

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Ferhat Abbas - Sétif 1



## THÈSE

Présentée à la Faculté des Sciences  
Département de Physique  
Pour l'obtention du diplôme de  
Doctorat en Sciences  
Option: Physique du solide

Par

**SOUADIA Zohra**

## THÈME

**Investigation des propriétés physiques des tellures des métaux  
alcalins  $M_2Te$  [M: Li, Na, K et Rb] via des méthodes ab initio**

Soutenu publiquement, le AA /MM /YY devant le jury composé de :

Dr D. MAOUCHE	Pr. Université Ferhat Abbas Sétif 1	Président
Dr A. BOUHEMADOU	Pr. Université Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
Dr R. KHENATA	Pr. Université Mustapha Stambouli de Mascara	Examineur
Dr A. MOUSBAH	M.C.A. Université Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur
Dr A. BOUSSENDEL	M.C.A. Université Mohamed Boudiaf de M'sila	Examineur
Dr N. BAADJI	M.C.A. Université Mohamed Boudiaf de M'sila	Examineur

## Remerciements

Je remercie tout d'abord Allah le très-haut de m'avoir donné la force pour franchir un pas vers le chemin du savoir et de réaliser ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire: Elaboration de Nouveaux Matériaux et leurs Caractérisations (ENMC) à l'Université Ferhat Abbas Sétif 1, sous la direction de Monsieur le Professeur BOUHEMADOU Abdelmadjid. Mes vifs remerciements vont également à Monsieur le Professeur BOUHEMADOU Abdelmadjid, mon encadreur, d'avoir proposé et suivi ce travail avec beaucoup d'attention et de patience, son soutien moral, aide et précieux conseils.

Mes hautes considérations s'adressent à tous les enseignants qui par leur esprit responsable et leur sens moral, ont contribué de façon concrète à notre formation depuis notre première année universitaire à ce jour.

J'adresse mes vifs remerciements à:

Monsieur MAOUCHE Djamel, Professeur à l'université Ferhat Abbas - Sétif 1, qui a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail de recherche et de présider le jury.

Monsieur KHENATA Rabah, Professeur à l'université Mustapha Stambouli de Mascara d'avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner cette thèse.

Monsieur MOSBAH Ammar, Maître de conférences à l'université Ferhat Abbas - Sétif 1, d'avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner cette thèse.

Monsieur BOUSSANDEL Abdelmadjid, Maître de conférences à l'université Mohamed Boudiaf M'sila, pour avoir accepté de juger ce travail en qualité d'examineur.

Monsieur BAADJI Nadjib, Maître de conférences à l'université Mohamed Boudiaf M'sila, pour avoir accepté de juger ce travail en qualité d'examineur.

Je souhaite également remercier M. Dr. IBRIR Miloud, Maître de conférences à l'université Mohamed Boudiaf M'sila, pour sa patience et son soutien qui m'ont été précieux afin de mener mon travail à bon port.

Mes vifs remerciements s'adressent à mes collègues : Madame BENMILOUD Nassima, enseignante à l'université de Laghouat, Mr. Dr. Badder Anter, docteur chercheur à l'université de Skikda et Mr. Dr BOUAFIA Hamza, Maître de conférences à l'université de Tiaret.

Afin de n'oublier personne, mes vifs remerciements s'adressent à tous ceux qui m'ont aidé à la réalisation de ce modeste travail.

## ***Dédicace***

***Je dédie ce modeste travail à :***

***A Mes très chers parents***

*Je vous rends hommage par ce modeste travail en guise de ma reconnaissance éternelle et de mon infini amour.*

***A mon très chère oncle***

*Dada Omar*

***A mes très chères frères***

*Rahmoune, Adel, Abdeldjalal, Sohaib.*

***A mes très chères sœurs***

*Hada, Warda, Hayet, Sahra.*

***Mes nièces***

*Sajida, Rouaya, Aya, Wafaa, chaima, Douaa, Nacrine, Ikram, Nour, Allaa Rahman, Hiba.*

***Mes neveux***

*Mahdi, Abdelbasset, Abed samia, Abdelhake, Sami, Abdelmalek.*

***Mes chères belles sœurs***

*Amel et Iman*

***Mes chères cousines***

*Ahlem, Assma, Sihemme*

***Mes beaux frères***

*Kamel, Razzagui, Abdelkader.*

***Mes très chères amies***

*Chahra, Mounia, Fouzia, Souad, Fatma, Bouchra, Aicha, Assma.*

*A mes chers grands-pères et mes chères grands-mères ainsi qu'à toute ma famille.*

