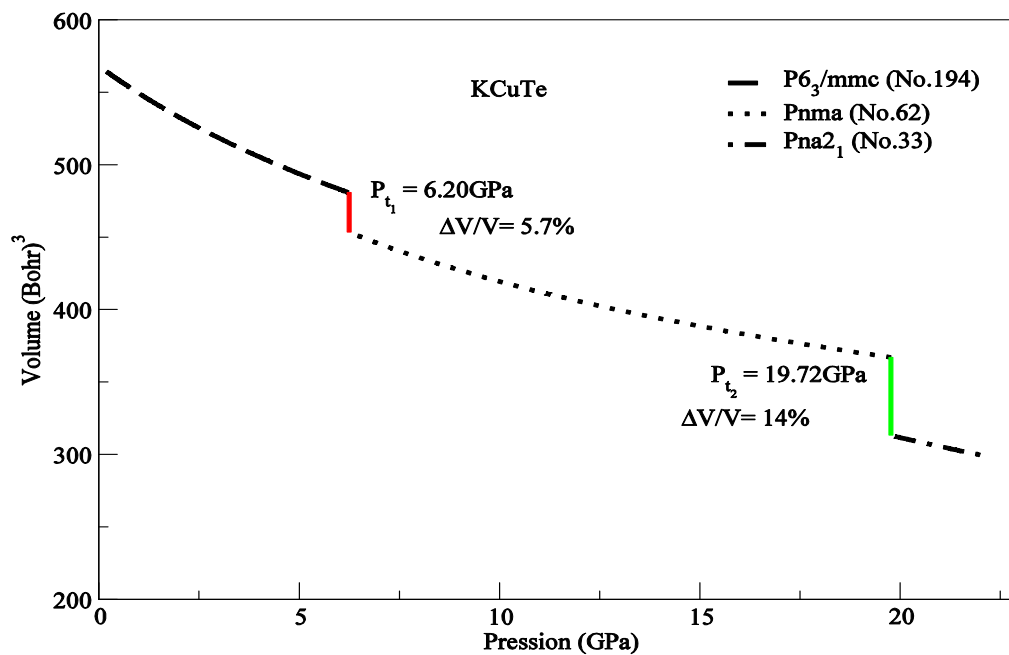


Figure 3.7 : La variation de volume avec la pression pour KCuTe dans ses structures possibles.

3.5. Propriétés élastiques :

3.5.1. Constantes élastiques monocristallines :

Les constantes (C_{ij}) et les modules élastiques sont d'un intérêt extrême à la fois dans la théorie de la matière condensée et dans les domaines technologiques. Les constantes élastiques déterminent la réponse des matériaux aux forces externes et jouent un rôle important dans la détermination de la résistance des composés, qui est la clé dans les applications à haute température et pression. En plus d'être les propriétés mécaniques les plus fondamentales, les constantes élastiques fournissent des informations précieuses sur les liaisons entre les plans atomiques, le caractère anisotrope de la liaison, la stabilité structurale et les vitesses du son. De plus, elles sont associées à la chaleur spécifique, à la dilatation thermique et à la température de Debye. Par conséquent, la connaissance des constantes élastiques sera d'un grand intérêt pour comprendre leur comportement sous différentes contraintes [69]. Les C_{ij} calculées dans toutes les phases possibles pour KCuSe et KCuTe à $P = 0$ GPa sont montrées dans le **tableau 3.4**, ensemble avec ceux rapportés dans la Réf. [68]. Les C_{ij} obtenues sont toutes positives. Elles satisfont les critères de stabilité mécanique pour toutes les phases possibles donnés dans les références [70,71] et ils sont cités ci-dessous:

Phase hexagonale :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{44} > 0 \\ C_{11} > C_{12} \\ (C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2 \end{array} \right. \quad (3-2)$$

Phase tétragonal :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{ii} > 0 \quad (i = 1, 3, 4, 6) \\ (C_{11} - C_{12}) > 0 \\ (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0 \\ [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] > 0. \end{array} \right. \quad (3-3)$$

Phase orthorhombique :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{ii} > 0 \quad (i = 1 - 6) \\ [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0 \\ (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0 \\ (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0 \\ (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0 \end{array} \right. \quad (3-4)$$

indiquant que ces deux composés sont mécaniquement stables. Pour la structure hexagonale, C_{11} et C_{33} représentent l'élasticité en longueur. Les autres constantes C_{12} , C_{13} et C_{44} sont associées à l'élasticité de la forme. C_{11} est le plus grand par rapport à C_{33} pour les deux composés, ce qui suggère que l'axe a est moins compressible sous une contrainte uniaxiale et qu'il existe de fortes liaisons chimiques le long de la direction $[100]$. Comme C_{44} mesure la dureté d'un solide [72,73], la valeur de C_{44} est presque la même pour les deux composés dans la structure hexagonale suggérant que leur dureté est similaire. Mais dans la phase $Pnma$, il a la plus petite valeur. Pour le $Pna2_1$ orthorhombique, C_{11} , C_{22} et C_{33} sont les plus élevés pour $KCuTe$. La pression est une variable importante pour régler les propriétés d'un matériau. Donc elle affecte les constantes élastiques. La variation du C_{ij} en fonction de la pression

hydrostatique pour les composés étudiés dans leurs différentes phases possibles est montrée sur les figures 3.8 et 3.9

Les éléments diagonaux C_{ii} décrivent la rigidité du cristal sous compression uniaxiale et cisaillement, tandis que les éléments hors diagonale C_{ij} ($i \neq j$) correspondent à la compression biaxiale et à la distorsion du cristal [74].

Les éléments diagonaux C_{ii} décrivent la rigidité cristalline sous compression uniaxiale et cisaillement, tandis les éléments hors diagonale C_{ij} ($i \neq j$) correspondent à une compression biaxiale et distorsion du cristal [74]. Nos résultats montrent que les éléments du tenseur élastique (C_{ii}) sont anisotropes. Les constantes élastiques augmentent avec la pression, sauf C_{44} dans la structure P4/nmm qui diminue avec la pression et C_{55} dans le Pna2₁, celle-ci augmente jusqu'à $P = 30.10$ GPa et commence à décroître pour KCuSe. C_{44} devient négatif à 13.27 GPa, cette instabilité élastique indique qu'il devrait y avoir une transition de phase structurale. Nous avons trouvé à partir de la variation de l'énergie avec le volume que ce composé subit une transition de phase structurale de la phase tétragonale P4/nmm à la phase orthorhombique Pna2₁ à 19,23 GPa. Afin de mieux comprendre la stabilité de ces deux composés avec la pression, nous avons évalué les conditions de stabilité généralisées qui sont données dans la référence [69]:

(a) Structure hexagonale :

$$\left\{ \begin{array}{l} h_1 = (C_{11} - P) > 0 \\ h_2 = (C_{33} - P) > 0 \\ h_3 = (C_{44} - P) > 0 \\ h_4 = (C_{11} - P)(C_{12} - P) > 0 \\ h_5 = (C_{11} + C_{12})(C_{33} - P) - 2(C_{13} + P)^2 > 0 \end{array} \right. \quad (3-5)$$

(b) Structure tétragonale :

$$\left\{ \begin{array}{l} t_1 = (C_{11} - P) > 0 \\ t_2 = (C_{33} - P) > 0 \\ t_3 = (C_{44} - P) > 0 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} t_4 = (C_{66} - P) > 0 \\ t_5 = (C_{11} - 2P) > 0 \\ t_6 = (C_{11} + C_{33} - 2C_{13} - 4P) > 0 \\ t_7 = (2C_{11} + 2C_{12} + C_{33} + 4C_{13} + 3P) > 0 \end{array} \right. \quad (3-6)$$

(c) Structure orthorhombique:

$$\left\{ \begin{array}{l} o_1 = (C_{11} - P) > 0 \\ o_2 = (C_{22} - P) > 0 \\ o_3 = (C_{33} - P) > 0 \\ o_4 = (C_{44} - P) > 0 \\ o_5 = (C_{55} - P) > 0 \\ o_6 = (C_{66} - P) > 0 \\ o_7 = (C_{11} + C_{22} - 2C_{12} - 4P) > 0 \\ o_8 = (C_{11} + C_{33} - 2C_{13} - 4P) > 0 \\ o_9 = (C_{22} + C_{33} - 2C_{23} - 4P) > 0 \\ o_{10} = (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23} + 3P) > 0 \end{array} \right. \quad (3-7)$$

La stabilité mécanique des deux composés dans leurs différentes phases est montré dans les **figures 3.10 et 3.11**. La structure tétragonale de KCuSe n'est pas stable mécaniquement au-delà de 8,04 GPa. Pour KCuTe, dans la structure orthorhombique $C_{44} - P$ est négative en dessous de 7,76 GPa, ce qui est presque égal à la pression de transition de 6,20 GPa de la structure hexagonale $P6_3/mmc$ à la structure orthorhombique $Pnma$ pour ce composé, comme le montrent les **figures 3.10, 3.11 et 3.6 et 3.7**

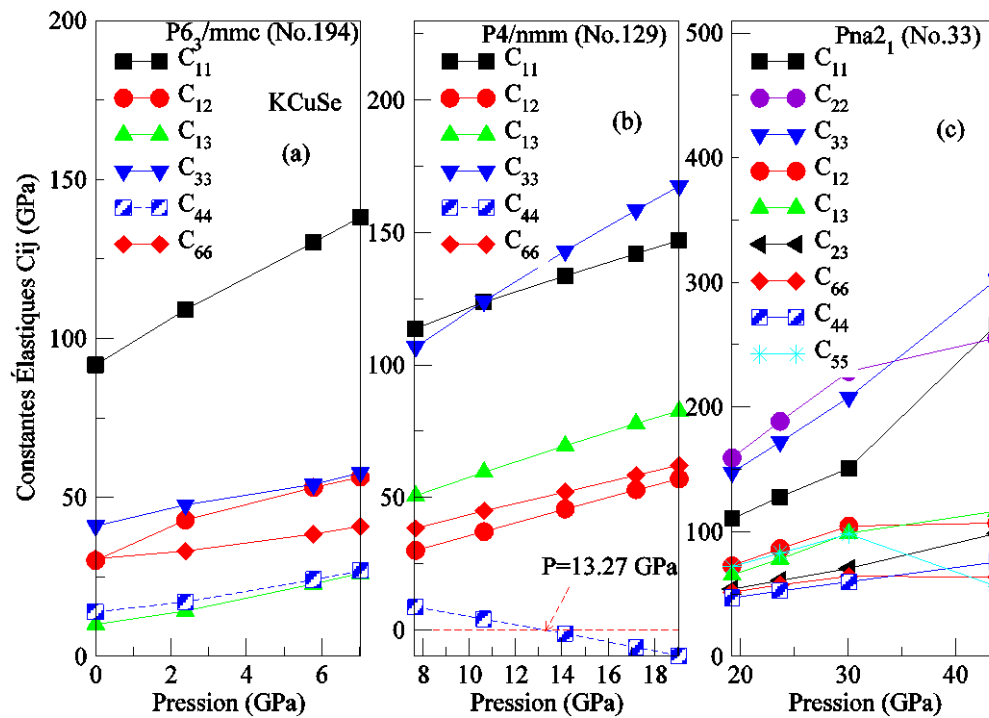


Figure 3.8 : La variation des constantes élastiques avec la pression de KCuSe dans ses structures possibles.

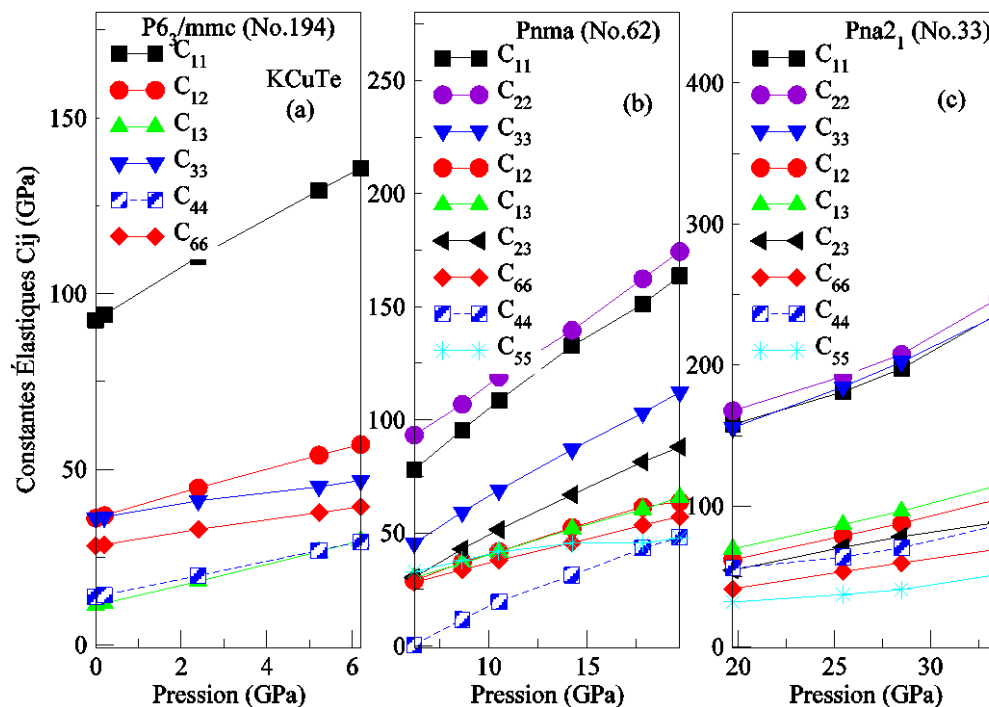


Figure 3.9 : La variation des constantes élastiques avec la pression de KCuTe dans ses structures possibles.

Compound	Phase	Constantes Elastique (GPa)								
KCuSe		C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
KCuSe	$P6_3/mmc$	91.70	30.18	10.09			41.02	14.04		30.76
		109.02 ^a	44.31 ^a	24.82 ^a			55.27 ^a	27.22 ^a		
	$P4/nmm$	113.69	29.99	50.64			106.77	8.61		38.35
	$Pna2_1$	110.42	72.71	65.31	159.29	53.99	147.62	47.03	71.95	51.67
KCuTe	$P6_3/mmc$	92.45	36.06	11.27			36.04	13.71		28.20
		105.67 ^a	26.75 ^a	20.60 ^a			44.21 ^a	23.63 ^a		
	$Pnma$	78.01	28.80	30.24	93.25	30.40	45.44	0.65	32.89	28.10
	$Pna2_1$	157.98	61.73	69.64	167.53	54.58	155.45	55.84	31.92	41.41

^aRef. [68].

Tableau3.4 : Constantes élastiques calculées (C_{ij}) pour KCuSe et KCuTe dans les différentes phases.

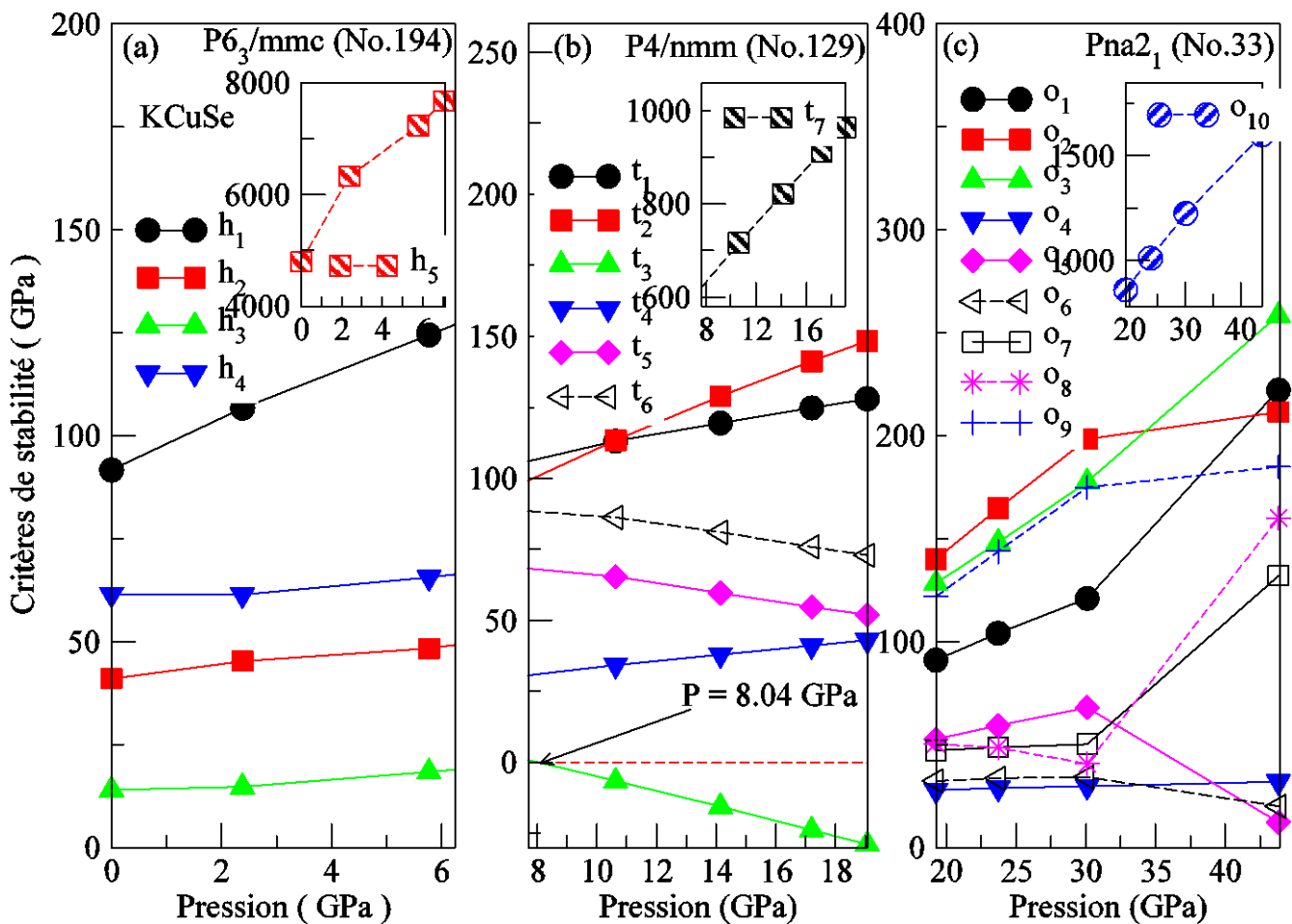


Figure 3.10 : La variation des critères de stabilité avec la pression pour KCuSe dans ses structures possibles.

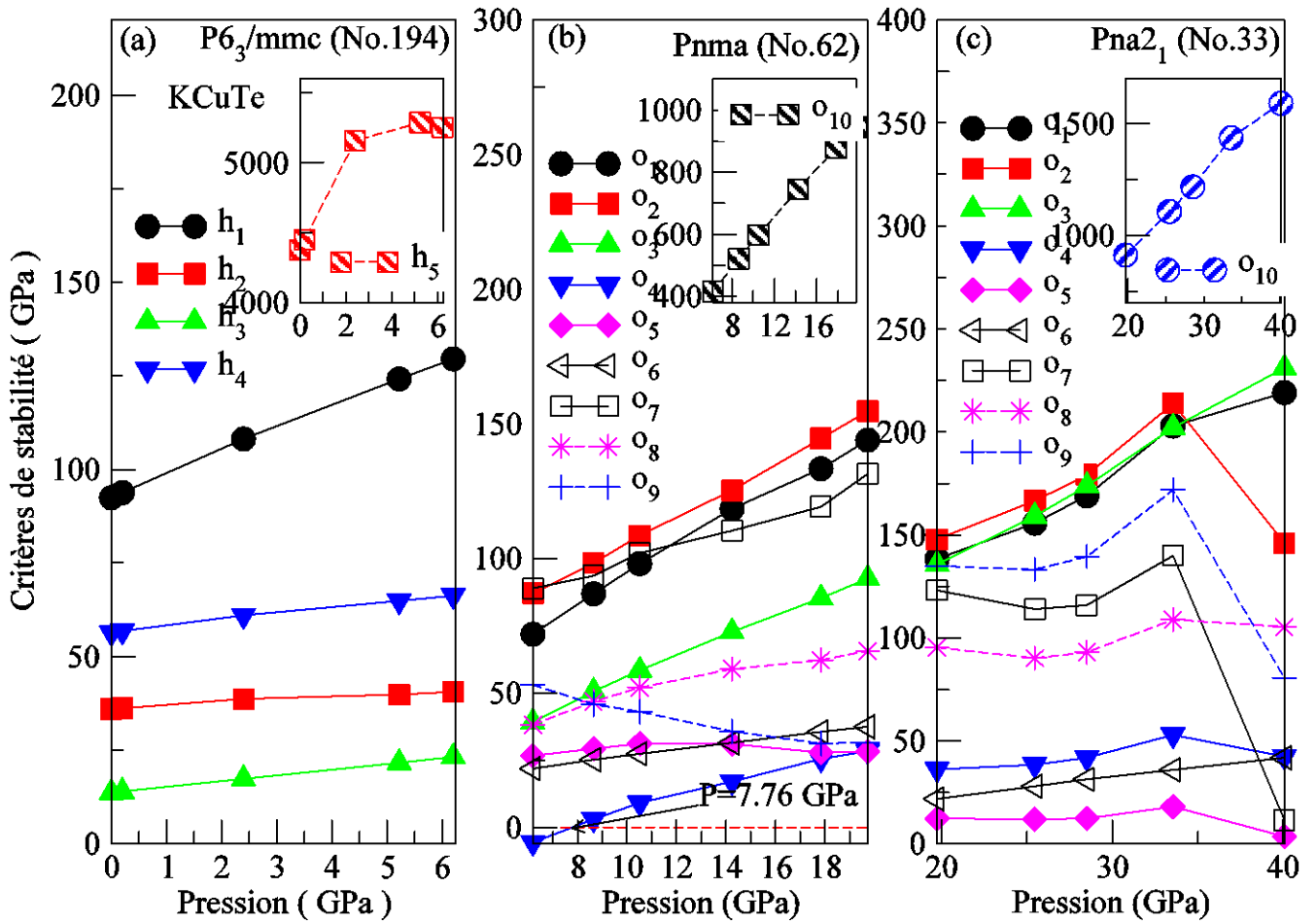


Figure 3.11 : La variation des critères de stabilité avec la pression pour KCuTe dans ses structures possibles.

3.5.2. Modules élastiques polycristallins :

Pour les matériaux polycristallins, le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G), le module de Young (E) et le coefficient de Poisson (ν) sont les propriétés élastiques les plus importantes pour les applications. Ces propriétés mécaniques sont liées aux constantes élastiques monocristallines [70,75], qui sont généralement évaluées en utilisant les approximations de Voigt-Reuss-Hill [54-55] ;

$$M_H = M = (1/2)(M_R + M_V) \tag{3-8}$$

où $M = B, G$, et les indices H, R et V font référence aux moyennes de Hill, Reuss et Voigt, respectivement. Le module d'Young et le coefficient de Poisson sont obtenus par les formules suivantes :

$$E = 9BG / (3B + G) \tag{3-9}$$

et

$$\nu = (3B - 2G) / [2(3B + G)] \quad (3-10)$$

Les comportements fragiles et ductiles des solides peuvent être prédits par les valeurs du rapport B_H/G_H et du coefficient de Poisson. Si B_H/G_H (critère de Pugh) est supérieur (inférieur) à 1,75, le matériau est considéré comme ductile (fragile) [76]. De même, lorsque le coefficient de Poisson est supérieur à 0,26 il est lié à des composés ductiles [77]. Les modules élastiques calculés sont présentés dans le **tableau 3.5** avec ceux rapportés dans la référence [68], qui sont un peu plus élevés que nos valeurs calculées. Les valeurs du module apparent, qui reflète la résistance des solides au changement de volume, sont plus élevées que les valeurs calculées. Résistance des solides au changement de volume, dans la phase stable sont proches de celles obtenues par minimisation de l'énergie (**tableau3.2**). Le module d'Young, qui est lié à la rigidité des matériaux, plus sa valeur est grande, plus le matériau est rigide, est plus élevé dans la phase orthorhombique $Pna2_1$ pour les deux composés. Le rapport B_H/G_H pour $KCuSe$ et $KCuTe$ indique que ces composés sont fragiles dans la phase stable mais ils ductiles dans les autres phases, ces résultats sont cohérents avec les valeurs calculées du coefficient de Poisson, c'est-à-dire $\nu > 0,26$. Sous pression, les modules élastiques augmentent avec la pression (**figures 3.12 et3.13**), sauf E et G dans la structure tétragonale pour $KCuSe$ et ν pour $KCuTe$ dans les phases orthorhombiques. E et G pour le composé $KCuSe$ dans la structure tétragonale deviennent négatifs à 17,6 GPa, ceci est dû à la variation de C_{44} en fonction de la pression [70,75] (**figures 3.8 et3.9**). ν diminue dans la structure $Pnma$ et augmente puis diminue dans celle de $Pna2_1$. Ces valeurs de ν sont inférieures à inférieures à 0,26 dans la phase $P6_3/mmc$ pour les deux composés, mais elles sont supérieures à 0,26 dans les autres phases, ceci est cohérent avec la variation de B/G en fonction de la pression dans les différentes phases.

Compound	Phase	Modules élastiques								
		B_V	B_R	B	G_V	G_R	G	E	ν	B/G
KCuSe	$P6_3/mmc$	36.127	29.32	32.72	23.37	19.78	21.58	53.074	0.2297	1.51
		–	–	44.02 ^a	–	–	28.16 ^a	71.82 ^a	0.249 ^a	1.56
	PA/nmm	66.30	66.03	66.17	24.64	15.75	20.11	54.77	0.362	3.29
	$Pna2_1$	89.042	101.088	95.065	49.152	49.246	49.199	125.88	0.279	1.932
KCuTe	$P6_3/mmc$	37.57	28.14	32.85	21.94	18.636	20.29	50.48	0.243	1.62
		–	–	36.16 ^a	–	–	26.67 ^a	68.57 ^a	0.213 ^a	1.36
	$Pnma$	43.96	52.52	48.24	20.81	2.99	11.90	32.10	0.386	4.053
	$Pna2_1$	94.76	105.77	100.26	45.50	46.26	45.88	119.43	0.301	2.185

^aRef. [68].

Tableau 3.5 : Le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E, le module de Poisson ν et le rapport B/G pour KCuSe et KCuTe dans leurs différentes phases.

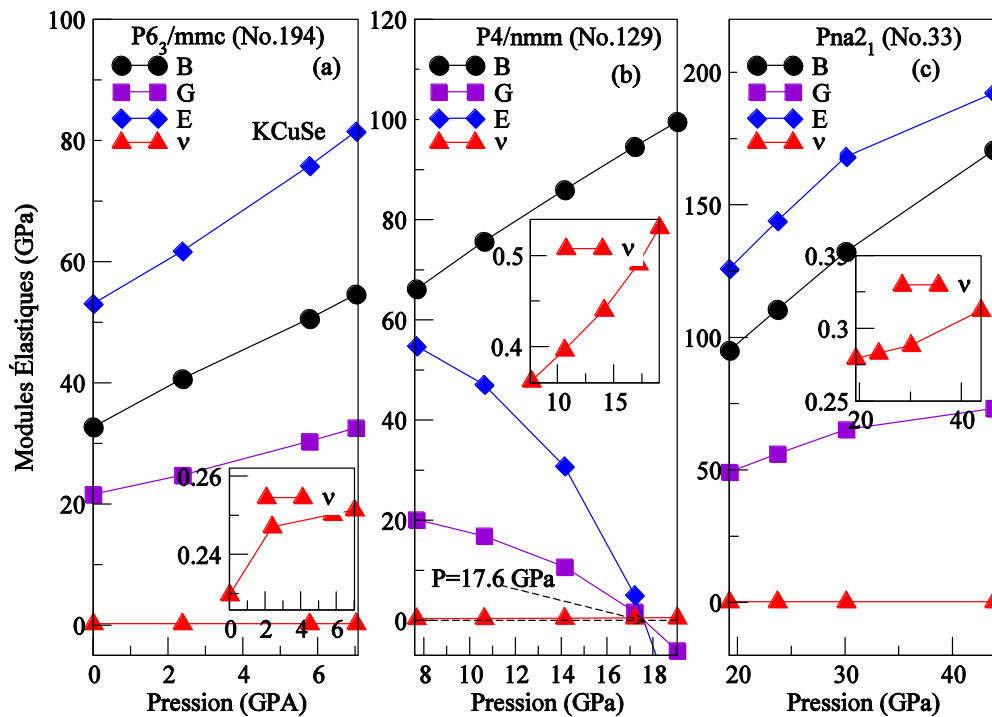


Figure 3.12 : La variation modules élastiques avec la pression pour KCuSe dans les différentes structures possibles

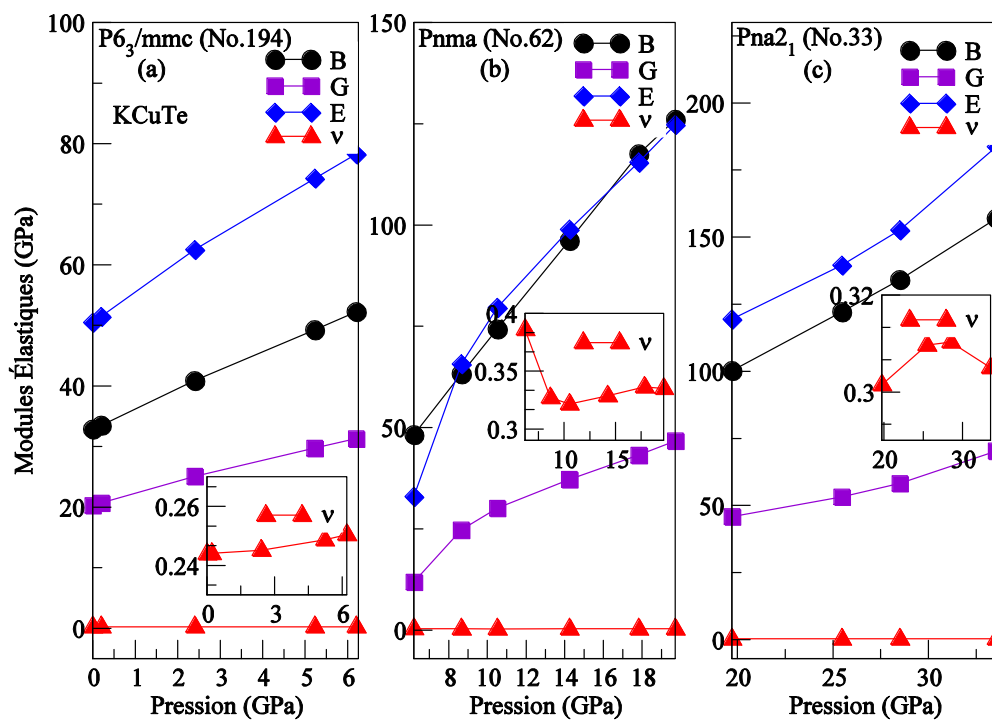


Figure 3.13 : La variation modules élastiques avec la pression pour KCuTe dans les différentes structures possibles

3.6. Dynamique du réseau :

3.6.1. Tenseur diélectrique :

Nous avons calculé les valeurs des éléments des tenseurs diélectriques électroniques et statiques, respectivement ϵ_{∞} et ϵ_0 , pour les composés étudiés dans leurs différentes phases qui sont présentées dans le **tableau 3.6**. Ils sont anisotropes. Les éléments du tenseur diélectrique sont liés à l'indice de réfraction des composés, c'est-à-dire $n^{\alpha\alpha} = (\epsilon_{\infty}^{\alpha\alpha})^{1/2}$. Nous constatons que ces deux composés dans leur structure stable sont des matériaux uniaxiaux négatifs ($\epsilon_{\infty}^{zz}/\epsilon_{\infty}^{xx} < 1$); z l'axe extraordinaire). Nous avons également étudié la variation des éléments du tenseur diélectrique en fonction de la pression et les résultats sont présentés dans les **figures 3.14** et **3.15**. Dans la phase $P6_3/mmc$, ϵ_{∞} diminue avec la pression hydrostatique appliquée de manière cohérente, qui est consistant avec l'augmentation du gap d'énergie avec la pression [68]. Il existe des discontinuités dans les valeurs des éléments du tenseur diélectrique à la transition, et la discontinuité la plus élevée est pour KCuTe dans la structure orthorhombique polaire $Pna2_1$ le long de la direction x. De plus, nous avons calculé la structure de bande en utilisant l'approximation GGA pour les deux composés dans leurs différentes phases possibles. Les résultats montrent que dans toutes les phases, les deux composés sont des semi-conducteurs (voir **figures 3.16**, **3.17** et **3.18**) à l'exception du KCuTe qui devient métallique dans la structure $Pna2_1$ (**figure 3.19**). Ceci pourrait être une explication à la valeur élevée de ϵ_{∞}^{xx} en cette phase. KCuSe reste semi-conducteur dans la structure $Pna2_1$ à $P = 23.71$ et 30.10 GPa, mais la valeur du gap diminue avec la pression (voir **figure 3.18**).

Compound	Phase	Dielectric tensor elements					
		ϵ_{xx}^{∞}	ϵ_{yy}^{∞}	ϵ_{zz}^{∞}	ϵ_{xx}^0	ϵ_{yy}^0	ϵ_{zz}^0
KCuSe	<i>P6₃/mmc</i>	49.65	49.65	3.95	55.92	55.92	7.07
	<i>P4/nmm</i>	8.00	8.00	5.70	10.83	10.83	7.91
	<i>Pna2₁</i>	8.59	7.49	8.74	10.87	9.45	10.67
KCuTe	<i>P6₃/mmc</i>	9.94	9.94	4.23	12.76	12.76	6.53
	<i>Pnma</i>	9.29	9.40	6.91	13.48	12.13	11.37
	<i>Pna2₁</i>	3193.52	21.96	11.49	3196.24	33.11	12.27

Tableau 3.6 : Éléments tenseurs diélectriques électroniques et statiques, ϵ_{∞} et ϵ_0 , respectivement, pour KCuSe et KCuTe dans leurs différentes phases.

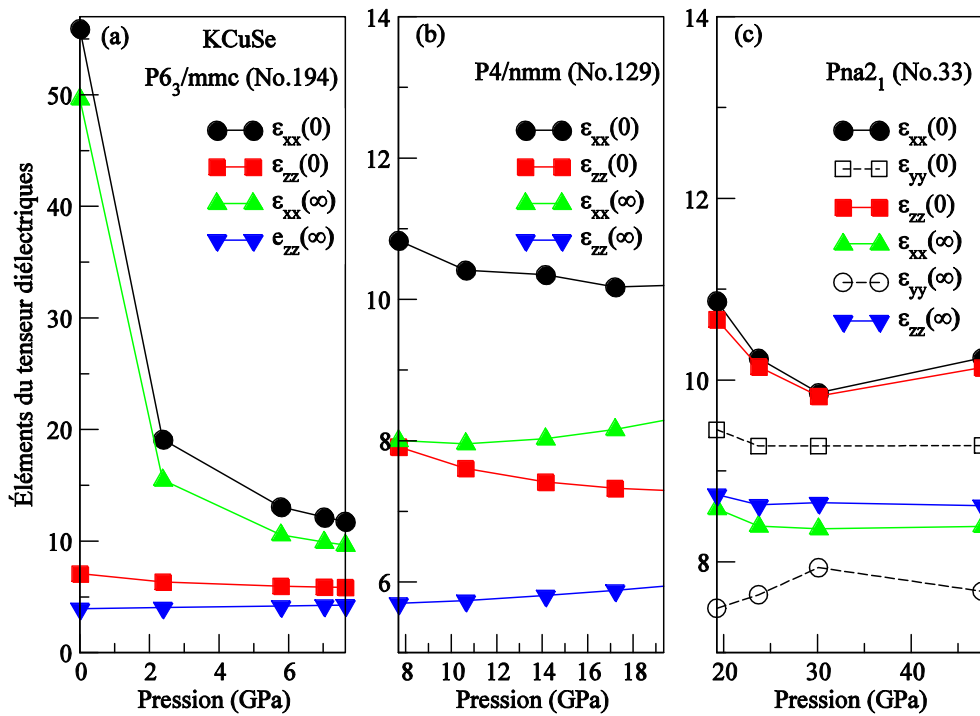


Figure 3.14 : La variation des éléments du tenseur diélectriques, électronique et statiques, avec la pression pour KCuSe dans ses différentes structures.

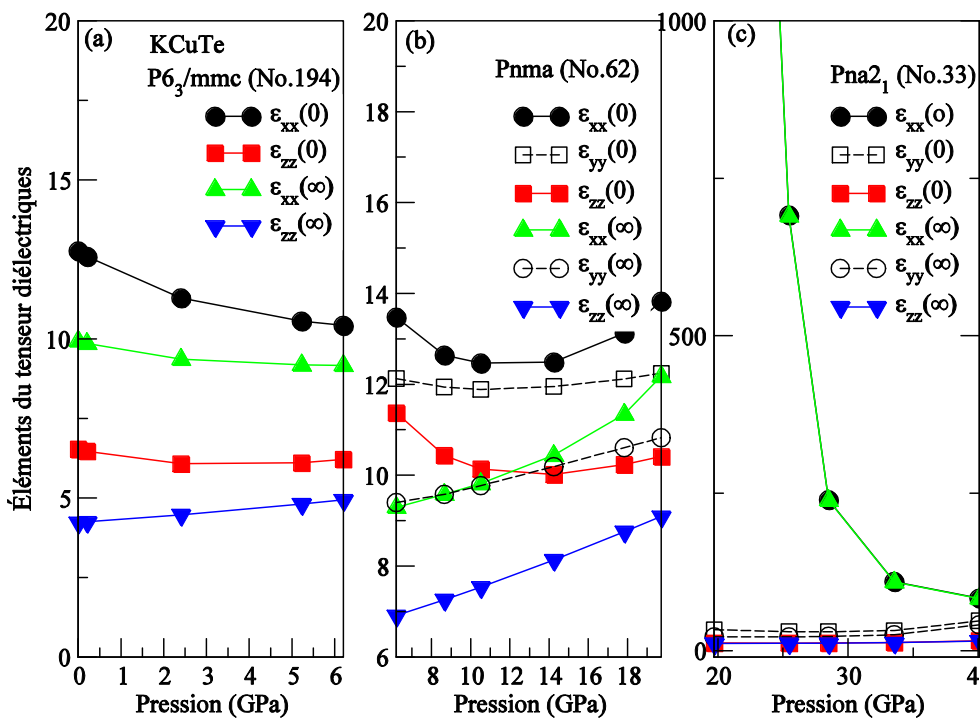


Figure 3.15 : La variation des éléments du tenseur diélectriques-électronique et statiques- avec la pression pour KCuTe dans ses différentes structures.

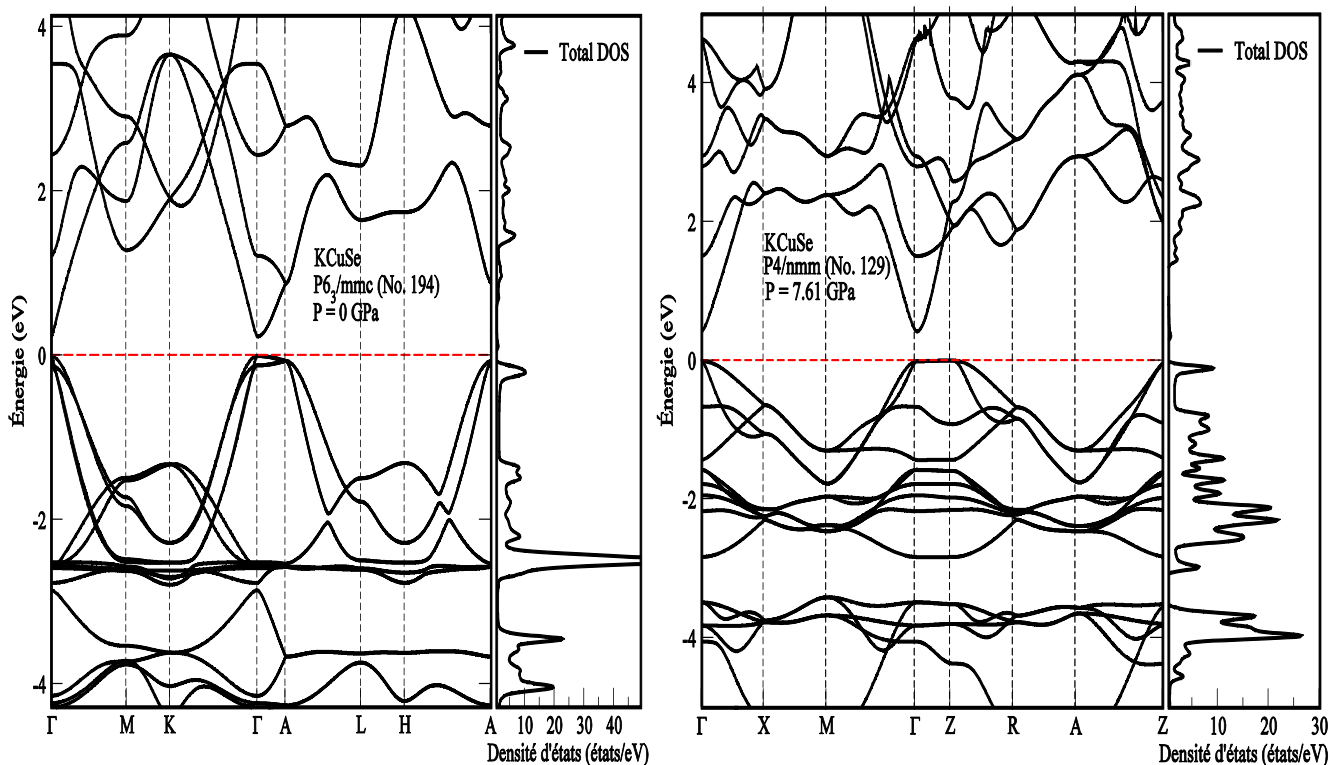


Figure 3.16 : Structure de bande calculée pour KCuSe dans la phase hexagonale (P6₃/mmc) et tétragonale (P4/nmm), Le niveau de Fermi est fixé à zéro.

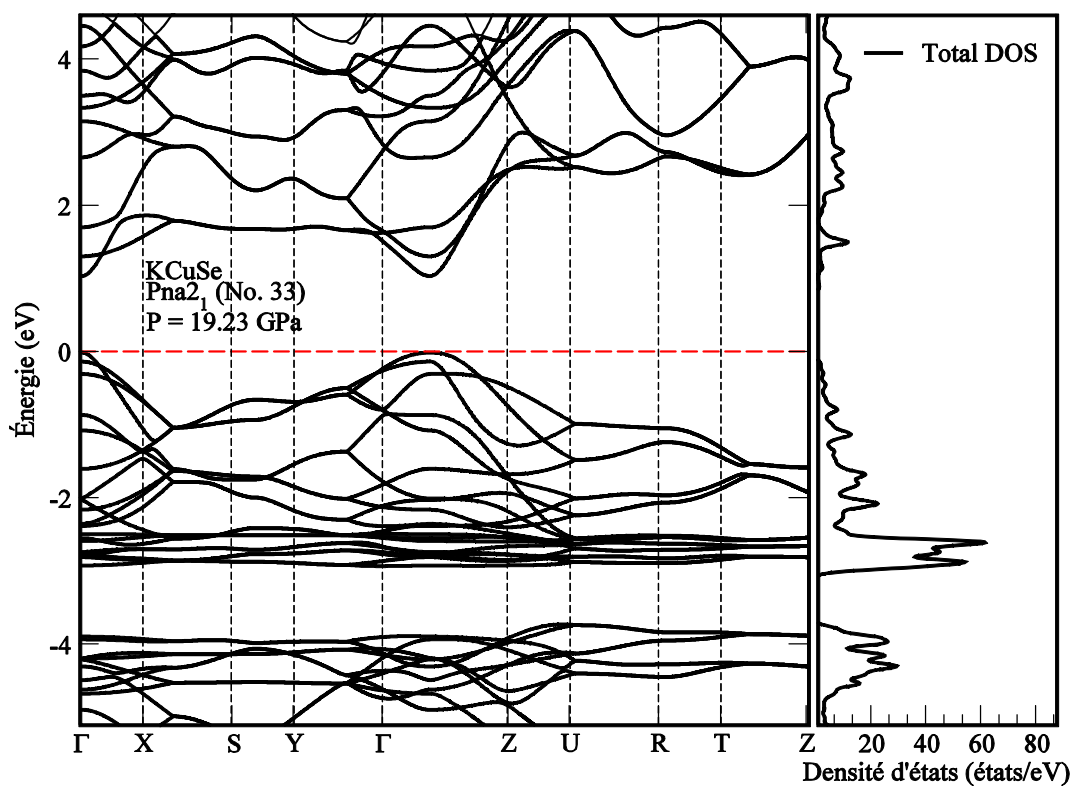


Figure 3.17 : Structure de bande calculée pour KCuSe dans la phase orthorhombique (Pna2₁) à P = 19.23 GPa, Le niveau de Fermi est fixé à zéro.

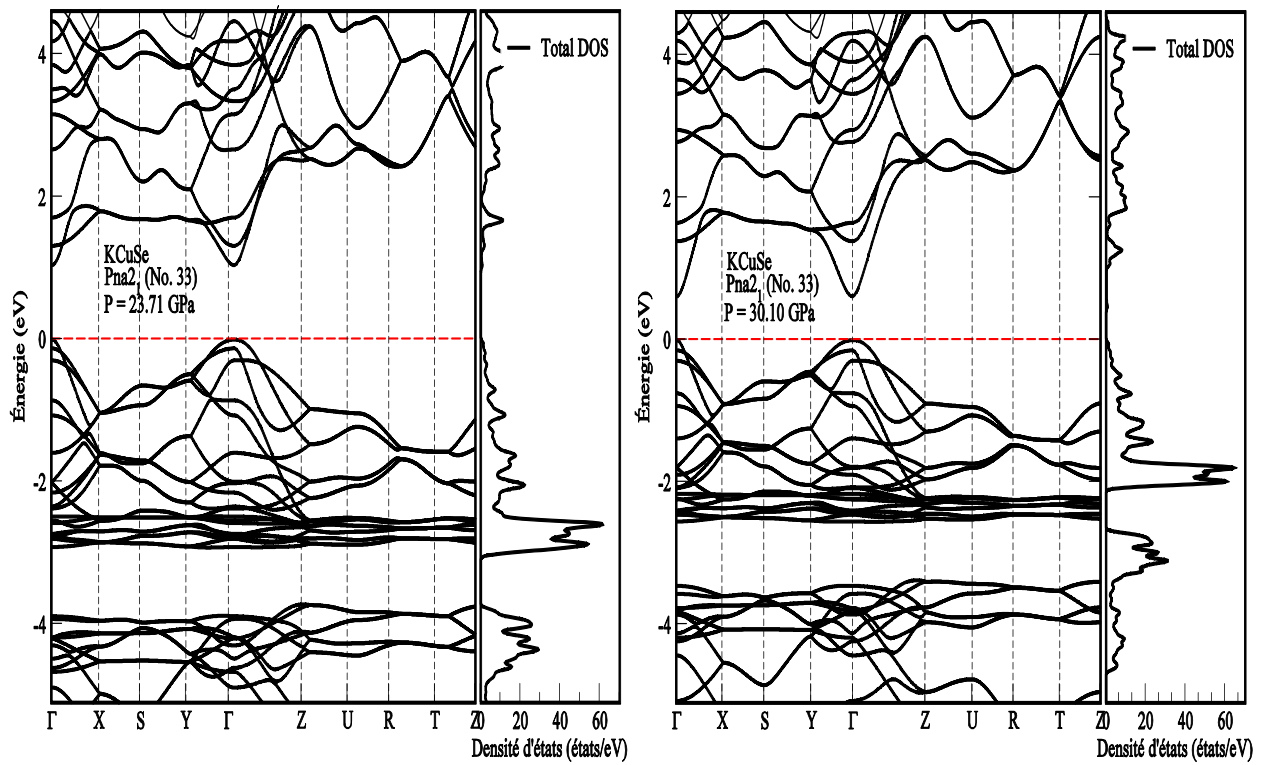


Figure 3.18 : Structure de bande calculée pour KCuSe dans la phase orthorhombique (Pna₂₁) à P = 23.71 et 30.10 GPa, Le niveau de Fermi est fixé à zéro.