***Souadia zohra***

## Résumé

Dans ce travail, nous avons calculé systématiquement les propriétés structurales, élastiques, dynamiques, thermodynamiques, électronique et optiques des composés  $M_2Te$  (M: Li, Na, K et Rb) pour déterminer la tendance de ces propriétés lorsque le métal alcalin M du composé  $M_2Te$  est remplacé suivant la séquence  $Li \rightarrow Na \rightarrow K \rightarrow Rb$ . Les calculs ont été effectués via la méthode des pseudopotentiels – ondes planes (PP-PW) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT). Les effets d'échange et de corrélation ont été traités dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBEsol) et l'approximation du potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran et Blaha (TB-mBJ). Les valeurs calculées des paramètres du réseau sont en très bon accord avec les données expérimentales disponibles. Les modules élastiques monocristallins et polycristallins et leurs propriétés apparentées ont été calculés via deux méthodes différentes, à savoir la méthode contrainte-déformation et la méthode énergie-déformation. Les valeurs des modules d'élasticité sont relativement faibles, ce qui indique la faible résistance de ces composés aux contraintes externes. Les courbes de dispersion des phonons dans toute la zone de Brillouin et les densités correspondantes ont été calculées en utilisant l'approche de la réponse linéaire dans le cadre de la DFPT. L'analyse des structures de bandes d'énergie obtenues en utilisant l'approximation TB-mBJ dans le cadre de la méthode FP-LAPW montre que les composés étudiés sont des semi-conducteurs de larges bandes interdites. Nous avons trouvé que l'effet du couplage spin-orbite est non négligeable. Les largeurs des bandes d'énergie interdites diminuent lorsque nous tenons compte du couplage spin-orbite. Nous avons étudié les spectres des fonctions optiques, à savoir la fonction diélectriques, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption, le coefficient de réflectivité et la perte d'énergie dans une gamme d'énergie allant de 0 à 30 eV. En utilisant l'approximation quasi-harmonique du modèle de Debye, nous avons calculé les variations du module de compressibilité, paramètre du réseau cristallin, coefficient de dilatation thermique, des capacités calorifiques isobare et isochore, et de la température de Debye en fonction de la température et de la pression.

**Mots clés:** Tellurures de métaux alcalins ; Calcul des premiers principes ; Constantes élastiques ; Dynamique du réseau ; Couplage spin-orbite ; Structure électronique ; Fonctions optiques ; Propriétés thermodynamique.

## Abstract

In this work, we have systematically calculated the structural, elastic, dynamic, thermodynamic, electronic and optical properties of  $M_2Te$  compounds (M: Li, Na, K and Rb) to determine the tendency of these properties when the alkali metal M is replaced in the  $M_2Te$  series in the sequence  $Li \rightarrow Na \rightarrow K \rightarrow Rb$ . The calculations were performed using the pseudopotential plane-wave (PP-PW) and full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) methods in the frame work of density functional theory (DFT) and density functional perturbation theory (DFPT). The exchange-correlation effects were modeled using the generalized gradient approximation (GGA-PBEsol) and the Tran-Blaha modified Beck-Johnson potential (TB-mBJ). The calculated equilibrium lattice parameters are in very good agreement with the available experimental data. The single-crystal and polycrystalline elastic moduli and their related properties were calculated using the stress-strain and energy-strain methods. The relatively weak values of the calculated elastic moduli indicate the weak resistance of the considered compounds to the applied external forces. The phonon dispersion curves throughout the Brillouin zone and the corresponding density of phonons were calculated using the linear response approach in the frame work of the DFPT. No imaginary phonon modes were found, indicating the dynamical stability of the considered materials. The low-frequency dielectric properties and infrared response were investigated. Analysis of the calculated band structures using the TB-mBJ shows that the studied compounds are wide energy band gap semiconductors. The spin-orbit coupling effect reduce the values of the band gaps. Frequency-dependence of the optical functions, including dielectric function, refractive index, extinction coefficient, absorption coefficient, reflectivity and loss energy were studied for 0-30 eV energy range. Using quasi-harmonic Debye model, we calculated the variations of the bulk modulus, lattice parameter, thermal expansion coefficient, heat capacity and Debye temperature as functions of temperature and pressure.

**Keywords:** Alkali metal tellurides; First-principles calculation ; Elastic constants; Lattice dynamics ; Spin-Orbit coupling ; Electronic structure ; Optical functions ; Thermodynamic properties.