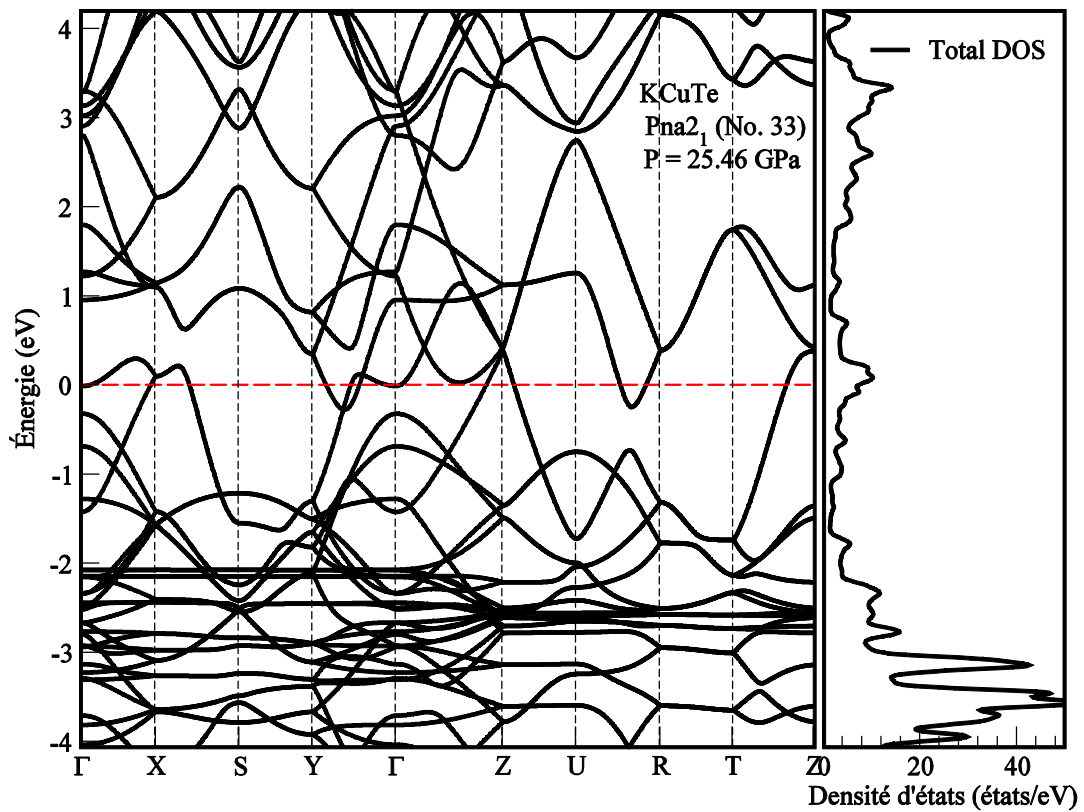


Figure 3.19 : Structure de bande calculée pour KCuTe dans la phase Pna₂₁ à 19,72 GPa. Le niveau de Fermi est fixé à zéro.

3.6.2. Dispersion des phonons :

Les courbes de dispersion des phonons dans les directions de haute symétrie pour les composés étudiés dans leurs phases possibles pour des différentes valeurs de pression sont calculées à l'aide du programme PHONOPY [57]. Les spectres des phonons de KCuSe et KCuTe dans leur phase stable, c'est-à-dire dans la structure $P6_3/mmc$ sont montrés dans les figures **figures 3.20 et 3.21**. Elles montrent que toutes les valeurs des fréquences sont positives, ce qui indique leur stabilité dans cette structure. Pour le KCuSe dans la structure tétragonale à $P = 7,61$ GPa, les fréquences sont représentés dans la **figure 3.22**, alors qu'à $P = 0$ GPa, le spectre a des valeurs imaginaires comme indiqué dans **figures 3.23**, indiquant qu'il est instable dans cette structure ($P4/nmm$ à $P = 0$ GPa). Le spectre des phonons du KCuSe dans la structure orthorhombique $Pna2_1$ est montré dans la **figure 3.24** Pour le KCuTe dans ses structures orthorhombiques, les spectres de phonons sont donnés dans les **figures 3.25 et 3.26**.

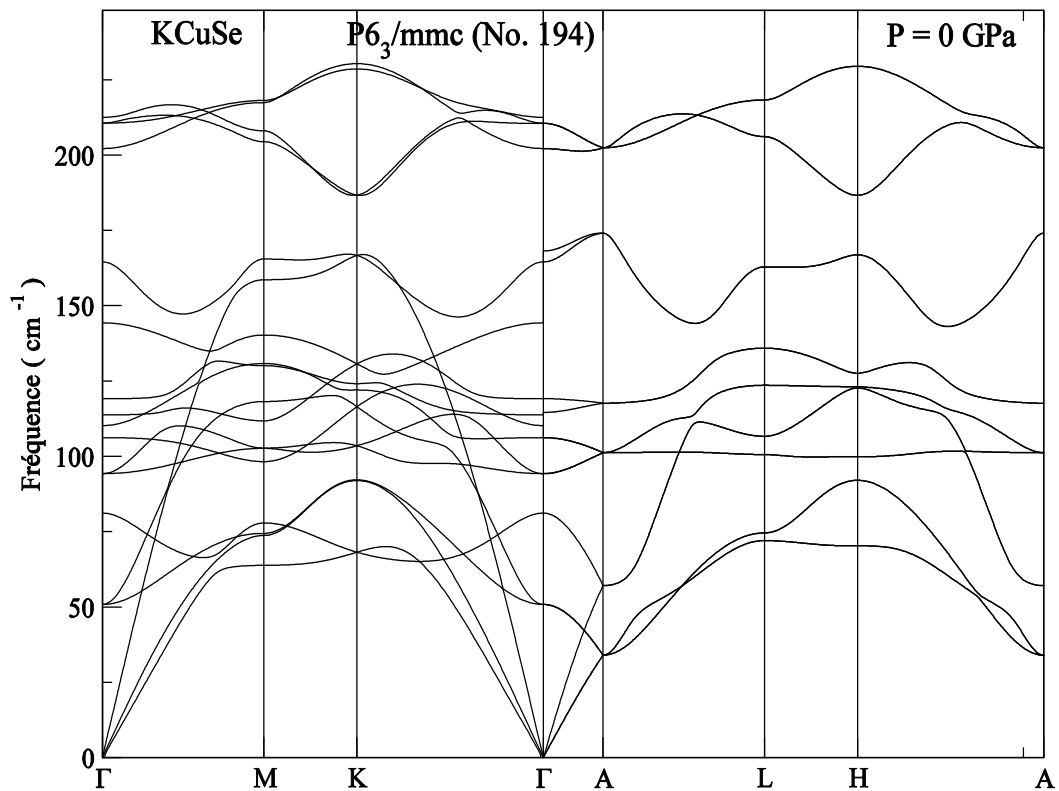


Figure 3.20 : Spectres de phonons calculés pour KCuSe dans leur structure hexagonale stable $P6_3/mmc$.

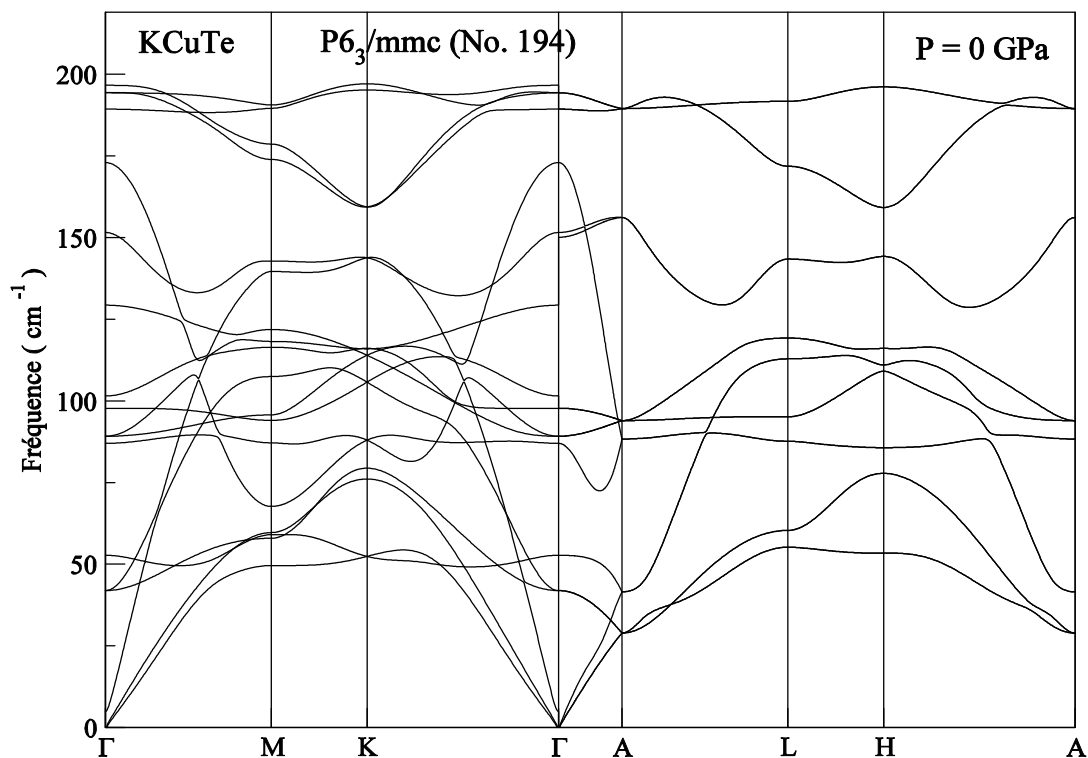


Figure 3.21 : Spectres de phonons calculés pour KCuTe dans leur structure hexagonale stable $P6_3/mmc$

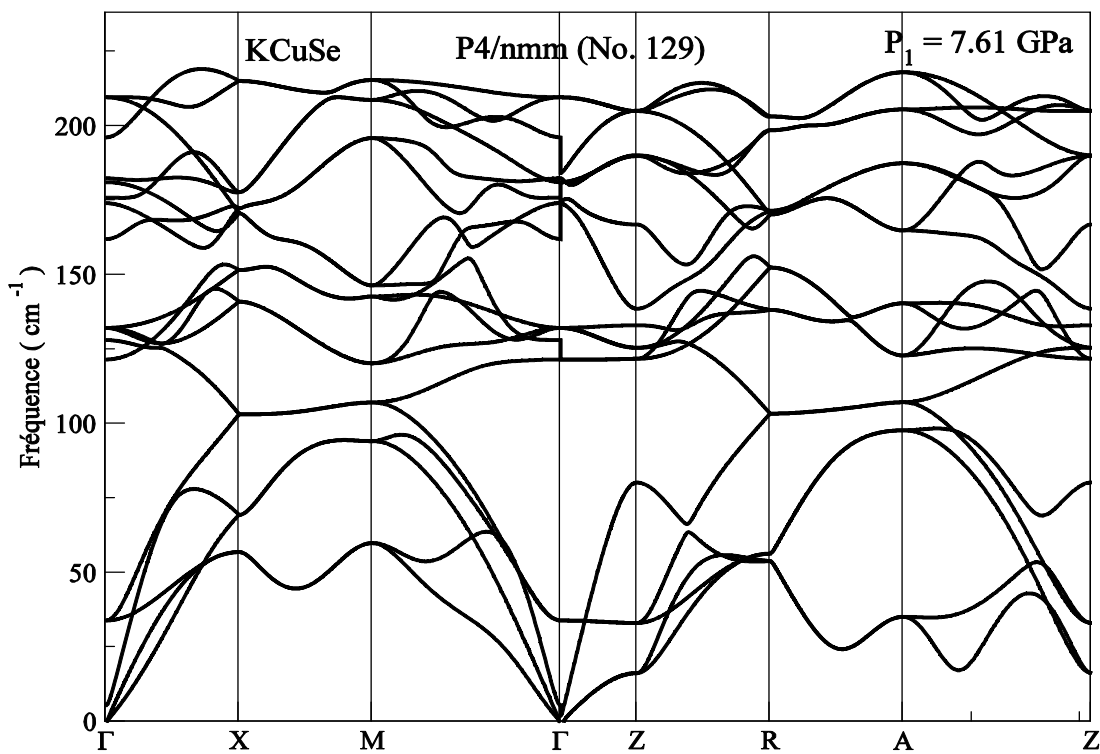


Figure 3.22 : Spectres de phonons calculés pour KCuSe dans leur structure tétragonale $P4/nmm$ à $P = 7,61$ GPa

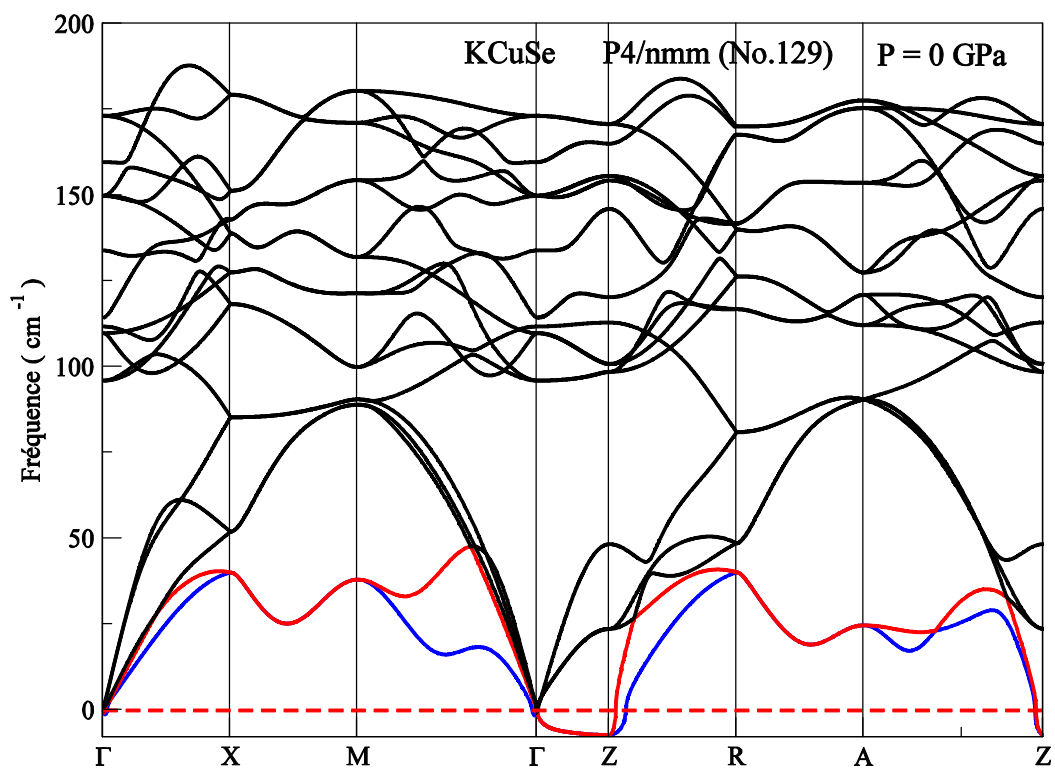


Figure 3.23 : Spectres de phonons calculés pour KCuSe dans leur structure tétragonale P4/nmm à P = 0 GPa

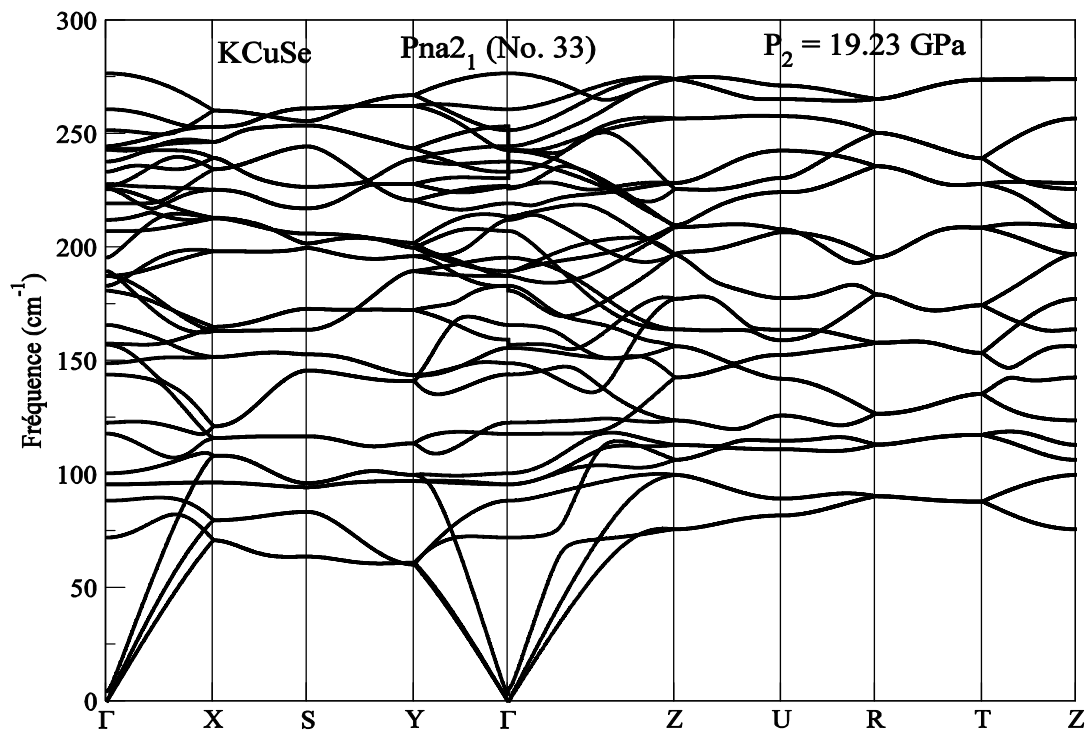


Figure 3.24 : Spectres de phonons calculés pour KCuSe dans leur structure orthorhombique Pna₂₁ à P = 19.23 GPa

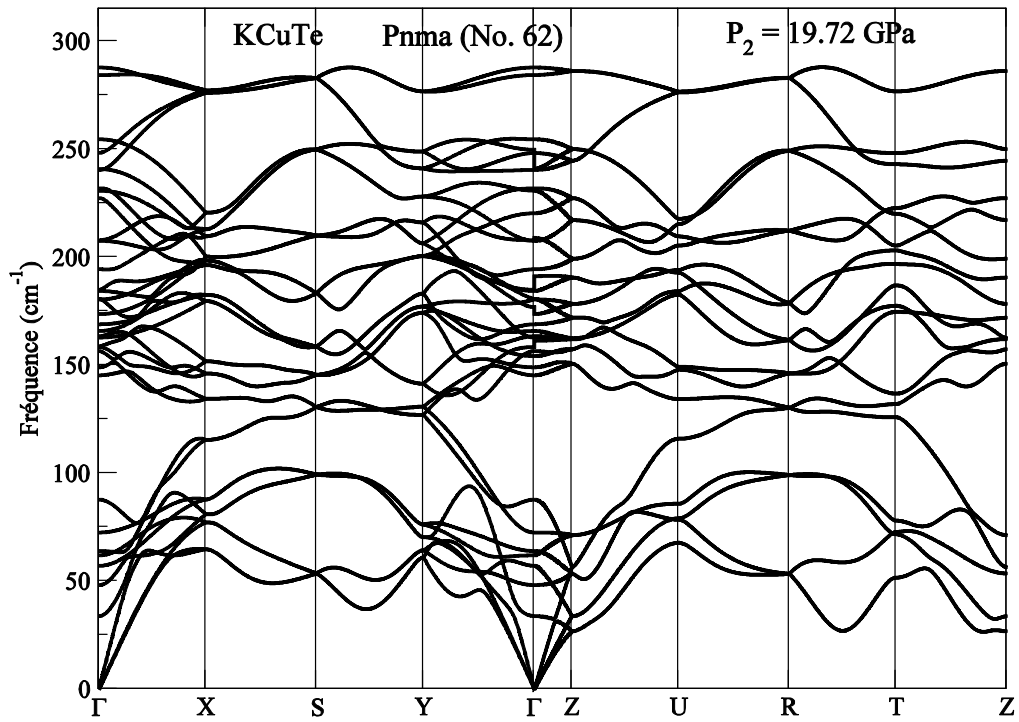


Figure 3.25: Spectres de phonons calculés pour KCuTe dans leur structure orthorhombique Pnma à $P = 19,72\text{GPa}$

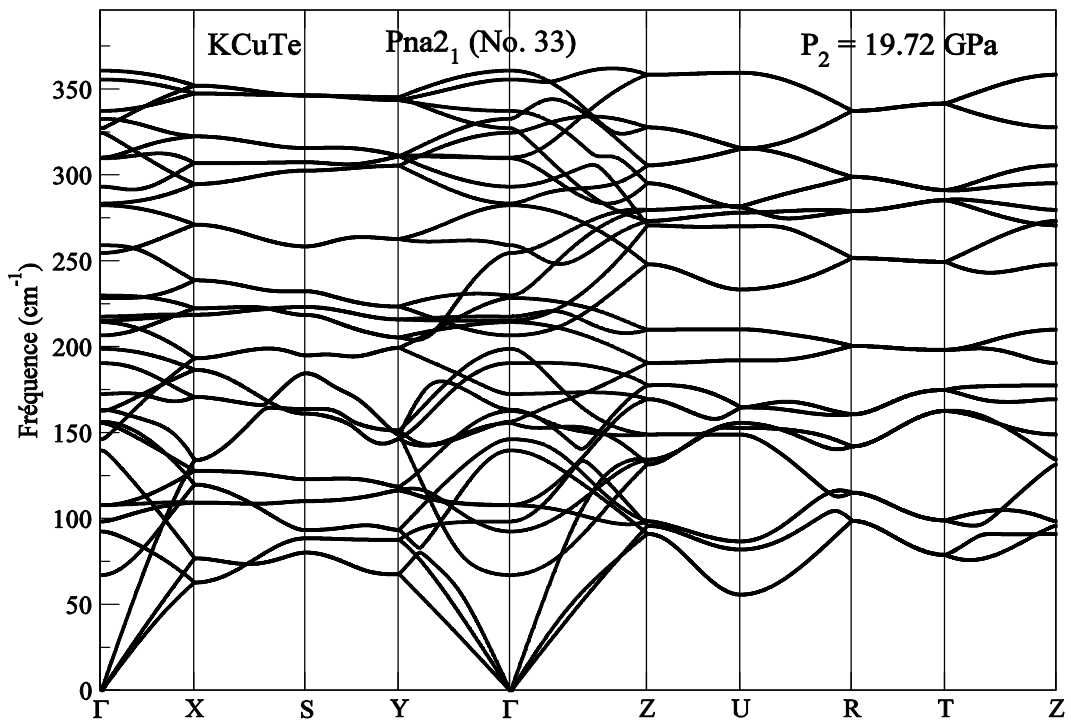


Figure 3.26 : Spectres de phonons calculés pour KCuTe dans leur structure orthorhombique Pna₂₁ à $P = 19,72\text{GPa}$

3.7. Propriétés thermiques :

L'étude des propriétés thermiques des composés est un sujet important, car elle fournit des informations sur l'effet de la haute température et de la pression élevée sur leurs comportements, qui peuvent être importantes pour leurs applications. Les propriétés thermiques des deux composés KCuSe et KCuTe sont étudiées en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le programme Gibbs2 [58]. Dans cette approche quasi harmonique, dans laquelle le mouvement vibratoire est pris en compte par le modèle de Debye, la fonction de Gibbs non équilibrée $G^*(V; P; T)$ est donnée par [78] :

$$G^*(V; P; T) = E(V) + P V + F_{vib}(\Theta(V); T) \quad (3-11)$$

où $E(V)$ représente l'énergie totale par cellule élémentaire, P représente la pression externe, V est le volume de la cellule et $F_{vib}(\Theta(V); T)$ est la contribution des vibrations du réseau à l'énergie libre de Helmholtz, qui peut être calculée à l'aide du modèle de Debye de la densité d'états analytique, comme suit [78] :

$$F_{vib}(\theta(V); T) = nk_B T \left[\frac{9\theta}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}} \right) - D \frac{\theta}{T} \right] \quad (3-12)$$

où n est le nombre d'atomes par unité de formule et l'intégrale de Debye $D(y)$ est donnée par :

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (3-13)$$

et

$$x = \frac{h\omega}{k_B T} \quad (3-14)$$

Pour un solide isotrope, la température de Debye est donnée par [78] :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[6\pi V^{\frac{1}{2}} n \right]^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}}, \quad (3-15)$$

où M est la masse moléculaire par cellule unitaire,

σ est le coefficient de Poisson et B_s est le module d'élasticité adiabatique est approximativement donné par le module statique :

$$B_s \cong B = V \left\{ \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right\} \quad (3-16)$$

où E est l'énergie totale, $f(\sigma)$ est donné dans les références [79,80]. Le volume d'équilibre $V(T, P)$ est obtenu à partir de la relation [78] :

$$\left(\frac{\partial G^*(V;T,p)}{\partial V} \right)_{p,T} = 0 \quad (3-17)$$

Ensuite, le module d'élasticité isotherme, la capacité thermique C_V et le coefficient de dilatation thermique α sont donnés par :

$$B_T = V \left(\frac{\partial^2 G^*(V;T,p)}{\partial V^2} \right)_{p,T} \quad (3-18)$$

$$C_V = 3nk_B \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - \frac{\frac{3\theta}{T}}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1} \right] \quad (3-19)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (3-20)$$

où γ est le paramètre de Grüneisen donné par :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (3-21)$$

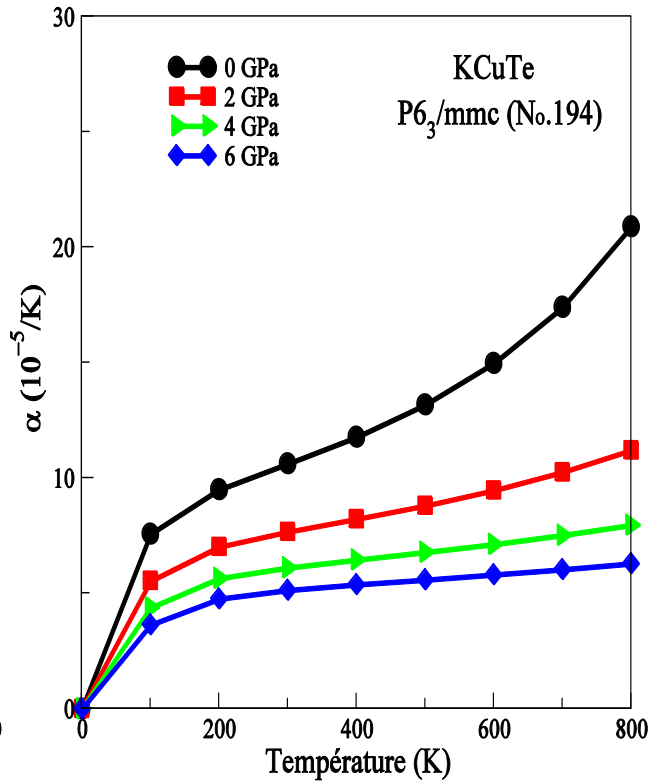
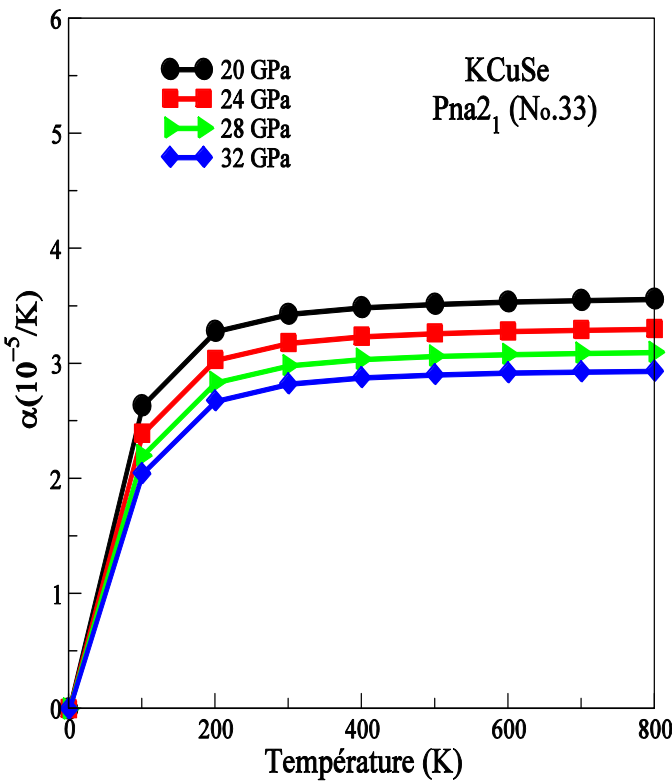
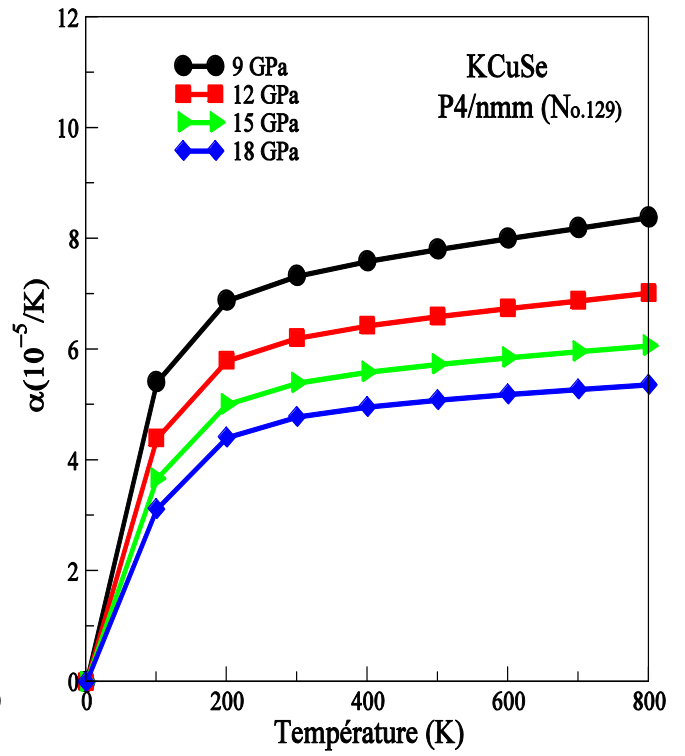
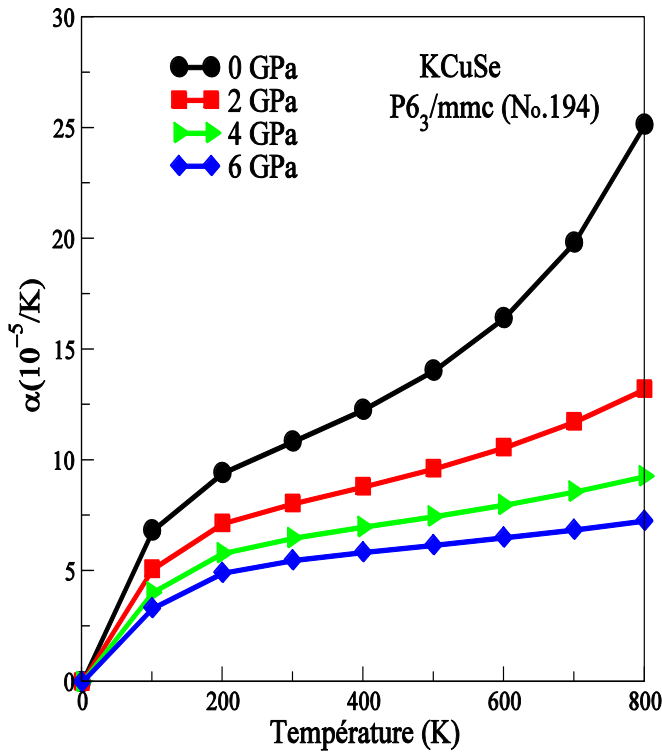
La capacité thermique C_p peut être déduite facilement de la relation suivante:

$$C_p = C_V (1 + \alpha \gamma T) \quad (3-22)$$

Les propriétés thermiques sont déterminées dans la gamme de température de 0 à 800 K. Les valeurs du coefficient de Poisson utilisées sont celles calculées pour chaque phase comme indiqué dans le **tableau 3.5**

La variation du coefficient de dilatation thermique α , avec la température pour différentes pressions pour les composés étudiés KCuSe et KCuTe dans leurs phases possibles est montrée dans les **figures 3.27** et **3.29**, respectivement. Ces résultats sont cohérents avec la variation du volume en fonction de la

température et de la pression. Le coefficient de dilatation thermique augmente avec la température à une pression donnée. Le taux d'augmentation de α avec la température diminue avec l'augmentation de la pression. A haute pression, l'effet thermique sur le coefficient de dilatation thermique est faible et principalement pour les structures orthorhombiques des deux composés, par exemple pour KCuTe dans la structure Pnma, α est presque constante au-delà de 200 K à 300°K, le coefficient le plus élevé est pour KCuSe ($10.86 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) et KCuTe ($10,62 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) dans la structure P $6_3/mmc$ à P = 0 GPa.



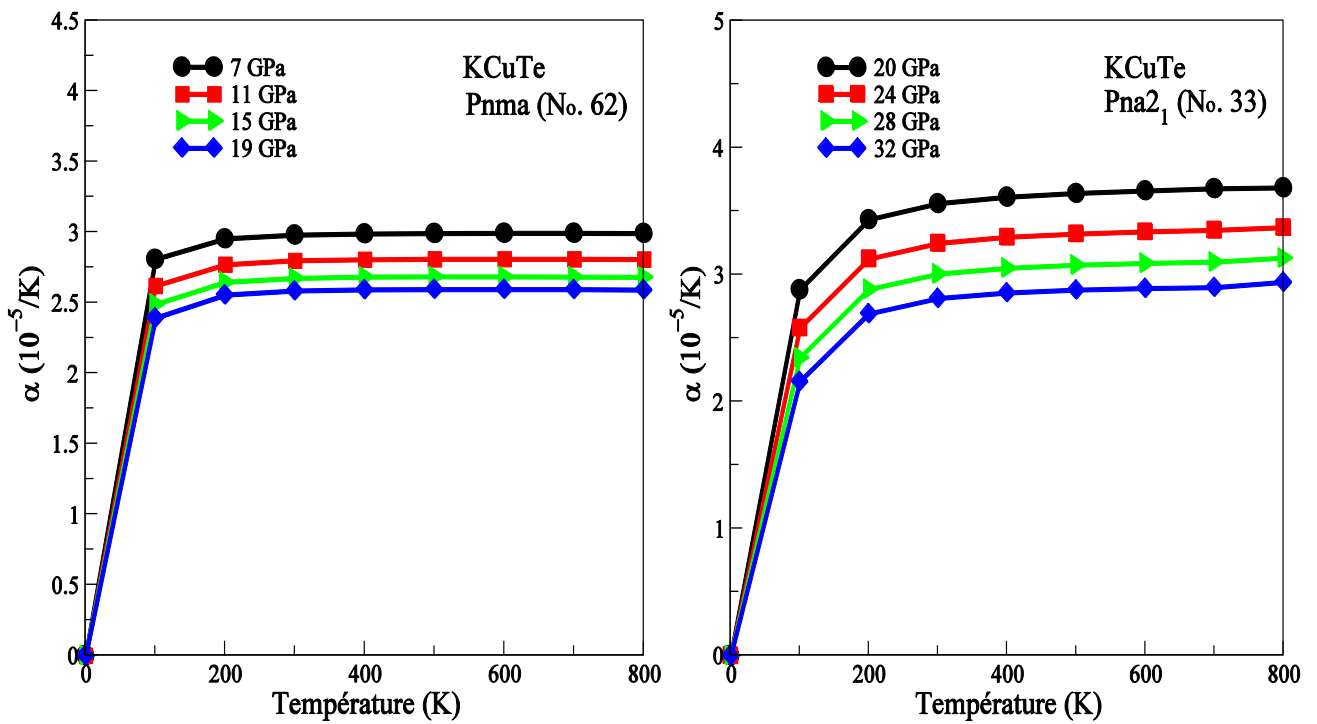
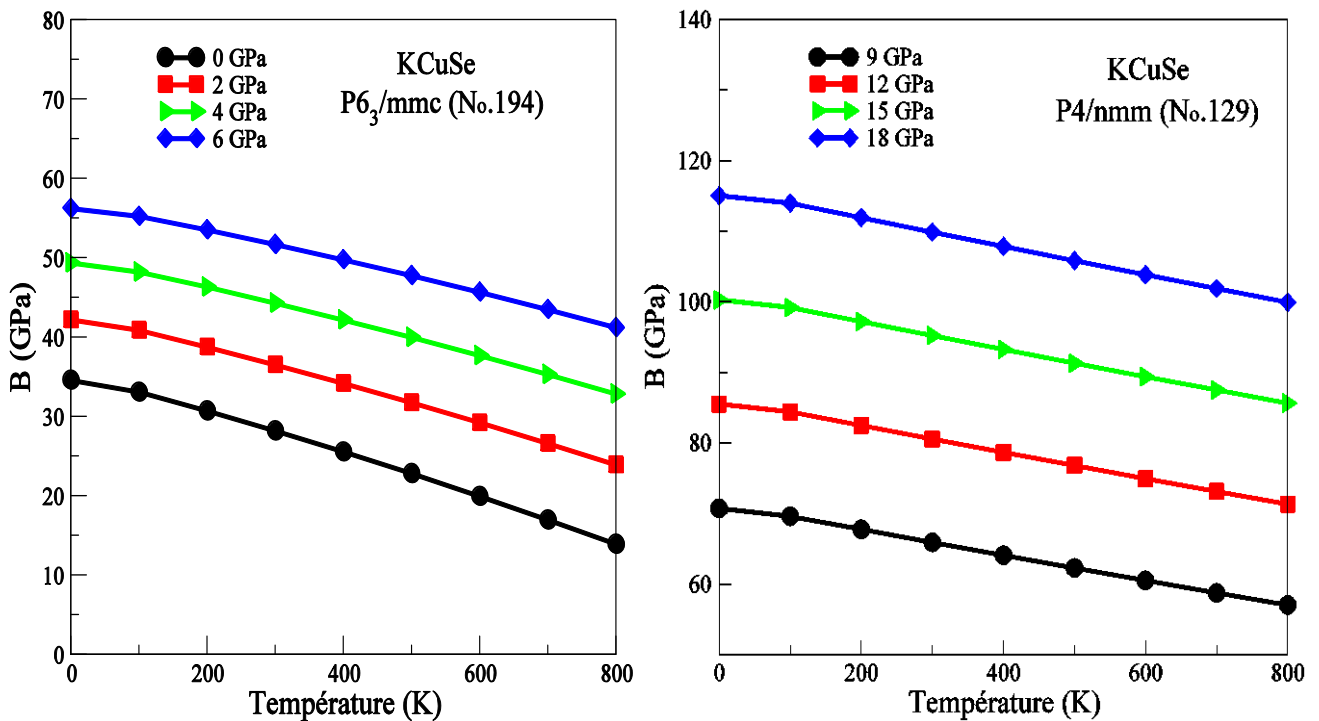


Figure 3.27 : Variation de la dilatation thermique avec la température pour différentes pressions pour KCuX (X = Se et Te) dans leurs différentes structures.



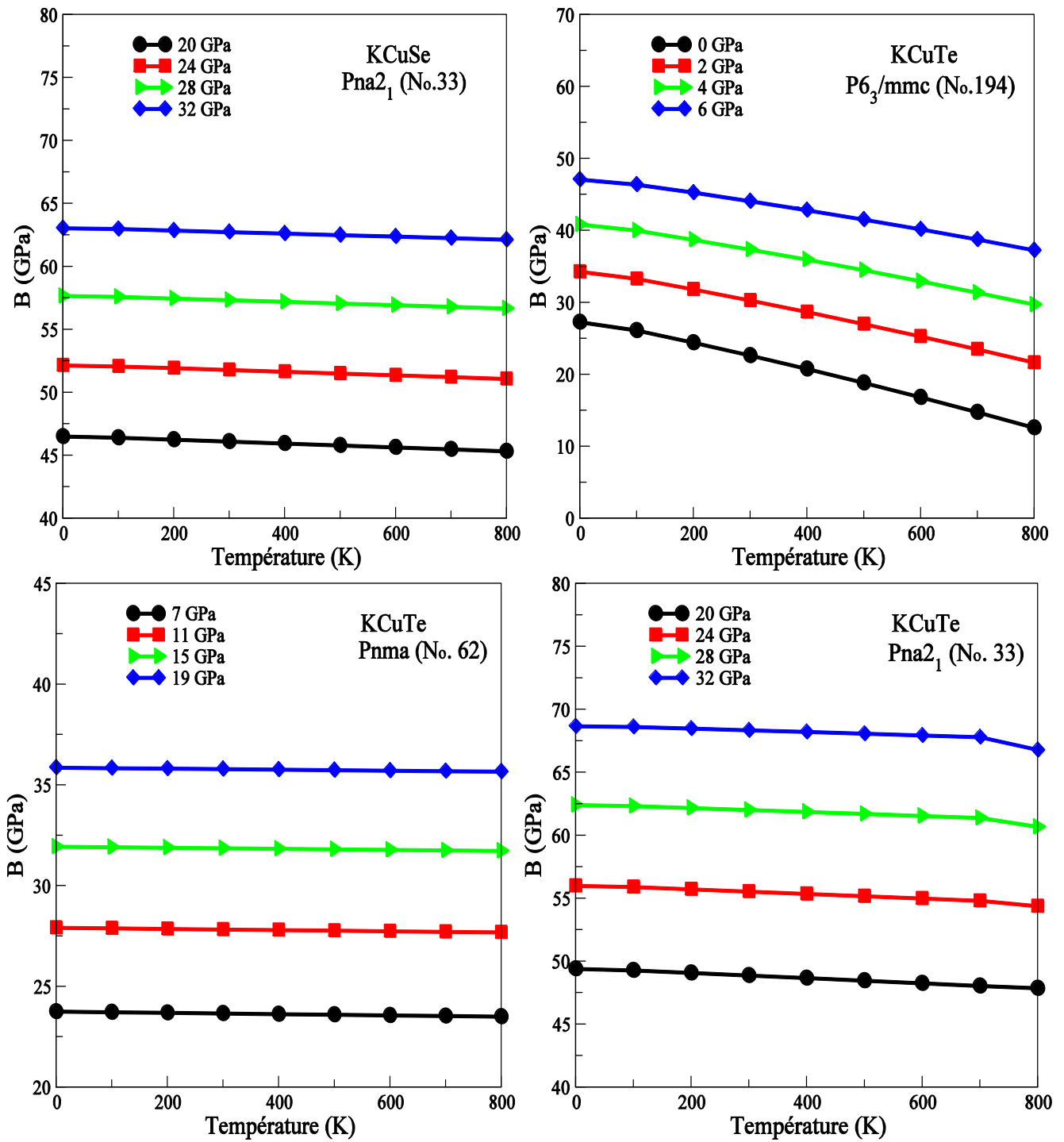
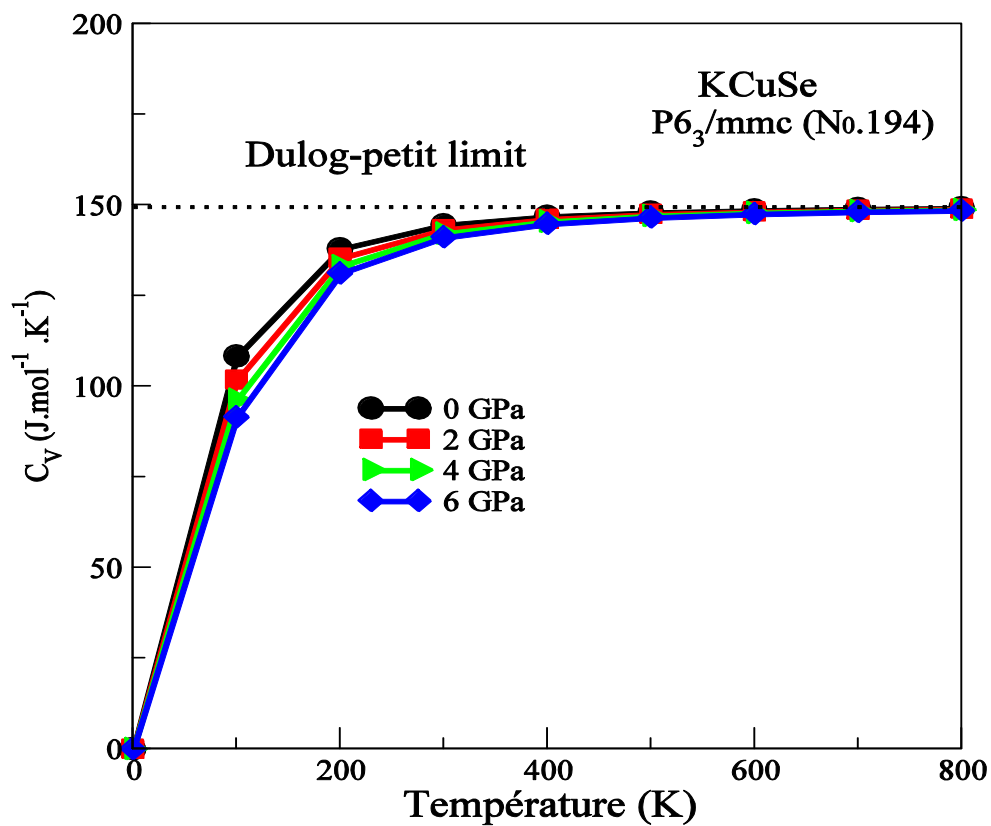
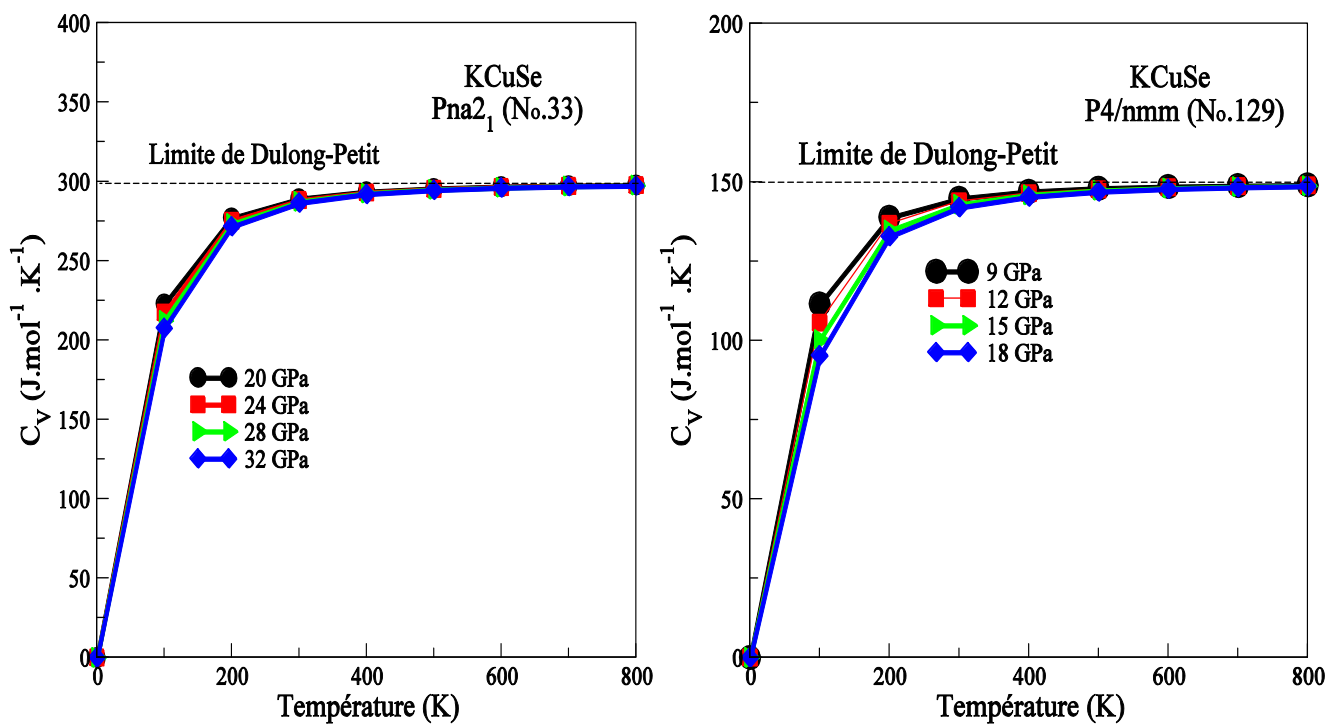


Figure 3.28 : Variation du module de compressibilité avec la température à différentes pressions pour $KCuX$ ($X = Se$ et Te) dans leurs différentes structures.