## ملخص

قمنا في هذا العمل بحساب منهجي للخصائص البنيوية، المرنة، الديناميكية، الحرارية، الإلكترونية و الضوئية للمركبات  $M_2T$  ( $M: Li, Na, K, Rb$ ) لتحديد ميول هذه الخصائص عندما يتم استبدال الفلز القلوي  $M$  في المركب  $M_2Te$  وفقا للتسلسل التالي  $Li \rightarrow Na \rightarrow K \rightarrow Rb$ . تمت الحسابات مستعملين طريقة الكمون الكاذب – موجة مستوية ( $PP - PW$ ) والموجة المستوية المدعمة خطيا مع الكمون الكامل ( $FP - LAPW$ ) في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) ونظرية اضطراب دالية الكثافة (DFPT). تمت معالجة تفاعل التبادل والترابط باستعمال تقريب التدرج المعمم (GGA – PBEsol) و تقريب كمون باك-جونسون المعدل من طرف تران و بلاها (TB-mBJ). وجدنا أن معاملات الشبكة المحسوبة في توافق جيد مع البيانات التجريبية المتاحة. تم حساب ثوابت المرونة للمواد أحادية البلوة ومتعددة التبلور والخصائص المرتبطة بها باستخدام طريقة إجهاد-تشوه و طاقة-تشوه. وجدنا أن قيم ثوابت المرونة منخفضة نسبيا مما يدل على أن مقاومة هذه المركبات للقوى الخارجية المطبقة ستكون ضعيفة. باستخدام طريقة الاستجابة الخطية في إطار ال DFPT، قمنا بحساب منحنيات تشتت الفونونات والكثافة المقابلة لها في منطقة بريلوان. لم يظهر أي منحي سالب في طيف تشتت الفونونات مما يدل على الاستقرار الديناميكي لهذه المواد. تمت كذلك دراسة أطيف دالة العازلية الكهربائية والاستجابة للأشعة تحت الحمراء في الترددات المنخفضة. بين تحليل بيئية شرائط الطاقة باستعمال تقريب TB-mBJ أن هذه المركبات تنتمي لعائلة أنصاف النواقل بفجوة طاقة عريضة. بالأخذ بعين الاعتبار الترابط المغزلي-مداري (ترابط العزم المغزلي بالعزم المداري) وجدنا ان الترابط المغزلي-مداري يؤدي إلى خفض قيمة فجوة طاقة. قمنا كذلك بحساب الخصائص الضوئية، مثل دالة العازلية الكهربائية، معامل الانكسار، معامل الخمود، معامل الامتصاص، الانعكاسية، معامل فقدان الطاقة. باستعمال النموذج الشبه توافقي لديباي، حسبنا تغيرات كل من معامل الانضغاط، ثابت الشبكة البلورية، معامل التمدد الحراري الحجمي، السعة الحرارية ودرجة حرارة ديبياي بدلالة درجة الحرارة والضغط.

**الكلمات المفتاحية:** تلوريدات الفلزات القلوية، حسابات المبادئ الأولى، ثوابت المرونة، ديناميك الشبكة، الترابط المغزلي-مداري، الخواص الإلكترونية، الخواص الضوئية، الخواص الثيرموديناميكية.

## Nomenclature

### *Liste des abréviations les plus couramment utilisées*

<b>DFT</b>	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density-Functional Theory).
<b>DFPT</b>	Théorie des perturbations pour la fonctionnelle de la densité (Density-Functional Perturbation Theory).
<b>LDA</b>	Approximation de la densité locale (Local Density Approximation).
<b>GGA</b>	Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation).
<b>SCF</b>	Cycle d'auto-cohérence (Self Consistent Field).
<b>APW</b>	Onde plane augmentée (Augmented Plane Wave).
<b>PP</b>	Pseudopotentiel (Pseudo-potential).
<b>US-PP</b>	Pseudopotentiels ultradoux (Ultrasoft pseudopotential).
<b>PW</b>	Onde plane (Plane Wave).
<b>LAPW</b>	Ondes planes augmentées linéarisées (linearised augmented plane wave).
<b>FP-LAPW</b>	potentiel complet-onde plane augmentée et linéarisée (Full-potential linearized augmented plane wave)
<b>ZB</b>	Zone de Brillouin (Brillouin zone).
<b>EOS</b>	Equation d'état (Equation of state).
<b>B</b>	Module de compressibilité (Bulk modulus).
<b>E<sub>XC</sub></b>	Energie d'échange-corrélation (Exchange-Correlation energy).
<b>E<sub>F</sub></b>	Energie de Fermi (Fermi energy).
<b>G</b>	Module de cisaillement (Shear modulus).
<b>E</b>	Module de Young (Young Modulus).
<b><math>\sigma</math></b>	Coefficient de Poisson (Poisson coefficient).
<b>C<sub>ij</sub></b>	Tenseur des constantes élastiques.
<b>A<sub>Z</sub></b>	Facteur d'anisotropie de Zener (Zener anisotropy factor).
<b>E<sub>g</sub></b>	Bande interdite (Energy band gap).
<b>DOS</b>	Densité d'états (Density of states).
<b>TDOS/PDOS</b>	Densité d'états totale/partielle (Total/Partial density of states).
<b>LA</b>	Acoustique longitudinale (Longitudinal acoustic).
<b>LO</b>	Optique longitudinale (Longitudinal optic).
<b>TA</b>	Acoustique transversale (Transversal acoustic).
<b>TO</b>	Optique transversale (Transversal optic).