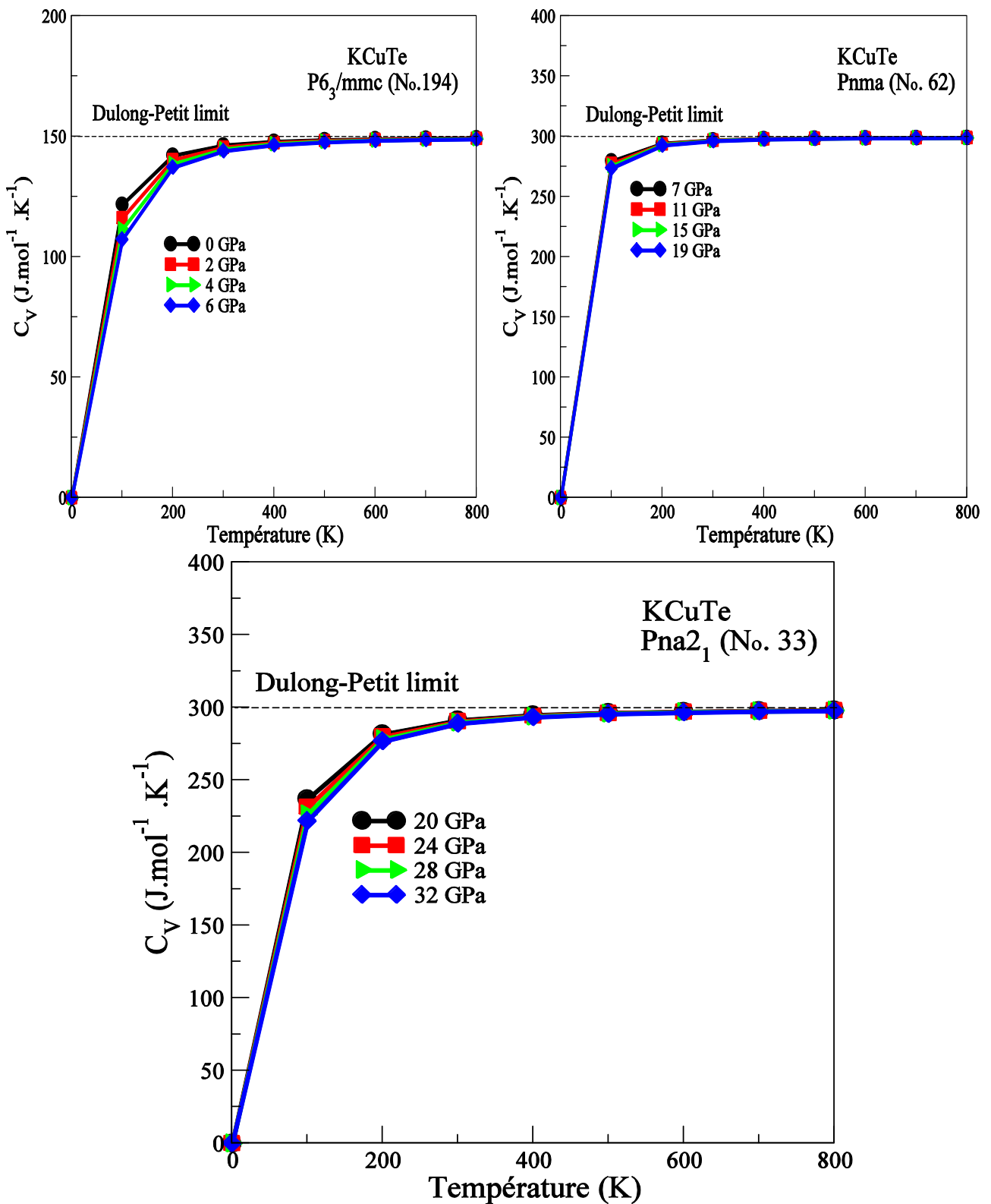


Figure 3.29 : Variation des chaleurs spécifiques C_v avec la température à différentes pressions pour KCu Se (X = Se et Te) dans leurs différentes structures.

La **figure 3.28** montre la variation du module de compressibilité avec la température dans la gamme 0-800 K pour différentes pressions pour le KCuSe et le KCuTe dans leurs phases possibles. Le module apparent augmente avec l'augmentation de la pression, c'est-à-dire l'effet de volume. Ceci indique que dans chaque phase, les deux matériaux deviennent moins compressibles lorsque la pression augmente. Le module de compressibilité diminue avec la température pour le KCuSe dans ses phases hexagonale et tétragonale et pour le KCuTe dans sa phase hexagonale, alors qu'il est presque constant dans les phases orthorhombiques.

La variation de la capacité thermique C_v , avec la température et la pression pour les deux composés dans leurs différentes phases possibles est présentée dans la **figure 3.27**. C_v montre une grande dépendance avec la température à basse température, qui est le résultat de la loi de T^3 de Debye [81] quand T est inférieure à 500 K. A haute température, C_v tend vers la limite de Dulong-Petit [82], $3nR$ (149,66118 pour les structures hexagonale et tétragonale et 299,32236 J/mol K pour les phases orthorhombiques), où R est la constante des gaz parfaits ($R = 8,31451$ J/mol K) et n est le nombre d'atomes dans la cellule élémentaire (6 pour les structures hexagonales et tétragonales et 12 pour les structures orthorhombiques). Pour une température fixe, C_v diminue avec la pression appliquée.

À pression nulle et à température ambiante, les deux composés ont presque la même valeur de C_v , ce qui implique que dans cette phase, la capacité de stockage ou de libération de chaleur des deux composés est égale. De plus, la plus grande valeur de C_v se situe dans les phases orthorhombiques.

La température de Debye des matériaux joue un rôle important dans la description des phénomènes associés aux vibrations du réseau [83]. Elle est liée à de nombreuses propriétés physiques, telles que la chaleur spécifique, la dilatation thermique et les constantes élastiques. Les résultats obtenus pour Θ_D en fonction de la température et de la pression hydrostatique pour KCuSe et KCuTe sont présentés dans la **figure 3.30**. Θ_D augmente avec l'augmentation de la pression alors qu'elle diminue avec la température, cette dernière diminution est très faible dans les phases orthorhombiques pour les deux composés. La tendance de la variation de Θ_D avec la température et la pression est similaire à celle rencontrée pour le module de compressibilité (**figure 3.29**), ce qui est en accord avec le fait que la température de Debye est proportionnelle au module de compressibilité. et qu'un matériau dur présente une température de Debye élevée.

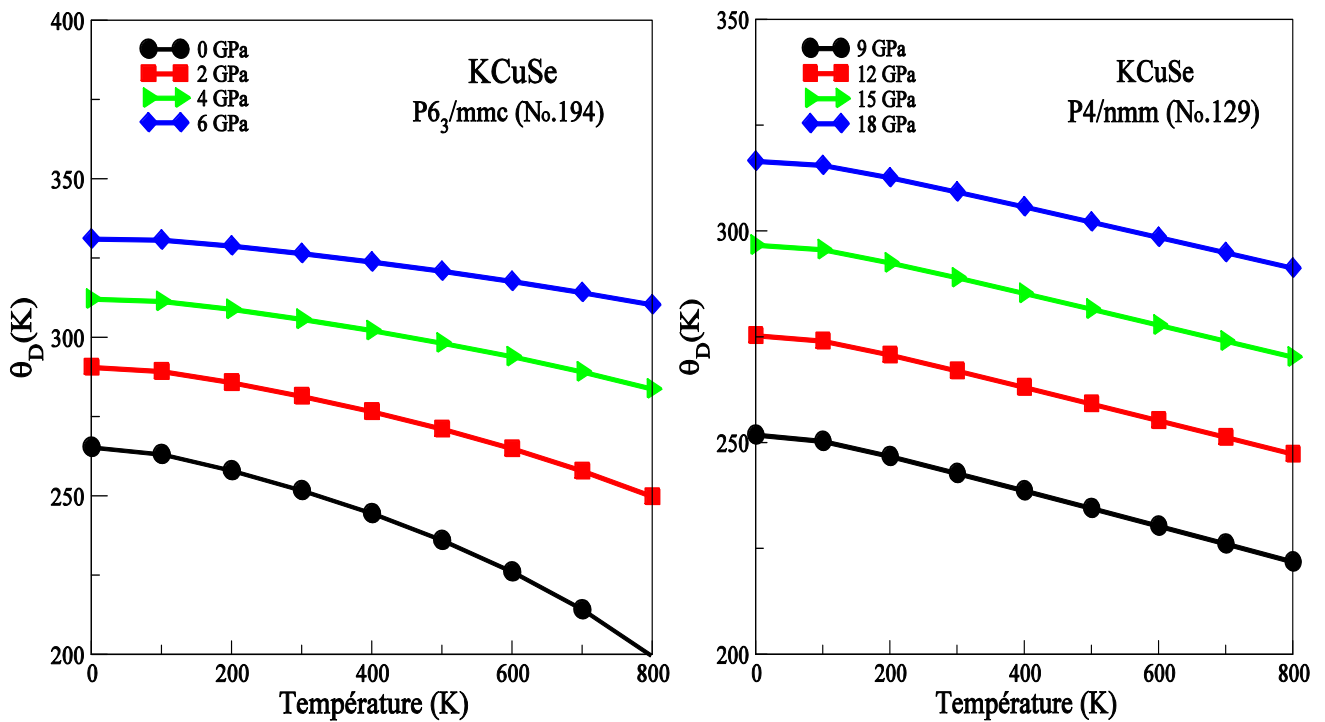
Il convient de noter qu'une température de Debye plus élevée implique une conductivité thermique associée plus élevée [84], dans ce contexte KCuTe a une conductivité thermique plus faible par rapport à KCuSe, ce qui pourrait avoir un grand facteur de mérite [85]

Malheureusement, à notre connaissance, il n'y a pas de données expérimentales et théoriques des grandeurs thermiques de ces composés pour comparer nos résultats. Par conséquent, notre travail pourrait servir de référence pour des travaux futurs. Nos résultats à $P = 0$ GPa et $T = 300$ K et 600 K sont comparés avec ceux de NaZnSb rapportés par Gu et al. [86] dans le **tableau 3.7**.

Compound	$\alpha(10^{-5}K)$		C_v (J mol $^{-1}$ K $^{-1}$)		θ_D (K)	
	T = 300	T = 600	T = 300	T = 600	T = 300	T = 600
KCuSe	10.858	16.431	144.514	148.601	251.910	226.270
KCuTe	10.624	14.975	146.397	148.969	199.670	182.680
NaZnSb	4.456 ^a	4.858 ^a	71.751 ^a	74.088 ^a	276.270 ^a	268.300 ^a

^aRef.[86].

Tableau 3.7 Les valeurs calculées de α , C_v et θ_D à $P = 0$ GPa et $T = 300$ K pour KCuSe, KCuTe dans la structure $P 6_3/mmc$ et NaZnSb dans la structure Cu_2Sb [86].



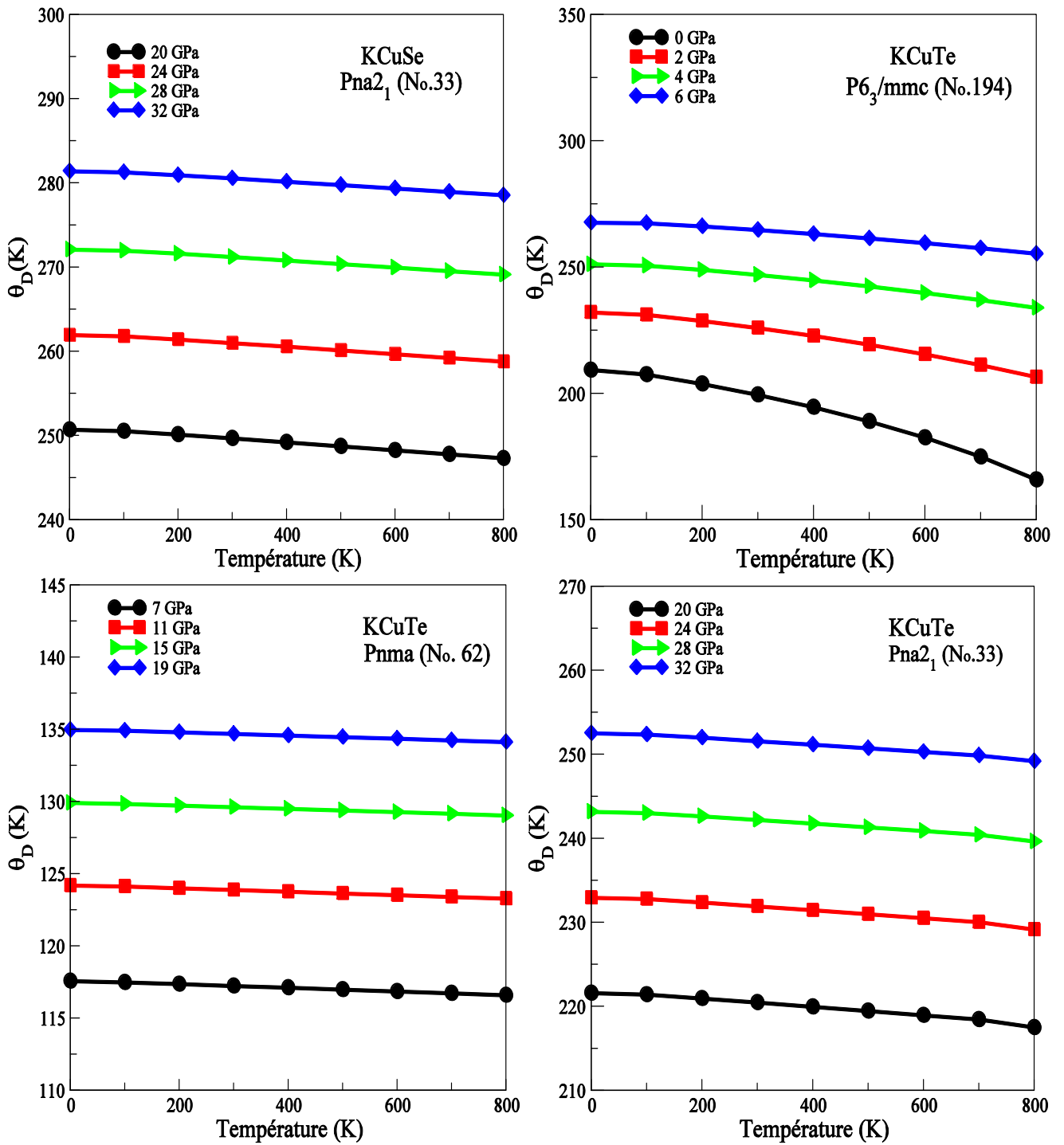


Figure 3.30 : Variation de température de Debye avec la température à différentes pressions pour KCuX (X = Se et Te) dans leurs différentes structures

Conclusion générale

En conclusion, cette étude des transitions de phase, propriétés élastique, dynamique et thermodynamiques de KCuSe et KCuTe dans leurs différentes phases est réalisée à l'aide de la méthode du pseudo-potential à onde plane combinée avec le modèle quasi-harmonique de Debye. Les paramètres structuraux d'équilibre calculés pour KCuSe et KCuTe sont en bon accord avec les paramètres expérimentaux rapportés. Sous l'effet de la pression, KCuSe présente une transition structurelle de la phase Ni₂In à la phase Cu₂Sb à 7,61 GPa, puis il se transforme de la structure Cu₂Sb à la *Pna2*₁ à 19,23 GPa. Pour KCuTe, deux transformations structurelles sont prédites, la première de la structure Ni₂In à celle Pnma à 6.20 GPa puis de cette dernière à la structure *Pna2*₁ à 19.72 GPa. Les constantes élastiques calculées satisfont les critères de stabilité mécanique à P = 0 GPa. Les conditions généralisées de stabilité sont également évaluées pour les différentes phases. Les modules élastiques, y compris le module de compressibilité, le module de cisaillement, le module de Young et le coefficient de Poisson sont également déterminés. Les deux composés sont fragiles dans le P6₃/mmc, alors qu'ils sont ductiles dans les autres phases. La variation des constantes diélectriques électroniques et statiques dans différentes polarisations avec la pression est prédite pour les deux matériaux dans leurs différentes structures. Grâce au modèle de Debye quasi-harmonique, la variation de la dilatation thermique, du module de compressibilité, de la température de Debye et de la capacité calorifique avec la température et la pression a été calculée avec succès et analysée en détail. On trouve qu'à température constante, la température de Debye augmente avec la pression hydrostatique tandis que la capacité calorifique diminue légèrement avec la pression hydrostatique.



Ab initio predictions of structures and physical properties of the KCuX (X = Se and Te) phases under pressure

M. Boualleg, B. Bennecer*, F. Kalarasse

Physics Laboratory at Guelma, Faculty of Mathematics, Computing and Material Sciences, University 8 Mai 1945 Guelma, P.O. Box 401, Guelma 24000, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

Ab initio calculations
Phase transitions
Lattice dynamics
Thermodynamic properties

ABSTRACT

Phase transition, elastic, vibrational and thermal properties of KCuSe and KCuTe are investigated via performing ab-initio calculations combined with quasi-harmonic Debye model. Our results show that these two compounds undergo two first order phase transitions. The calculated equilibrium structural parameters with the modified generalized gradient approximation (PBEsol) agree closely with available experimental values. The mechanical stability is investigated using the calculated elastic constants for all phases. The tetragonal structure of KCuSe is not mechanically stable beyond 8.04 GPa. For KCuTe, $C_{66} - P$ is negative below 7.76 GPa. The mechanical parameters for polycrystalline materials are determined within the framework of the Voigt–Reuss–Hill approximation. From the Poisson's ratio and the B/G relationship both compounds are brittle in the $P6_3/mmc$, while they are ductile in the other phases. The variation of the static and electronic elements of the dielectric tensor with pressure in the different phases is investigated. They show strong anisotropy and discontinuity at the transition pressure. The phonon spectra are also computed along high symmetry lines for both compounds in their different possible phases. The effect of pressure and temperature on the thermal expansion coefficient, bulk modulus, heat capacity and the Debye temperature is analyzed in detail.

1. Introduction

The ternary copper chalcogenides KCuX (X = Se and Te) have been synthesized and structurally characterized by Savelsberg and Schfer [1]. They found that these compounds crystallize in the non polar hexagonal Ni_2In -type structure with space group $P6_3/mmc$ (No. 194). There were no reported works until recently where Parveen and Vaitheeswaran [2] have published their results using the full potential linearized augmented plane wave method on the structural, electronic and optical properties of these ternary Zintl phases. Their structural optimizations were carried out using the pseudopotential method implemented in the plane wave self-consistent field (Pwscf) program [3]. They found that these compounds are narrow gap semiconductors which could be of great interest for infrared devices and thermophotovoltaics [4]. Despite these reported results, there is still a lack of information about the physical properties of these zintl compounds and to the best of our knowledge, there is no first principles report concerning the phase transitions, lattice dynamics and thermal properties.

Investigations of pressure induced phase transitions can be a rich source of information that helps in the understanding of the changes of the physical and structural properties of materials which can lead to a better extraction of the key parameters for their applications

under different conditions. This motivated us to investigate in this contribution the pressure induced phase transition, elastic properties and lattice dynamics using a pseudo potential method. The paper is organized as follows, in the next section we describe the method of calculations. In Section 3 we give the obtained results and discuss them. Finally, a conclusion is given in the last section.

2. Method and details of calculations

In this work, first principles computations were performed using the Vienna ab initio simulation package (VASP) code [5–7]. The ion–electron interaction is described by the projector augmented wave (PAW) method [8,9]. The modified generalized gradient approximation PBEsol [10] is used to describe the exchange–correlation interaction. Accurate convergence tests are performed in order to obtain reliable results. The cutoff energy of plane-wave basis was 400 eV. The Brillouin zone integrations were performed with the following k-point meshes; $12 \times 12 \times 6$ for the Ni_2In - ($P6_3/mmc$), the LiGaGe-type structure ($P6_3mc$ and the tetragonal Cu_2Sb -type structure ($P4/nmm$), $4 \times 6 \times 8$ for orthorhombic $Pna2_1$ structure, $6 \times 8 \times 4$ for orthorhombic $Pnma$ and $8 \times 8 \times 8$ for the cubic phases, according to the technique of Monkhorst and Pack [11]. All structural degrees of freedom

* Corresponding author.