## Liste des figures

### *Chapitre I*

- Figure I.1:** Une maille conventionnelle de type  $\text{CaF}_2$  antifluorite 03  
cubique centrée du cristal  $\text{K}_2\text{Te}$  comme prototype pour  
la série  $\text{M}_2\text{Te}$  [M: Li, Na, K et Rb].

### *Chapitre II*

- Figure II.1:** Organigramme du cycle auto-cohérent de la Théorie 20  
Fonctionnelle de la Densité
- Figure II.2:** Illustration du calcul de la dispersion des phonons par 30  
DFPT.

### *Chapitre III*

- Figure III.1:** Illustration schématique de l'intérêt de remplacer un 35  
potentiel « tout électron » par un pseudopotentiel.
- Figure III.2:** Schéma de la division de la maille unité en sphères 38  
atomiques (région des sphères muffin-tin) et en région  
interstitielle (région  $I$ ) pour le cas d'une maille  
contenant deux atomes.
- Figure III.3:** Organigramme du code WIEN2k. 42
- Figure III.4:** Principales caractéristiques des approches FP-LAPW et 43  
PP.

### *Chapitre IV*

- Figure IV.1:** Variation de l'énergie totale en fonction du volume 48  
pour les composé  $\text{M}_2\text{Te}$  [M: Li, Na, K et Rb].
- Figure IV.2:** Variation de  $V/V_0$  en fonction de la pression ; ajustée à 49  
l'équation d'état de Murnaghan, pour les composés

$M_2Te$  [M: Li, Na, K et Rb].

### *Chapitre IV*

- Figure IV.1:** Cristal unidimensionnel monoatomique. Les positions atomiques en équilibre (a) et les déplacements instantanés (b). 72
- Figure VI.2:** Dispersion des phonons de la chaîne monoatomique. Pour faible vecteur d'onde, la fréquence est proportionnelle à  $q$  est le système devient cependant dispersif sur les bords de la zone de Brillions. Dans cette limite, les atomes voisins oscillent presque parfaitement en phase et le mouvement correspond à l'oscillation d'un continuum élastique, c'est-à-dire à la propagation des ondes sonores. 74
- Figure VI.3:** Cristal unidimensionnel diatomique. (a) Positions d'équilibre ; (b) les déplacements instantanés. 75
- Figure VI.4:** Branches optique et acoustique pour une chaîne linéaire diatomique. 77
- Figure VI.5:** Déplacements atomiques dans les modes acoustiques et optiques d'une chaîne linéaire diatomique dans la limite de longueur d'onde ( $q \approx 0$ ) et pour un nombre d'onde à la limite de la zone de Brillouin. Dans une branche acoustique, les deux atomes de la même maille oscillent dans le même sens ; par contre pour une branche optique, les deux atomes de la même maille oscillent dans des sens opposés avec des amplitudes dépendant de leurs masses. 78
- Figure IV.6:** Le mode de vibration longitudinal (L) et les 2 modes transversaux (T) d'un réseau 3D. 79