E-mail address: bennecer.badis@univ-guelma.dz (B. Bennecer).

including unit cell volume and shape as well as atomic positions were relaxed simultaneously. Ground-state geometries were determined by minimizing stresses and Hellman–Feynman forces with the conjugate-gradient algorithm, until forces on all atomic sites were less than 10^{-6} eV Å⁻¹. The elastic constants are computed using the stress–strain relations [12].

Using the single crystal elastic constants, the polycrystal elastic parameters are computed by Voigt, Reuss and Hill approximations [13–15]. The phonon spectra are calculated using the super-cell approach as implemented in the phonopy package [16,17] using $3 \times 3 \times 2$, $2 \times 2 \times 2$, $2 \times 2 \times 2$ and $4 \times 4 \times 2$ conventional unit cell, with 36, 32, 32 and 64 atoms for the $P6_3/mmc$, Pnma, $Pna2_1$ and P4/nmm structure, respectively. The thermodynamic and thermal properties are evaluated using the Debye theory as implemented in Gibbs2 code [18]. The calculated band structure is processed using the VASPKIT toolkit [19].

3. Results

3.1. Phase transition and structural properties

In order to ascertain the stability and investigate the possible structural phase transitions, the total energy as a function of volume have been performed for eight possible structures for each of these two zintl studied compounds KCuX (X = Se and Te). These structures are the cubic α -, β - and γ -AgMgAs ($F\bar{4}3m$) (the atomic positions of Cu and X are the 4a(0,0,0) and 4c(1/4,1/4,1/4) Wyckoff positions, respectively, the K atom occupies the 4b(1/2,1/2,1/2) for the α -AgMgAs and 4d(3/4,3/4, 3/4) for the β -AgMgAs and for the γ -AgMgAs the K, Cu and X atoms occupy the 4c(1/4,1/4,1/4), 4a(0,0,0) and 4b(1/2,1/2,1/2), respectively.), the hexagonal Ni₂In ($P6_3/mmc$) and the LiGaGe ($P6_3mc$), the orthorhombic MgSrSi (Pnma) and the polar Pna2₁ and the tetragonal Cu₂Sb-type structure (P4/nmm). The variation of the energy with unit cell volume for the two compounds in the various considered structures are shown in Fig. 1. The experimentally reported hexagonal $P6_3/mmc$ for both compounds [1], is successfully reproduced by our GGA calculations. It is worth noting (see Fig. 1) that the layered non polar $P6_3/mmc$ structure and the polar E_{P6_3mc} one, in the neighborhood of the equilibrium volume are very close in energy, $\Delta E = E_{P6_3mc} - E_{P6_3/mmc}$, $\Delta E = 25 \cdot 10^{-7}$ Ha ($68 \cdot 10^{-6}$ eV) for KCuSe and $45 \cdot 10^{-7}$ Ha (1.31 eV) for KCuTe. Calculating the energy difference between the two states polar and the nonpolar high-symmetry one is a way to assess the switchability by comparing with known ferroelectrics [20]. The calculated energy differences of $68 \cdot 10^{-6}$ eV and $12 \cdot 10^{-6}$ eV for and KCuSe and KCuTe, respectively are quite low compared to 0.2 eV for PbTiO₃ and 0.02 eV for BaTiO₃ [21]. Therefore, the switchability from the non polar to the polar one is likely to happen in these two compounds.

The optimized equilibrium structural parameters for KCuX deduced from the fitting of the values of the energy as a function of volume with the equation of state of Vinet et al. [22] are given in Table 1, the experimental ones [1] and those calculated by Parveen and Vaitheeswaran [2] are also reported in this table. The atomic positions are given in Table 2. Our calculated values for the stable phases are very close to the experimental ones [1]. The volume of the unit cell is less than the measured one by 1.39% (+4.37% [2]) and 2.4%(+4.5% [2]) for KCuSe and KCuTe, respectively. It is clear from Figs. 1 and 2, the latter displays the variation of the enthalpy with pressure for both compounds, that under pressure the studied compounds undergo structural phase transitions. KCuSe exhibits a phase transition at 7.61 GPa from the non polar hexagonal $P6_3/mmc$ to the centrosymmetric tetragonal P4/nmm with a reduction of volume by 6.1%, then as pressure increases it transforms to the polar orthorhombic Pna2₁ phase at 19.23 GPa with a volume decrease of 16%. KCuTe undergoes two phase transitions, the first one from the high symmetry $P6_3/mmc$ structure to the orthorhombic Pnma one at 6.20 GPa, then from the Pnma to the polar orthorhombic Pna2₁ at 19.72 GPa. The values of the transition pressures are evaluated using the variation of enthalpy versus pressure as shown in Fig. 2. The volume variation with pressure for the two studied compounds is shown in Fig. 3.

Table 1

Structural parameters for the Ni₂In-type structure ($P6_3/mmc$), the tetragonal-type structure (P4/nmm) and the orthorhombic ($Pna2_1$) of KCuSe, and the Ni₂In-type structure, the Pnma structure, and the $Pna2_1$ structure of KCuTe.

			a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	B (GPa)	
KCuSe	$P6_3/mmc$	Cal.	4.12	4.12	9.62	141.41	35.61	
		Expt.	4.18 ^a	4.18	9.54 ^a	144.35	–	
		Others	4.21 ^b	4.21 ^b	9.79 ^b	150.67 ^b	–	
	P4/nmm	Cal.	4.22	4.22	7.42	132.46	27.05	
		Pna2 ₁	Cal.	9.84	6.94	4.90	334.88	13.83
KCuTe	$P6_3/mmc$	Cal.	4.40	4.40	9.99	167.22	27.87	
		Expt.	4.46 ^a	4.46 ^a	9.95 ^a	171.40 ^a	–	
		Others	4.51 ^b	4.51 ^b	10.17 ^b	179.12 ^b	–	
	Pnma	Cal.	6.44	4.30	12.63	350.10	11.36	
		Pna2 ₁	Cal.	10.31	7.57	5.02	391.86	10.72

^aRef. [1].

^bRef. [2].

4. Elastic properties

4.1. Single crystal elastic constants

The elastic constants (C_{ij}) and moduli are of extreme interest in both condensed matter theory and technological fields. The elastic constants determine the response of the materials to the external forces and play an important role in determining the strength of the compounds, which is the key in high temperature and pressure applications. In addition to being the most fundamental mechanical properties, the elastic constants provide valuable information about the bonding between atomic planes, the anisotropy character of the bonding, structural stability and sound speeds. Moreover, they are associated with specific heat, thermal expansion and Debye temperature. Therefore, knowledge of the elastic constants will be of great interest in understanding their behavior under different constraints [23]. The calculated C_{ij} in all possible phases for KCuSe and KCuTe at P = 0 GPa are displayed in Table 3, together with those reported in Ref. [2]. The obtained C_{ij} are all positive. They satisfy the mechanical stability criteria for all possible phases given in Refs. [24,25]:

Hexagonal phase:

$$C_{44} > 0, C_{11} > C_{12}, (C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2.$$

Tetragonal phase:

$$C_{ii} > 0 (i = 1, 3, 4, 6), (C_{11} - C_{12}) > 0, (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0, \\ [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] > 0.$$

Orthorhombic phase:

$$C_{ii} > 0 (i = 1 - 6), [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0, \\ (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0, (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0, (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0$$

indicating that these two compounds are mechanically stable.

For the hexagonal structure, C_{11} and C_{33} represent the elasticity in length. The other constants C_{12} , C_{13} , and C_{44} are associated with the elasticity in shape.

C_{11} is the largest compared to C_{33} for both compounds suggesting that the a-axis is less compressible under an uniaxial stress and that there are strong chemical bonds along the [100] direction. As C_{44} measures the hardness of a solid [26,27], the value of C_{44} is almost the same for both compounds in the hexagonal structure suggesting that their hardness is similar. But in the Pnma phase, it has the smallest value. For the orthorhombic Pna2₁, C_{11} , C_{22} and C_{33} are the highest for KCuTe. Pressure is a significant variable to tune a material's properties. The pressure affects the elastic constants. The variation of the C_{ij} with hydrostatic pressure for the studied compounds in their different possible phases is shown in Fig. 4. The diagonal elements C_{ii} describe

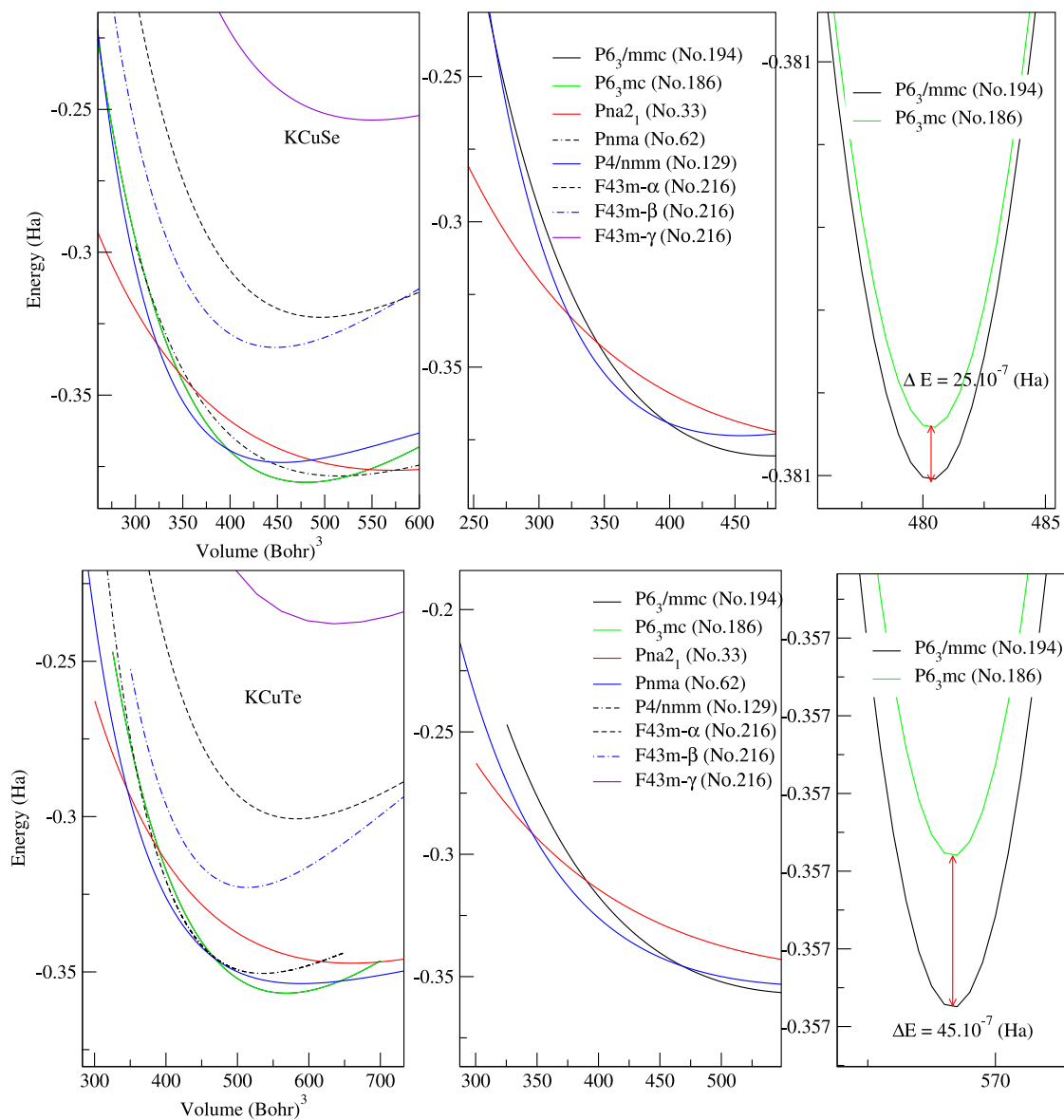


Fig. 1. Energy versus volume for the P4/nmm phase, the Pnma phase, the Pna2₁ phase, the AgMgAs phases, the P6₃/mmc phase and the P6₃mc phase of KCuX (X = Se and Te).

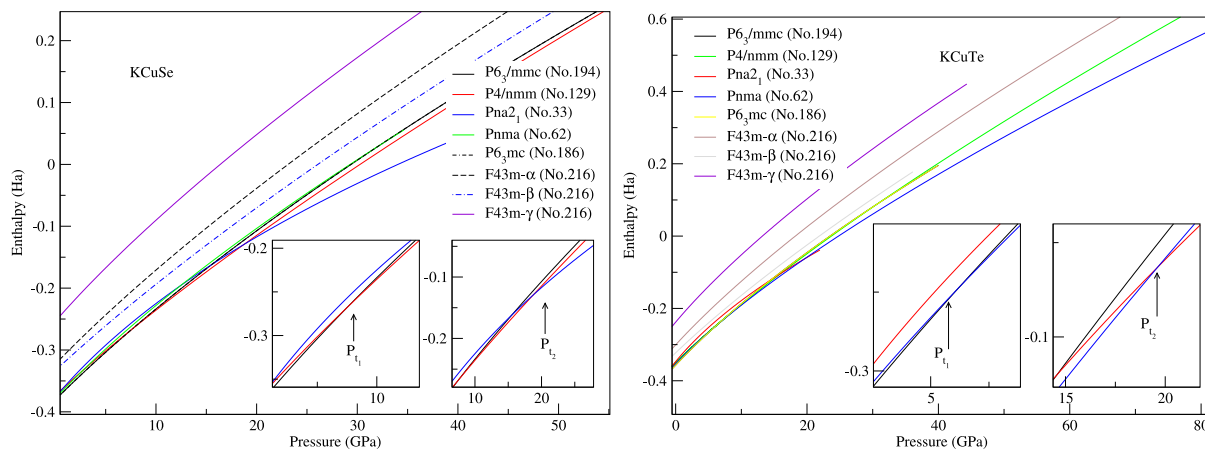


Fig. 2. Enthalpy variation versus pressure for all candidate phases of KCuX (X = Se and Te).

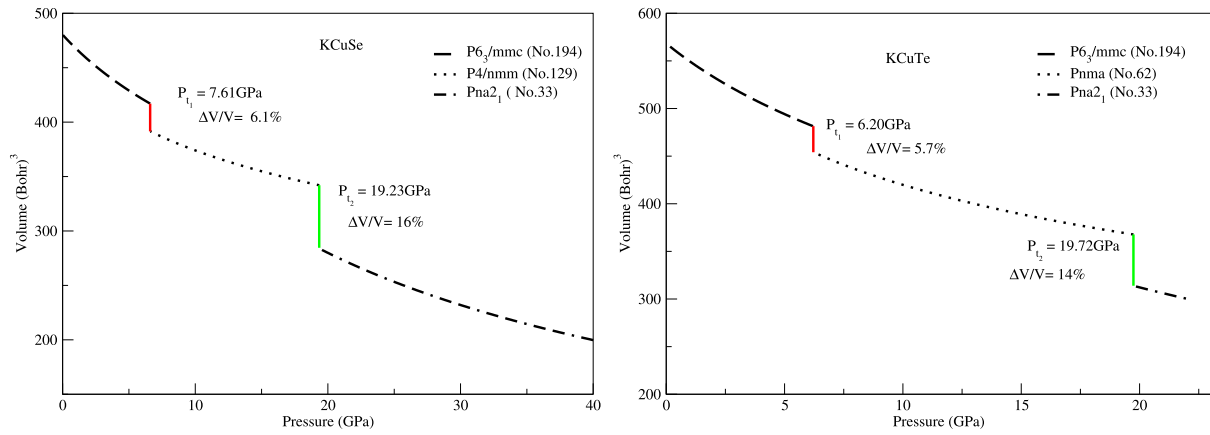


Fig. 3. Calculated pressure vs volume relationship for $KCuX$ ($X = \text{Se}$ and Te) in their possible structures.

Table 2

Atomic positions for the tetragonal-type structure ($P4/nmm$) and the orthorhombic ($Pna2_1$) of $KCuSe$, and the $Pnma$ structure, and the $Pna2_1$ structure for $KCuTe$.

			x_K	y_K	z_K	x_{Cu}	y_{Cu}	z_{Cu}	$x_{(\text{Se,Te})}$	$y_{(\text{Se,Te})}$	$z_{(\text{Se,Te})}$
KCuSe	$P4/nmm$	Cal.	0.25	0.25	0.331	0.75	0.25	0.0	0.25	0.25	0.811
	$Pna2_1$	Cal.	0.666	0.966	0.762	0.499	0.5	0.511	0.382	0.714	0.761
KCuTe	$Pnma$	Cal.	0.116	0.25	0.649	0.069	0.25	0.965	0.307	0.25	0.375
	$Pna2_1$	Cal.	0.331	0.957	0.761	0.499	0.499	0.511	0.876	0.220	0.761

Table 3

Calculated elastic constants (C_{ij}) for $KCuSe$ and $KCuTe$ in their different phases.

Compound	Phase	Elastic constants (GPa)									
		C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	
KCuSe	$P6_3/mmc$	91.70	30.18	10.09			41.02	14.04			30.76
		109.02 ^a	44.31 ^a	24.82 ^a			55.27 ^a	27.22 ^a			
	$P4/nmm$	113.69	29.99	50.64			106.77	8.61			38.35
	$Pna2_1$	110.42	72.71	65.31	159.29	53.99	147.62	47.03		71.95	51.67
KCuTe	$P6_3/mmc$	92.45	36.06	11.27			36.04	13.71			28.20
		105.67 ^a	26.75 ^a	20.60 ^a			44.21 ^a	23.63 ^a			
	$Pnma$	78.01	28.80	30.24	93.25	30.40	45.44	0.65		32.89	28.10
	$Pna2_1$	157.98	61.73	69.64	167.53	54.58	155.45	55.84		31.92	41.41

^aRef. [2].

the crystal stiffness under uniaxial compression and shear, while the off diagonal elements C_{ij} ($i \neq j$) correspond to biaxial compression and distortion of the crystal [28]. Our results show that the diagonal element of the elastic tensor (C_{ii}) are anisotropic. The elastic constants increase with pressure, except C_{44} in the $P4/nmm$ structure, which decreases with pressure and C_{55} in the $Pna2_1$, this one increases until $P = 30.10$ GPa and starts decreasing for $KCuSe$. C_{44} becomes negative at 13.27 GPa, this elastic instability indicates that there should be a structural phase transition (see section phase transition and structural properties). In fact, we found from the variation of the energy with volume that this compound undergoes a structural phase transition from the tetragonal phase $P4/nmm$ to the orthorhombic $Pna2_1$ one at 19.23 GPa. In order to get more insight to the stability of these two compounds with pressure, we evaluated the generalized stability conditions which are given in Ref. [23]:

(a) Hexagonal structure:

$$h_1 = (C_{11} - P) > 0, h_2 = (C_{33} - P) > 0, h_3 = (C_{44} - P) > 0, \\ h_4 = (C_{11} - P)(C_{12} - P) > 0, h_5 = (C_{11} + C_{12})(C_{33} + P) - 2(C_{13} + P)^2 > 0$$

(b) Tetragonal structure:

$$t_1 = (C_{11} - P) > 0, t_2 = (C_{33} - P) > 0, t_3 = (C_{44} - P) > 0, \\ t_4 = (C_{66} - P) > 0, t_5 = (C_{11} - C_{12} - 2P) > 0, \\ t_6 = (C_{11} + C_{33} - 2C_{13} - 4P) > 0, t_7 = (C_{11} + C_{33} - 2C_{13} - 4P) > 0$$

(c) Orthorhombic structure:

$$o_1 = (C_{11} - P) > 0, o_2 = (C_{22} - P) > 0, o_3 = (C_{33} - P) > 0, \\ o_4 = (C_{44} - P) > 0, o_5 = (C_{55} - P) > 0, o_6 = (C_{66} - P) > 0, \\ o_7 = (C_{11} + C_{22} - 2C_{12} - 4P) > 0, o_8 = (C_{11} + C_{33} - 2C_{13} - 4P) > 0, \\ o_9 = (C_{22} + C_{33} - 2C_{23} - 4P) > 0, \\ o_{10} = (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23} + 3P) > 0$$

The mechanical stability for both compounds in their different phases is shown in Fig. 5. The tetragonal structure of $KCuSe$ is not mechanical stable beyond 8.04 GPa. For $KCuTe$, in its orthorhombic structure $C_{44} - P$ is negative below 7.76 GPa which is almost equal to the transition pressure of 6.20 GPa from the hexagonal $P6_3/mmc$ structure to orthorhombic $Pnma$ one for this compound as shown in Figs. 3 and 5.

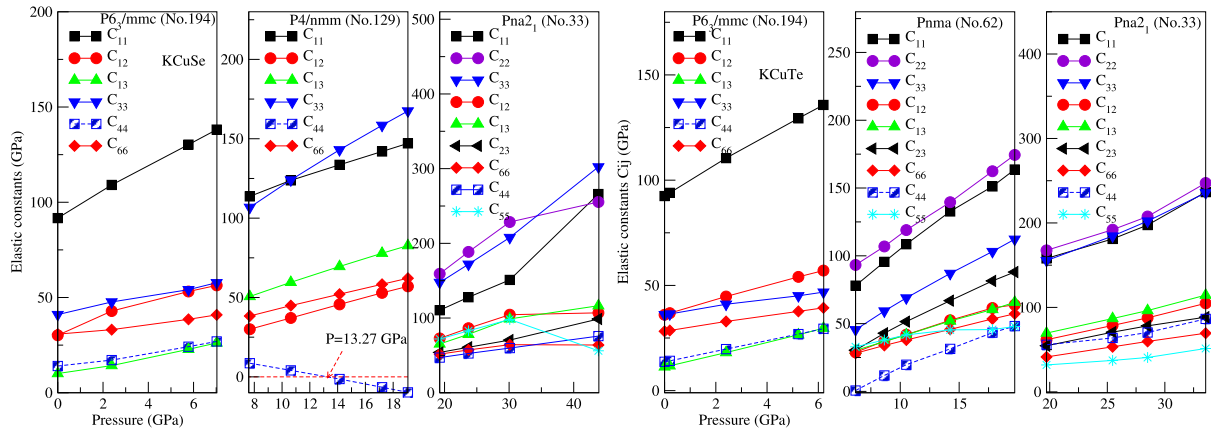


Fig. 4. The variation of the elastic constants with pressure KCuX (X = Se and Te) in their possible structures.

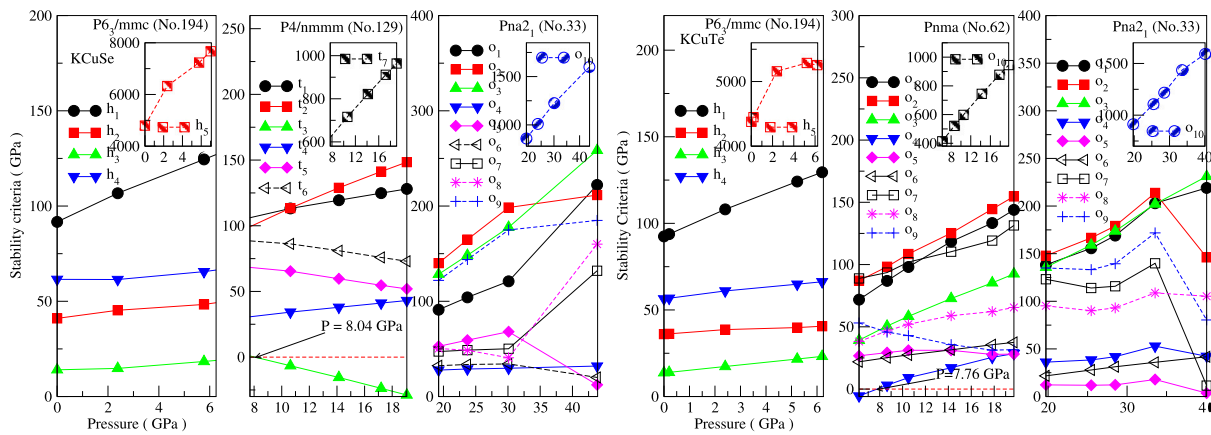


Fig. 5. The variation of the polycrystalline elastic moduli with pressure for KCuX (X = Se and Te) in their possible structures.

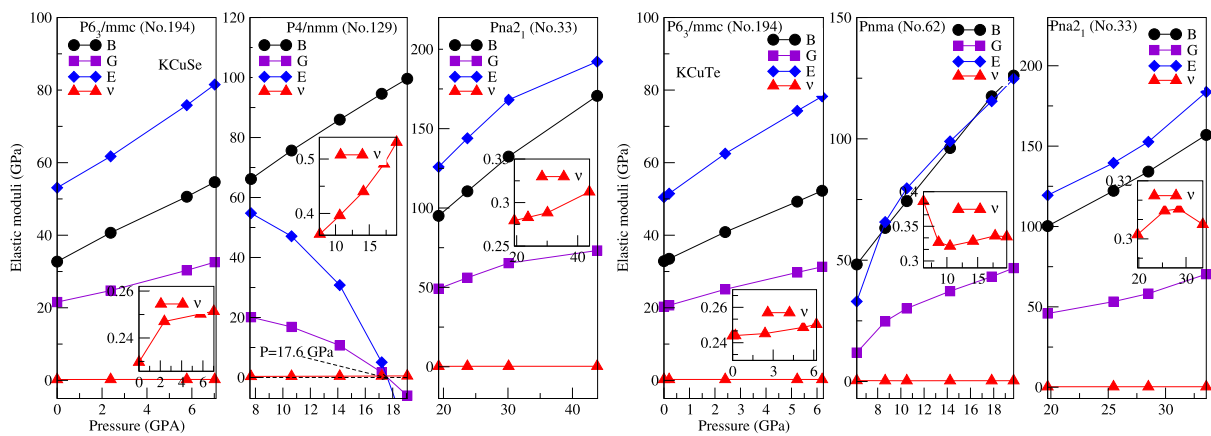


Fig. 6. The variation of the different stability criteria with pressure for KCuX (X = Se and Te) in their possible structures. The stability criteria equations are given in the text.

4.2. Polycrystalline elastic moduli

For polycrystalline materials, the bulk modulus (B), shear modulus (G), Young's modulus (E), and Poisson's ratio (ν) are the most interesting elastic properties for applications. These mechanical properties are related to the single-crystal elastic constants as indicated in the Refs. [24,29], which are generally evaluated using the Voigt–Reuss–Hill

approximations [13–15]; $M_H = M = (1/2)(M_R + M_V)$, where $M = B, G$, and the subscripts H, R and V refer to Hill, Reuss and Voigt averages, respectively. Young's modulus and Poisson's ratio are obtained by the following formulas: $E = 9BG/(3B + G)$ and $\nu = (3B - 2G)/[2(3B + G)]$.

The brittle and ductile behaviors of solids can be predicted through the values of B_H/G_H ratio and Poisson's ratio. If B_H/G_H (Pugh criterion) is bigger (lesser) than 1.75, the material is considered ductile

Table 4

Calculated bulk modulus B (B_R , B_V denotes Voigt bulk modulus and Reuss bulk modulus), shear modulus G (G_R and G_V denote Voigt shear modulus and Reuss shear modulus), Young's modulus E all in (GPa) and Poisson's ν , B/G ratio for KCuSe and KCuTe in their different phases.

Compound	Phase	Polycrystalline elastic moduli								
		B_V	B_R	B	G_V	G_R	G	E	ν	B/G
KCuSe	$P6_3/mmc$	36.127	29.32	32.72	23.37	19.78	21.58	53.074	0.2297	1.51
	$P4/nmm$	–	–	44.02 ^a	–	–	28.16 ^a	71.82 ^a	0.249 ^a	1.56
	$Pna2_1$	66.30	66.03	66.17	24.64	15.75	20.11	54.77	0.362	3.29
KCuTe	$P6_3/mmc$	89.042	101.088	95.065	49.152	49.246	49.199	125.88	0.279	1.932
	$P6_3/mmc$	37.57	28.14	32.85	21.94	18.636	20.29	50.48	0.243	1.62
	$Pnma$	–	–	36.16 ^a	–	–	26.67 ^a	68.57 ^a	0.213 ^a	1.36
KCuTe	$Pnma$	43.96	52.52	48.24	20.81	2.99	11.90	32.10	0.386	4.053
	$Pna2_1$	94.76	105.77	100.26	45.50	46.26	45.88	119.43	0.301	2.185

^aRef. [2].

Table 5

Calculated electronic and static dielectric tensor elements, ϵ_∞ and ϵ_0 , respectively, for KCuSe and KCuTe in their different phases.

Compound	Phase	Dielectric tensor elements					
		ϵ_∞^{xx}	ϵ_∞^{yy}	ϵ_∞^{zz}	ϵ_0^{xx}	ϵ_0^{yy}	ϵ_0^{zz}
KCuSe	$P6_3/mmc$	49.65	49.65	3.95	55.92	55.92	7.07
	$P4/nmm$	8.00	8.00	5.70	10.83	10.83	7.91
	$Pna2_1$	8.59	7.49	8.74	10.87	9.45	10.67
KCuTe	$P6_3/mmc$	9.94	9.94	4.23	12.76	12.76	6.53
	$Pnma$	9.29	9.40	6.91	13.48	12.13	11.37
	$Pna2_1$	3193.52	21.96	11.49	3196.24	33.11	12.27

(brittle) [30]. Similarly, when Poisson's ratio is bigger than 0.26 it is related to ductile compounds [31].

The calculated elastic moduli are displayed in Table 4, together with those reported in Ref. [2], which are a lit bit higher than our calculated values. The values of the bulk modulus, which reflects the resistance of solids to volume change, in the stable phase are close to those obtained from energy minimization (see Table 1). Young's modulus, which is related to stiffness of the materials, the bigger its values the stiffer the material, is higher in the orthorhombic $Pna2_1$ phase for both compounds. The B_H/G_H ratio for KCuSe and KCuTe indicates that these compounds are brittle in the stable phase but they are ductile in the other phases, these results are consistent with the computed values of Poisson's ratio; i.e. $\nu > 0.26$.

Under pressure, the elastic moduli increase with pressure (see Fig. 6), except E and G in the tetragonal structure for KCuSe and ν for KCuTe in the orthorhombic phases. E and G for tetragonal KCuSe become negative at 17.6 GPa, this is due to the variation of C_{44} with pressure see Refs. [24,29] and Fig. 4. ν decreases in the $Pnma$ structure and increases then decreases in $Pna2_1$ one. These values of ν are smaller than 0.26 in the $P6_3/mmc$ for both compounds, but they are larger than 0.26 in the other phases consistent with the variation of B/G with pressure in the different phases.

4.3. Lattice dynamics

4.3.1. Dielectric tensor

We have calculated the values of the elements of the electronic and static dielectric tensors ϵ_∞ and ϵ_0 , respectively for the studied compounds in their different phases which are displayed in Table 5. They are anisotropic. The electronic dielectric tensor elements are related to the refractive index of the compounds, i.e., $n^{aa} = (\epsilon_\infty^{aa})^{1/2}$. We note that these two compounds in their stable structure are negative uniaxial materials ($\epsilon_\infty^{zz}/\epsilon_\infty^{xx} < 1$; i.e., z is the extraordinary axis).

We have also investigated the variation of elements of the dielectric tensor with pressure and the results are shown in Fig. 7. In the $P6_3/mmc$ phase ϵ_∞ decreases with the applied hydrostatic pressure consistent with the increase of the gap with pressure [2]. There are discontinuities in the values of the elements of the dielectric tensor at the transition,

and the highest discontinuity is for KCuTe in the polar orthorhombic $Pna2_1$ structure along the x direction. Furthermore we have calculated the band structure using the GGA approximation for both compounds in their different possible phases, the results show that in all phases the two compounds are semiconductors (see Figs. S1–S3 in supplementary data), except KCuTe which becomes metallic in the $Pna2_1$ structure (see Fig. 8), this might be an explanation to the high value of ϵ_∞^{xx} in this phase. Furthermore, a point to be added is that KCuSe remains semiconductor in the $Pna2_1$ structure at P = 23.71 and 30.10 GPa, while one notices a decrease in the gap value (see Fig. S3).

4.3.2. Phonon dispersion

The phonon dispersion curves along high-symmetry directions for the studied compounds in their possible phases at different pressures are calculated using PHONOPY program [17]. Here, we just display those of KCuSe and KCuTe in their stable phase, i.e., the $P6_3/mmc$ structure in Fig. 9. All the other curves are displayed in the supplementary material. Fig. 9 shows that all the frequency values are positive indicating their stability in this structure. For KCuSe in the tetragonal structure at P = 7.61 GPa all the frequencies are positive (see S4), while at P = 0 GPa the spectrum has imaginary values as shown in S4, indicating that it is instable in this structure at P = 0 GPa. The phonon spectrum of KCuSe in the orthorhombic $Pna2_1$ structure is shown in S5. For KCuTe in its orthorhombic structures, the phonon spectra are given in S6. However, the small imaginary branch encountered around the Γ point in the hexagonal structure is due to the limited supercell size used in the phonon calculations as reported in [32].

4.4. Thermal properties

The study of the thermal properties of compounds is an important subject, since it provides insight regarding the effect of high temperature and high pressure, on their behaviors, which might be important to their applications. The thermal properties of the KCuSe and KCuTe are investigated using the quasi-harmonic Debye model implemented in the Gibbs2 program [18]. In this quasi harmonic approach, in which the vibrational motion is taken into account by the Debye model, the non equilibrium Gibbs function $G^*(V; P; T)$ is given by [33]:

$$G^*(V; P; T) = E(V) + PV + F_{vib}(\Theta(V); T),$$

where E(V) presents the total energy per unit cell, P represents the external pressure, V is the cell volume, F_{vib} is the contributions to the Helmholtz free energy from lattice vibrations, which can be formulated using the Debye model of the analytical density of states as follows [33]:

$$F_{vib}(\Theta(V); T) = nk_B T \left[\frac{9\Theta}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\Theta/T}) - D\left(\frac{\Theta}{T}\right) \right],$$

with n being the number of atoms per formula unit and the Debye integral D(y) is given by:

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \quad \text{with } x = \frac{h\omega}{k_B T}$$

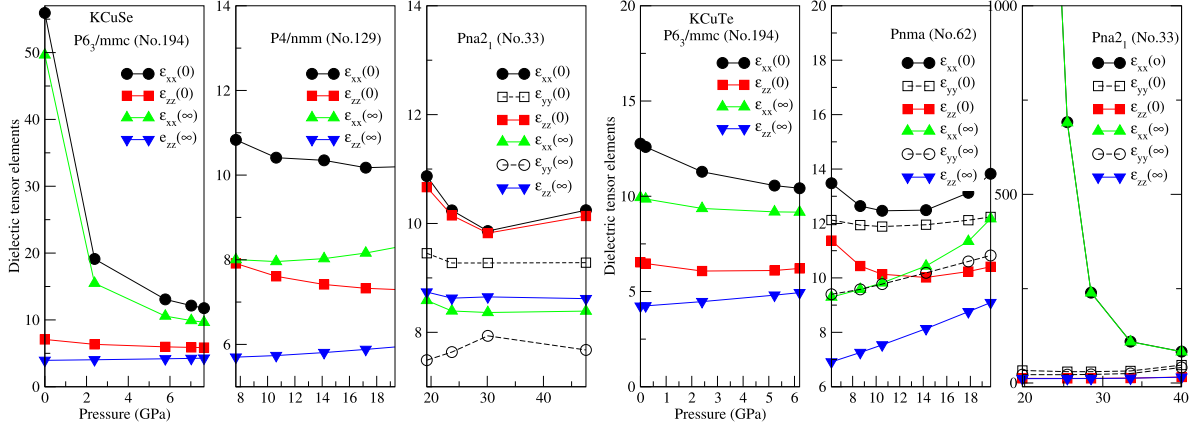


Fig. 7. The variation of the calculated electronic and static dielectric constants with pressure for KCuX (X = Se and Te) in their different structures.

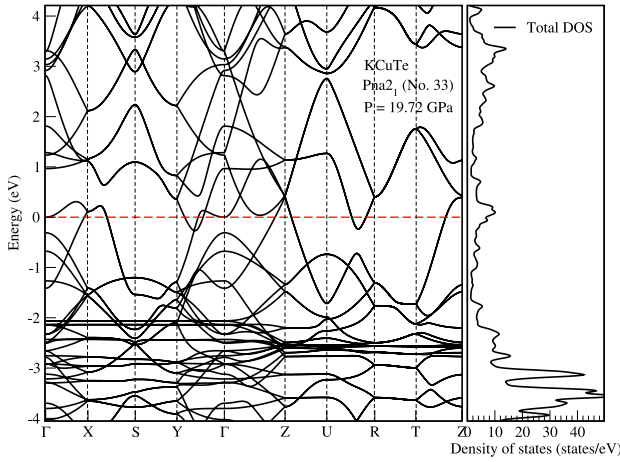


Fig. 8. Calculated band structure for KCuTe in the Pna₂₁ phase at 19.72 GPa. The Fermi level is set to zero.

For an isotropic solid, the Debye temperature is given by [33]:

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k_B} [6\pi V^{1/2} n]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{B_s/M},$$

where M is molecular mass per unit cell, σ is the Poisson's ratio and B_s is the adiabatic bulk modulus is approximated by the static one:

$$B_s \cong B = V \left\{ \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right\},$$

where E is the total energy. $f(\sigma)$ is given in Refs. [34,35] The equilibrium volume curve $V(T,P)$ is obtained from the relation [33]:

$$\left(\frac{\partial G^*(V; T, p)}{\partial V} \right)_{p,T} = 0.$$

Then, the isothermal bulk modulus, the heat capacity C_v and the thermal expansion coefficient α are given by:

$$B_T = V \left(\frac{\partial^2 G^*(V; T, p)}{\partial V^2} \right)_{p,T},$$

$$C_V = 3nk_B \left[4D \left(\frac{\Theta}{T} \right) - \frac{3\Theta/T}{e^{\Theta/T} - 1} \right],$$

$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V}$, where γ is the Grüneisen parameter defined as:

$$\gamma = - \frac{d \ln \Theta(V)}{d \ln V}.$$

The heat capacity C_p can be deduced easily from the following relation: $C_p = C_V (1 + \alpha \gamma T)$.

The thermal properties are determined in the temperature range from 0 to 800 K. The Poisson ratio's values used are those calculated for each phase as given in Table 4.

The variation of thermal expansion coefficient, α , with temperature for different pressures for the studied compounds KCuSe and KCuTe in their possible phases is shown in Figs. 10 and 12, respectively. These results are consistent with the variation of volume with temperature and pressure (not shown here). The thermal expansion coefficient increases with temperature at a given pressure. The rate of increase of α with temperature decreases with increasing pressure. At high pressure, the thermal effect on the thermal expansion coefficient is weak and mainly for the orthorhombic structures of both compounds, for example for KCuTe in the Pnma structure α is almost constant beyond 200 K. At 300 K, the highest coefficient is for KCuSe ($10.86 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) and KCuTe ($10.62 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) in the $P6_3/mmc$ structure at $P = 0$ GPa.

Fig. 11 shows the bulk modulus variation with temperature in the range 0–800 K for different pressures for the KCuSe and KCuTe in their possible phases. The bulk modulus increases with increasing pressure, i.e., volume effect. This indicates that in each phase both materials become less compressible as the pressure increases. The bulk modulus decreases with temperature for KCuSe in its hexagonal and tetragonal phases and for KCuTe in its hexagonal one, while it is almost constant in the orthorhombic phases.

The variation of heat capacity, C_v , with temperature and pressure for both compounds in their different possible phases is displayed in Fig. 12. C_v shows a high-temperature dependence at low temperature, which is the results of the Debye T^3 law [36] when T is below 500 K. At high temperatures, C_v tends to Dulong–Petit limit [37], $3nR$ (149.66118 for both the hexagonal and tetragonal structures and 299.32236 J/mol K for the orthorhombic phases), where R is the perfect gas constant ($R = 8.31451 \text{ J/mol K}$) and n is the number of atoms in the unit cell (6 for the hexagonal and tetragonal structures and 12 for the orthorhombic ones). For a fixed temperature, C_v decreases with the applied pressure. At zero pressure and ambient temperature both compounds have almost the same value of C_v , which implies that in this phase the capability of storing or releasing heat of both compounds is equal. Furthermore, the largest value of C_v is in the orthorhombic phases.

The Debye temperature of materials plays an important role in describing phenomena which are associated with lattice vibrations [38]. It is related to many physical properties, such as specific heat, thermal expansion and elastic constants. The obtained results for Θ_D in function of temperature and hydrostatic pressure KCuSe and KCuTe are shown in Fig. 13. Θ_D increases with increasing pressure while it decreases with

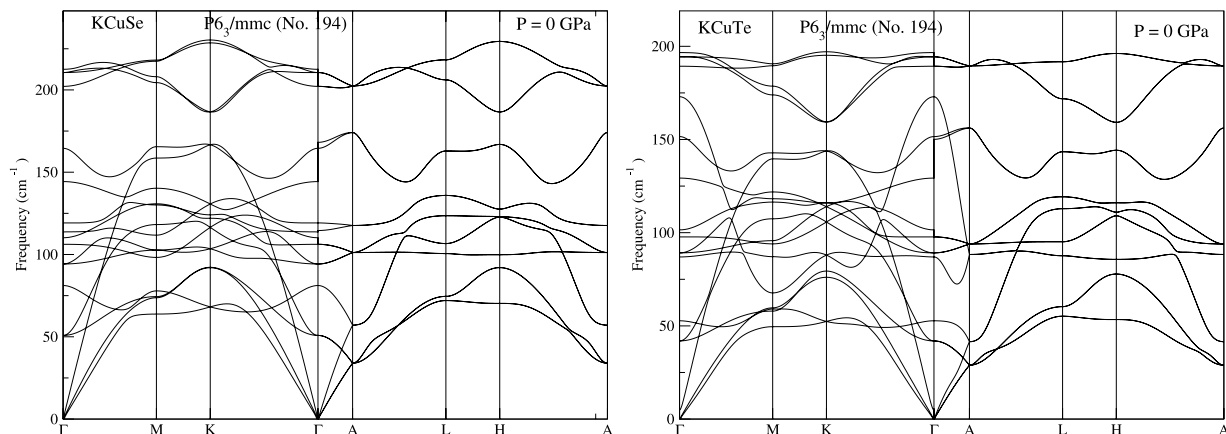


Fig. 9. Calculated phonon spectra for KCuX ($X = \text{Se}$ and Te) in their stable hexagonal $P6_3/mmc$ structure.

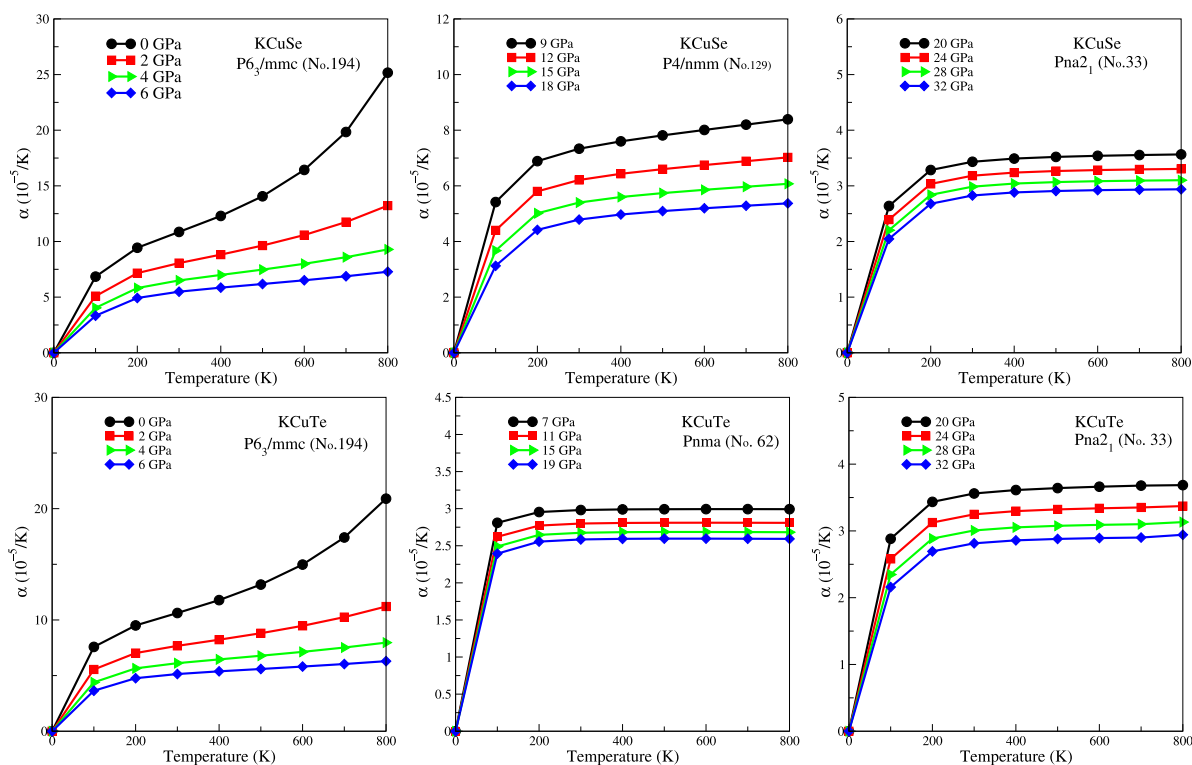


Fig. 10. Variation of the thermal expansion with temperature at various pressures for KCuX ($X = \text{Se}$ and Te) in their different structures.

temperature, the latter decrease is very low in the orthorhombic phases for both compounds. The trend of variation of Θ_D with temperature and pressure similar to one encountered for the bulk modulus (see Fig. 12), which in agreement with the fact that Debye temperature is proportional to the bulk modulus and that a hard material exhibits a high Debye temperature. It is worth noting that a higher Debye temperature implies a higher associated thermal conductivity [39], in this context KCuTe has lower thermal conductivity compared to KCuSe , which might have a large figure of merit [40]. Unfortunately, to our knowledge, there are no experimental and theoretical data of the thermal quantities of these compounds to compare our results with. Hence, our work might serve as a reference for future work. Our results at $P = 0$ GPa and $T = 300$ K and 600 K are compared with those of NaZnSb reported by Gu et al. [41] in Table 6.