- Figure VI.7:** Allure des courbes de dispersion dans un cristal pour 80  
des vibrations se propageant dans la direction [100].
- Figure IV.8:** Les courbes de dispersion et les densités totales (TDOS) 84  
et partielles (PDOS) des phonons des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  
 $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ .
- Figure IV.9:** Représentation schématique des modes de phonons 88  
optiques  $E_u$  ( $234.05 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $T_g$  ( $282.16 \text{ cm}^{-1}$ ) dans  
 $\text{Li}_2\text{Te}$  ; les flèches indiquent les déplacements  
atomiques au point  $\Gamma$ .
- Figure VI.10:** Représentation schématique des modes de phonon 89  
optique  $E_u$  ( $71.94 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $T_g$  ( $82.37 \text{ cm}^{-1}$ ) dans  $\text{Rb}_2\text{Te}$  ;  
les flèches indiquent les déplacements atomiques au  
point  $\Gamma$ .
- Figure IV.11:** La partie réel ( $\epsilon_1$ ) et imaginaire ( $\epsilon_2$ ) de la fonction 93  
diélectrique des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  
 $\text{Rb}_2\text{Te}$ . L'amortissant a été choisi égale à 3%.
- Figure IV.12:** Spectres de l'indice de réfraction ( $n$ ) du coefficient 96  
d'extinction ( $k$ ) dans la zone des fréquences infrarouges  
pour les composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ .  
L'amortissant a été choisi égale à 3%.
- Figure IV.13:** Spectres de la réflectivité  $R(\omega)$  es composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ , 96  
 $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ . L'amortissant a été choisi égale  
à 3%.

## *Chapitre VII*

- Figure VII.1:** La première zone de Brillouin d'un réseau cristallin 101  
cubique à faces centrées.

- Figure VII.2:** Structures des bandes d'énergie des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ , calculées en adoptant la fonctionnelle TB-mBJ en tenant compte du couplage spin-orbite (ligne continue) et sans tenir compte du couplage spin-orbite (ligne discontinue). Le niveau zéro correspond au niveau de Fermi. 102
- Figure VII.3:** Représentation schématique montrant l'effet de couplage spin-orbite sur les structures des bandes d'énergie des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ , calculées en adoptant la fonctionnelle TB-mBJ en tenant compte du couplage spin-orbite (ligne continue) et sans tenir compte du couplage spin-orbite (ligne discontinue). 103
- Figure VII.4:** Valeurs calculées des bandes d'énergie interdites fondamentales ( $E_g$ , en eV) des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  en utilisant les fonctionnelles TB-mBJ et GGA-PBEsol avec et sans couplage spin-orbite. 103
- Figure VII.5:** Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) de  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  respectivement, ont été calculées en utilisant la fonctionnelle mBJ-GGA-PBEsol-SOC. 106
- Figure VII.6:** Parties réelles ( $\varepsilon_1(\omega)$ ) et parties imaginaires ( $\varepsilon_2(\omega)$ ) des fonctions diélectriques des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  calculées en utilisant la fonctionnelle mBJ GGA-PBEsol-SOC. 108
- Figure VII.7:** Décomposition de la partie imaginaire ( $\varepsilon_2(\omega)$ ) de la fonction diélectrique en des contributions des transitions de bande à bande (panneau supérieur) et la structure de bande d'énergie de transition (panneau 110

inferieur) pour les composés  $M_2Te$  (M: Li, Na, K et Rb).

- Figure VII.8:** Coefficients d'absorption optiques  $\alpha(\omega)$  des composés  $Li_2Te$ ,  $Na_2Te$ ,  $K_2Te$  et  $Rb_2Te$  calculés en utilisant la fonctionnelle mBJ-GGA-PBEsol-SOC. 117
- Figure VII.9:** Indice de réfraction  $n(\omega)$  de  $Li_2Te$ ,  $Na_2Te$ ,  $K_2Te$  et  $Rb_2Te$  respectivement, ont été calculées en utilisant mBJ-GGA-PBEsol-SOC. 119
- Figure VII.10:** Spectres de réflectivité  $R(\omega)$  des composés  $Li_2Te$ ,  $Na_2Te$ ,  $K_2Te$  et  $Rb_2Te$ , calculées en utilisant la fonctionnelle mBJ-GGA-PBEsol-SOC. 120
- Figure VII.11:** Spectres des fonctions de perte d'énergie  $L(\omega)$  des composés  $Li_2Te$ ,  $Na_2Te$ ,  $K_2Te$  et  $Rb_2Te$  calculés en utilisant la fonctionnelle mBJ-GGA-PBEsol-SOC. 121