5. Conclusion

In conclusion, this study of the phase transition, elastic, dynamical and thermodynamic properties of KCuSe and KCuTe in their different phases is performed using plane-wave pseudo-potential method combined with the quasi-harmonic Debye mode. The calculated equilibrium structural parameters for KCuSe and KCuTe are in good agreement with the reported experimental ones. Under pressure, KCuSe exhibits a structural transition from the Ni_2In phase to Cu_2Sb one at 7.61 GPa, then it transforms from the Cu_2Sb structure to the $Pna2_1$ one at 19.23 GPa. For KCuTe , two structural transformations are predicted, the first one from the Ni_2In to the $Pnma$ one at 6.20 GPa then from this last one to the $Pna2_1$ structure at 19.72 GPa. The calculated elastic constants satisfy the mechanical stability criteria at $P = 0$ GPa. The generalized

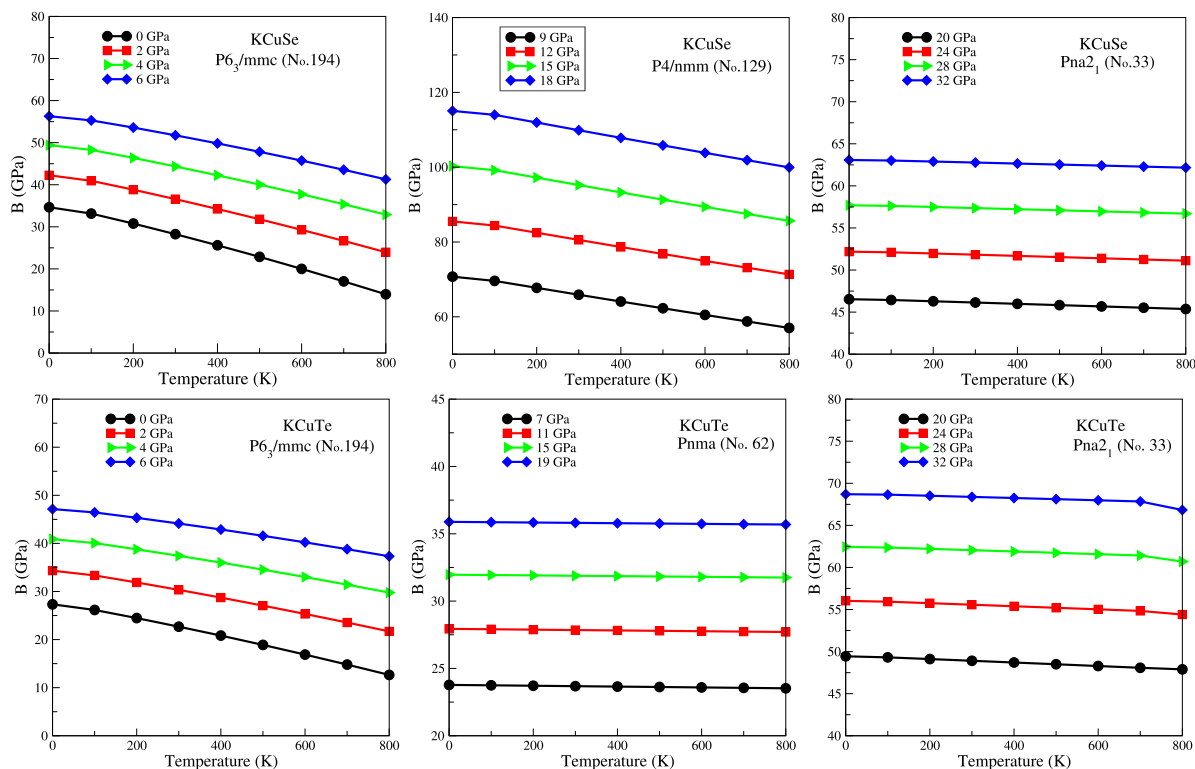


Fig. 11. Variation of the bulk modulus with temperature at various pressures for KCuX ($X = \text{Se}$ and Te) in their different structures.

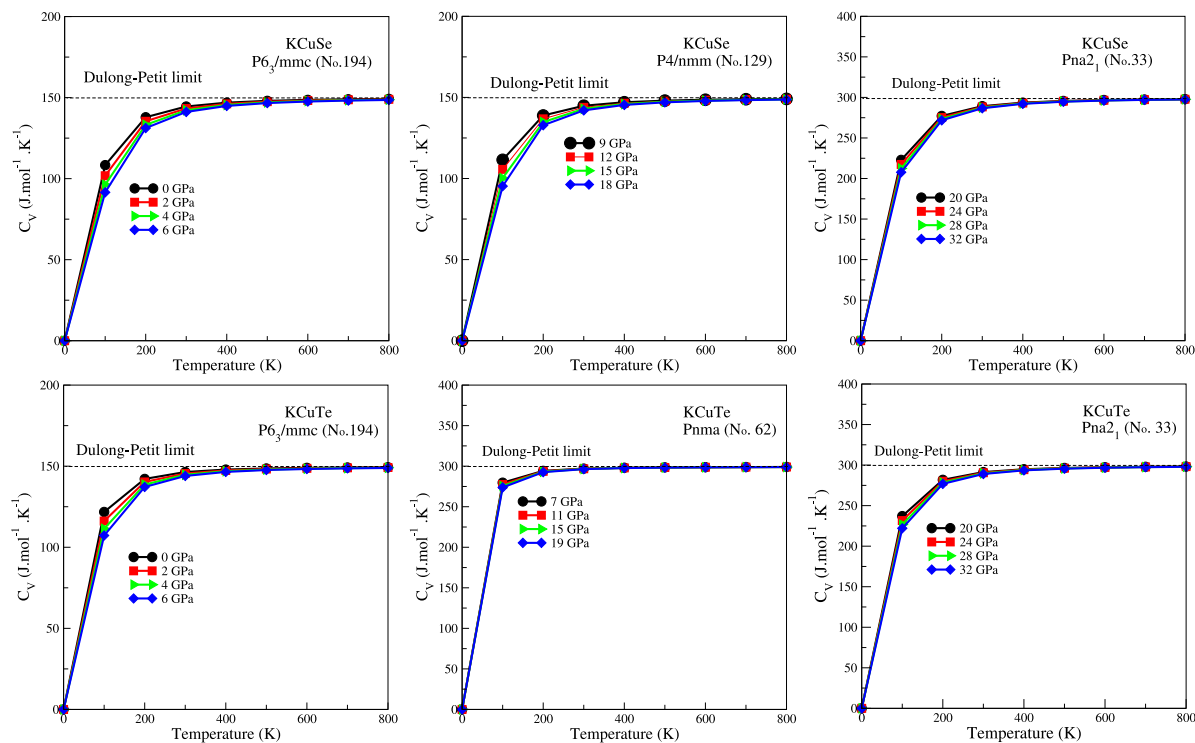


Fig. 12. Variation of the specific heats C_v with temperature at various pressures for KCuX ($X = \text{Se}$ and Te) in their different structures.

stability conditions are also evaluated for the different phases. The elastic moduli including bulk moduli, shear moduli, Young's moduli and Poisson's ratio are also determined. Both compounds are brittle in the $P6_3/mmc$, while they are ductile in the other phases. The variation of the electronic and static dielectric constants in different polarization

with pressure is predicted for both materials in their different structures. Through the quasi-harmonic Debye model, the dependence of thermal expansion, bulk modulus, Debye temperature and heat capacity on temperature and pressure have been computed successfully and analyzed in detail. It is found that at constant temperature, the Debye

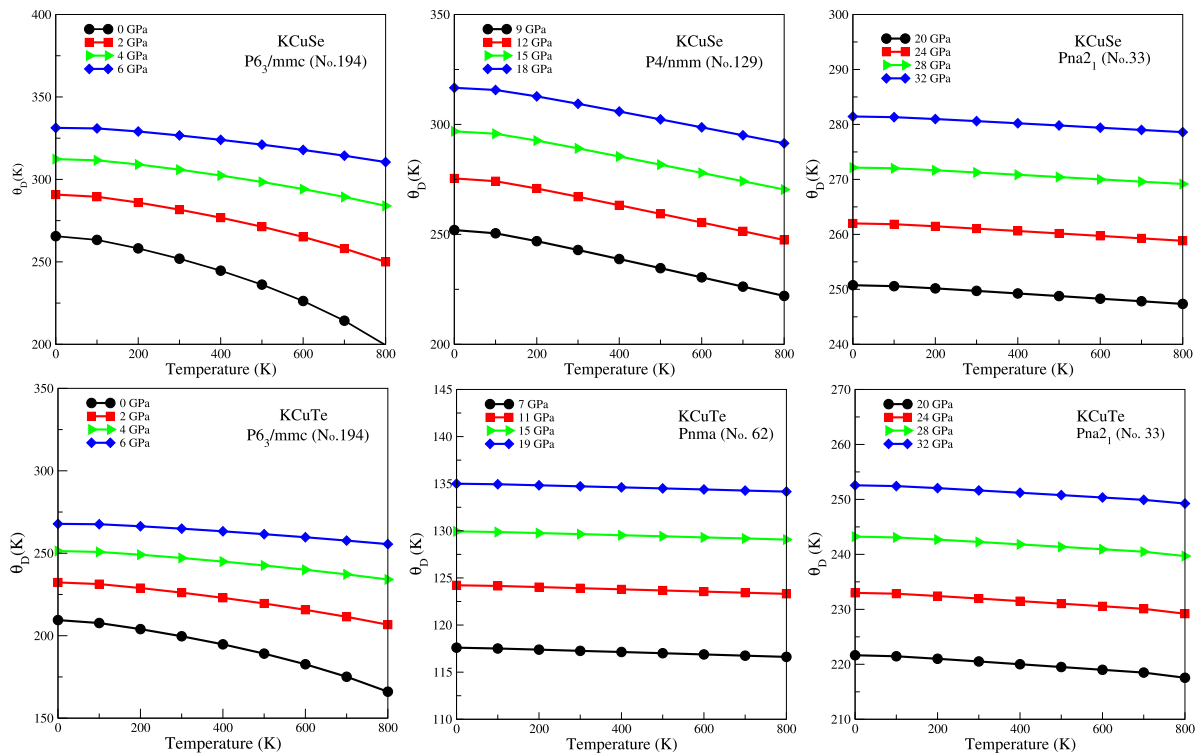


Fig. 13. Variation of the Debye temperature with temperature at various pressures for KCuX ($X = \text{Se}$ and Te) in their different structures.

Table 6

The calculated values of α , C_v and Θ_D at $P = 0$ GPa and $T = 300$ K for KCuSe , KCuTe in the $P6_3/mmc$ structure and NaZnSb in the Cu_2Sb structure [41].

Compound	α ($10^{-5}/\text{K}$)		C_v ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)		Θ_D (K)	
	$T = 300$	$T = 600$	$T = 300$	$T = 600$	$T = 300$	$T = 600$
KCuSe	10.858	16.431	144.514	148.601	251.910	226.270
KCuTe	10.624	14.975	146.397	148.969	199.670	182.680
NaZnSb	4.456 ^a	4.858 ^a	71.751 ^a	74.088 ^a	276.270 ^a	268.300 ^a

^aRef. [41].

temperature increases with the hydrostatic pressure while the heat capacity slightly decreases with the hydrostatic pressure.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2021.e00616>.

References

[1] G. Savelsberg, H. Schfer, Z. Naturforsch. 33B (1978) 370.
 [2] A. Parveen, G. Vaitheeswaran, Sci. Rep. 8 (2018) 13071.
 [3] P. Giannozzi, et al., J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 395502.
 [4] J.H. Dughaiash, Physica B 322 (2002) 205.
 [5] G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 48 (1993) 13115.
 [6] G. Kresse, J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. 6 (1996) 15.
 [7] G. Kresse, J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169.
 [8] P.E. Blöchl, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953.
 [9] G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758.
 [10] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, et al., Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 136406.
 [11] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.

[12] Y.L. Page, P. Saxe, Phys. Rev. B 63 (2001) 174103.
 [13] W. Voigt, Lehrbuch Der Kristallphysik, Teubner, Leipzig, 1928.
 [14] A. Reuss, Z. Angew. Math. Mech. 9 (1929) 49.
 [15] R. Hill, Proc. Phys. Soc. Lond. 65 (1952) 350.
 [16] K. Parlinski, Z.Q. Li, Y. Kawazoe, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 4063.
 [17] A. Togo, I. Tanaka, Scr. Mater. 108 (2015) 1, (<https://phonopy.github.io/phonopy/>).
 [18] A. Otero-de-la Roza, D. Abbasi-Perez, V. Luana, Comput. Phys. Comm. 182 (2011) 2232.
 [19] V. Wang, N. Xu, J.C. Liu, G. Tang, W.-T. Geng, VASPKIT: A User-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code, 2019, arXiv:1908.08269; see <http://vaspkit.sourceforge.net> for "VASPKIT, a postprocessing tool for ab-initio code VASP".
 [20] J.W. Bennett, K.F. Garrity, K.M. Rabe, D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. 109 (2012) 167602.
 [21] R.E. Cohen, Nature 358 (1992) 136.
 [22] P. Vinet, J.H. Rose, J. Ferrante, J.R. Smith, J. Phys.: Condens. Matter 1 (1989) 1941.
 [23] Qi-J. Liu, Z. Ran, Fu-S. Liu, Zheng-T. Liu, J. Alloys Compd. 631 (2015) 192.
 [24] Zh.J. Wu, E.J. Zhao, H.P. Xiang, X.F. Hao, X.J. Liu, J. Meng, Phys. Rev. B 76 (2007) 054115.
 [25] F. Mouhat, F.X. Coudert, Phys. Rev. B 90 (2014) 224104.
 [26] H. Ozisik, E. Deligoz, K. Colakoglu, G. Surucu, Chin. Phys. B 22 (2013) 046202.
 [27] R. Li, Y. Duan, Phil. Mag. 96 (2016) 3654.
 [28] J. Chang, G.P. Zhao, X.L. Zhou, K. Liu, L.Y. Lu, J. Appl. Phys. 112 (2012) 083519.
 [29] M. Reffas, A. Bouhemadou, K. Heddadi, S. Bin-Omran, L. Louail, Eur. Phys. J. B. 87 (2014) 283.
 [30] S.F. Pugh, Phil. Mag. 45 (1954) 823.
 [31] J. Lewandowski, W. Wang, A. Greer, Phil. Mag. Lett. 85 (2005) 77.
 [32] H. Moriwake, C.A.J. Fisher, A. Kuwabara, D. Fu, Japan. J. Appl. Phys. 51 (2012) 09LE02.
 [33] M.A. Blanco, A.M. Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, J. Mol. Struct. (Theochem.) 368 (1996) 245.
 [34] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A.M. Pendás, J. Phys. Chem. A 102 (1998) 1595.
 [35] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, Phys. Rev. B 63 (2001) 94107.
 [36] P. Debye, Ann. Phys. (Leipzig) 39 (1912) 789.
 [37] A.T. Petit, P.L. Dulong, Ann. Chim. Phys. 10 (1819) 395.
 [38] H. Siethoff, Intermetallics 5 (1997) 625.
 [39] W.C. Hu, Y. Liu, D.J. Li, X.Q. Zeng, C.S. Xu, Comput. Mater. Sci. 83 (2014) 27.
 [40] N. Guechi, A. Bouhemadou, I. Benaisti, S. Bin-Omran, R. Khenata, Y. Al-Douri, J. Alloys Compd. 815 (2020) 152384.
 [41] J.B. Gu, C.J. Wang, L. Zhang, Y. Cheng, X.D. Yang, Front. Phys. 10 (2015) 107101.

References:

Introduction

- [1] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A 1133 (1965) 140.
- [2] R. Kniep, in Chemistry, Structure, and Bonding of Zintl Phases and Ions, ed. S. M. Kauzlarich, VCH Publishers, Inc, New York, 1996, pp. xvii–xxx.
- [3] Savelsberg, H. Schfer, Z. Naturforsch. 33B (1978) 370.
- [4] A. Parveen, G. Vaitheeswaran, Sci. Rep. 8 (2018) 13071
- [5] P. Giannozzi, et al., J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 395502.
- [6] J.H. Dughaish, Physica B 322 (2002) 205.
- [7] Susan M. Kauzlarich, Alex Zevalkink, Eric Toberer and G. Jeff Snyder, Chapter 1: Zintl Phases: Recent Developments in Thermoelectrics and Future Outlook, in Thermoelectric Materials and Devices, 2016, PP. 1-26
- [8] H. Schäfer, B. Eisenmann and W. Müller, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1973, 12, 694–712.
- [9] H. Schäfer and B. Eisenmann, Rev. Inorg. Chem., 1981, 3, 29.
- [10] P.E. Blöchl, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953.
- [11] G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758.
- [12] G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 48 (1993) 13115.
- [13] G. Kresse, J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169.

Chapitre 01:

- [14] O. Madelung, Introduction to solid state theory, Springer-Verlag 1978.
 - [15] I.M. Tsidilskovski, Band structure of semiconductors, translated from Russian by R.S. Wadhwa, Pergamon Press 1982.
 - [16] G.C. Fletcher, The Electron Band Theory of Solids. NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY, AMSTERDAM. LONDON 1971.
 - [17] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
 - [18] W. Kohn, Nobel lecture, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 1253.
 - [19] P. Kirrev, La physique de semi conducteurs, 2ième édition Mir Moscou (1975)
 - [20] M. Born, R. J. Openheimer, Zur Quant en théorie der Molekeln, Ann, Phys, 84, 457 (1927)
 - [21] M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci 76, 6062 (1976)
-

- [22] L.H. Thomas. The calculations of atomic fields ,Proc .Cam .Phil.Soc,23,p542(1927).
- [23] J.C.Slater, Pys.Rev.81,385(1951).
- [24] E.Fermi,Rend,AccadLincei ,6,p602(1927).
- [25] P.A.M.Dirac, Proc .Camb.Phil .Roy .Soc, Vol26.376(1930).
- [26] P.Hohenberg, W.Kohn,,Phys,rev.B136?86455 (1964).
- [27] J.Harris et R , O , Jones J, Phys . F4, 1171 (1974).
- [28] A.Savin , H, Stolle et H , PreussThéori ,Chim.Acta . 70, 407, (1986).
- [29] J.P.Perdew, K.Burke , and M, Ernzerhoft, Phys.Rev . Lett77 , 3865 (1996)78 , 1396 (E)(1976).
- [30] W.Kohn, et L, J, Sham , Phy,Rev.A140 , 1133 (1965).
- [31] J , P, Perdew and A, Zunger , Physique Rev.B.23 ,p 5048 (1981)
- [32] J, Ortiz and P, Ballone , Physique Rev.B.50 ,p 1391 (1994)
- [33] H. Ozisik, E. Deligoz, K. Colakoglu, G. Surucu, Chin. Phys. B 22 (2013) 046202.
- [34] A.D.Becke , Phy,Rev.A38 , 3098 (1988)
- [35] Y, Wang , J, P, Perdew , Phy,Rev.B45, P13298 (1992)
- [36] J.P.Perdew, K.Burke , and M, Ernzerhoft, Phys.Rev . Lett77 , 3865 (1996).

Chapitre 02:

- [37] D. R. Hamman, M. Shülter and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1979).
- [38] D.Vanderbilt.Pys.REV.B.41, 7892(1990).
- [39] S.Geodecker , M . Teter and J.Huter . Phys.Rev.B.54, 1703 (1996).
- [40] C,Hartwigsen , S.Geodecker and J.Hutter.Phys.Rev.76B.58,3641(1998).
- [41] W. Kohn, Nobel lecture, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 1253.
- [42] P.E.Bloch, Phys,Rev.B.50.(24),17953(1994).
- [43] F.Bloch,Z.Phys.59,208(1929).
- [44] G. Kresse, et D. Joubert, Phys. Rev., B59, 1758 (1999).
- [45] P. Blochl, .Phys. Rev., B50, 17953 (1994).
- [46] D.M. Ceperly, B.J. Alder, Phys. Rev. Lett., 45, pp 566-569, 1980.
-

Chapitre 03:

- [47] G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 48 (1993) 13115.
- [48] G. Kresse, J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169.
- [49] P.E. Blöchl, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953
- [50] G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758.
- [51] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, et al., Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 136406.
- [52] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [53] Y.L. Page, P. Saxe, Phys. Rev. B 63 (2001) 174103.
- [54] W. Voigt, Lehrbuch Der Kristallphysik, Teubner, Leipzig, 1928.
- [55] R. Hill, Proc. Phys. Soc. Lond. 65 (1952) 350.
- [56] K. Parlinski, Z.Q. Li, Y. Kawazoe, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 4063.
- [57] A. Togo, I. Tanaka, Scr. Mater. 108 (2015) 1, (<https://phonopy.github.io/phonopy/>).
- [58] A. Otero-de-laRoza, D. Abbasi-Perez, V. Luana, Comput. Phys. Comm. 182(2011) 2232.
- [59] V. Wang, N. Xu, J.C. Liu, G. Tang, W.-T. Geng, VASPKIT: A User-friendly interface facilitating high-Throughput computing and analysis using VASP code, 2019, arXiv:1908.08269; see <http://vaspkit.sourceforge.net> for “VASPKIT, a postprocessing tool for ab-initio code VASP”
- [60] L.W. terHaar, F.J. Di Salvo, H.E. Bair, R.M. Fleming, J.V. Waszczak, W.E. Hatfield, Phys. Rev. B 35 (1987) 1932-1938.
- [61] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [62] G. Savelsberg, H. Schfer, Z. Naturforsch. 33B (1978) 370.
- [63] J.W. Bennett, K.F. Garrity, K.M. Rabe, D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. 109 (2012) 167602.
- [64] R.E. Cohen, Nature 358 (1992) 136.
- [65] P. Vinet, J.H. Rose, J. Ferrante, J.R. Smith, J. Phys.: Condens. Matter 1 (1989) 1941.
- [66] F. D. Murnaghan, Finite Deformation of an Elastic Solid (Chapman and Hall, London, 1951).
- [67] J. H. Li, S. H. Liang, H. B. Guo, and B. X. Liu Appl. Phys. Lett. 87, 194111 (2005).
- [68] A. Parveen, G. Vaitheeswaran, Sci. Rep. 8 (2018) 13071
- [69] Qi-J. Liu, Z. Ran, Fu-S. Liu, Zheng-T. Liu, J. Alloys Compd. 631 (2015) 192.
- [70] Zh.J. Wu, E.J. Zhao, H.P. Xiang, X.F. Hao, X.J. Liu, J. Meng, Phys. Rev. B 76(2007) 054115.
- [71] F. Mouhat, F.X. Coudert, Phys. Rev. B 90 (2014) 224104.
- [72] H. Ozisik, E. Deligoz, K. Colakoglu, G. Surucu, Chin. Phys. B 22 (2013) 046202.
- [73] R. Li, Y. Duan, Phil. Mag. 96 (2016) 3654.
- [74] J. Chang, G.P. Zhao, X.L. Zhou, K. Liu, L.Y. Lu, J. Appl. Phys. 112 (2012) 083519.
-

- [75] M. Reffas, A. Bouhemadou, K. Heddadi, S. Bin-Omran, L. Louail, *Eur. Phys. J.B.* 87 (2014) 283.
- [76] S.F. Pugh, *Phil. Mag.* 45 (1954) 823.
- [77] J. Lewandowski, W. Wang, A. Greer, *Phil. Mag. Lett.* 85 (2005) 77.
- [78] M.A. Blanco, A.M. Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Mol. Struct.(Theochem.)* 368 (1996) 245.
- [79] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A.M. Pendás, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998)1595.
- [80] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 94107.
- [81] P. Debye, *Ann. Phys. (Leipzig)* 39 (1912) 789.
- [82] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* 10 (1819) 395.
- [83] H. Siethoff, *Intermetallics* 5 (1997) 625.
- [84] W.C. Hu, Y. Liu, D.J. Li, X.Q. Zeng, C.S. Xu, *Comput. Mater. Sci.* 83 (2014) 27.
- [85] N. Guechi, A. Bouhemadou, I. Benaisti, S. Bin-Omran, R. Khenata, Y. Al-Douri, *J. Alloys Compd.* 815 (2020) 152384.
- [86] J.B. Gu, C.J. Wang, L. Zhang, Y. Cheng, X.D. Yang, *Front. Phys.* 10 (2015)107101
-