## *Chapitre VII*

- Figure VIII.1:** Variation du paramètre de maille des composés  $Li_2Te$ ,  $Na_2Te$ ,  $K_2Te$  et  $Rb_2Te$  en fonction de la température à des pressions fixes. 128
- Figure VIII.2:** Variation du paramètre de maille des composés  $Li_2Te$ ,  $Na_2Te$ ,  $K_2Te$  et  $Rb_2Te$  en fonction de la pression à des températures fixes. 128
- Figure VIII.3:** Variation du module de compression des composés  $Li_2Te$ ,  $Na_2Te$ ,  $K_2Te$  et  $Rb_2Te$  en fonction de la température à des pressions fixes. 130
- Figure VIII.4:** Variation du module de compression des composés  $Li_2Te$ ,  $Na_2Te$ ,  $K_2Te$  et  $Rb_2Te$  en fonction de la pression à des températures fixes. 130

- Figure VIII.5:** Variation du coefficient de dilatation thermique des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  en fonction de la température à des pressions constantes. 132
- Figure VIII.6:** Variation de la dilatation des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  en fonction de la pression à des températures fixes. 132
- Figure VIII.7:** Variation de la capacité calorifique  $C_V$  es composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  en fonction de la température à des pressions fixes en utilisant le code Gibbs. 135
- Figure VIII.8:** Variation de la capacité calorifique  $C_V$  des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  en fonction de la température à pression nulle en utilisant le code CASTEP. 135
- Figure VIII.9:** Variation de la capacité calorifique  $C_p$  des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  en fonction de la température à des pressions fixes. 136
- Figure VIII.10:** Variation de la capacité calorifique  $C_V$  des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  en fonction de la pression à des températures fixes. 136
- Figure VIII.11:** Variation de la température de Debye des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  en fonction de la température à des pressions fixes. 138
- Figure VIII.12:** Variation de la température de Debye des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  en fonction de la pression à des températures fixes. 138

## Liste des tableaux

### *Chapitre IV*

<b>Tableau IV.1:</b>	Paramètre de réseau $a_0$ ; (en Å), module de compressibilité d'équilibre $B$ ; (en GPa) et sa première dérivée par rapport à la pression $B'$ .	51
----------------------	--	----

### *Chapitre V*

<b>Tableau V.1:</b>	Constantes élastiques ( $C_{ij}$ en GPa), des composés $\text{Li}_2\text{Te}$ , $\text{Na}_2\text{Te}$ , $\text{K}_2\text{T}$ et $\text{Rb}_2\text{Te}$ .	59
<b>Tableau IV.2:</b>	Indice d'anisotropie de Ziner $A_Z$ , indice universel d'anisotropie $A^U$ et le facteur d'anisotropie élastique en cisaillement $A_G$ pour les composés $\text{Li}_2\text{Te}$ , $\text{Na}_2\text{Te}$ , $\text{K}_2\text{T}$ et $\text{Rb}_2\text{Te}$ .	62
<b>Tableau V.3:</b>	Vitesses de propagation des ondes acoustiques dans différentes directions cristallographiques (en m/s) des composés $\text{Li}_2\text{Te}$ , $\text{Na}_2\text{Te}$ , $\text{K}_2\text{T}$ et $\text{Rb}_2\text{Te}$ .	63
<b>Tableau V.4:</b>	Modules d'élasticité isotropes $B$ , $G$ et $E$ (en GPa), coefficient de Poisson $\sigma$ et le rapport $B/G$ des composés $\text{Li}_2\text{Te}$ , $\text{Na}_2\text{Te}$ , $\text{K}_2\text{T}$ et $\text{Rb}_2\text{Te}$ .	66
<b>Tableau V.5:</b>	Vitesses de propagation des ondes acoustique isotropes longitudinales, transversales et moyennes du son ( $V_L$ , $V_T$ et $V_m$ , respectivement, en m/s) et la température de Debye ( $\Theta_D$ , en K) des composés $\text{Li}_2\text{Te}$ , $\text{Na}_2\text{Te}$ , $\text{K}_2\text{T}$ et $\text{Rb}_2\text{Te}$ .	68

### *Chapitre VI*

<b>Tableau VI.1:</b>	Fréquences des phonons (en $\text{cm}^{-1}$ ) des composés $\text{Li}_2\text{Te}$ , $\text{Na}_2\text{Te}$ , $\text{K}_2\text{Te}$ et $\text{Rb}_2\text{Te}$ aux points de haute symétrie X et L.	83
<b>Tableau VI.2:</b>	L'affectation des modes vibratoires, leurs fréquences (en $\text{cm}^{-1}$ ) et leurs activités au centre de la zone de Brillouin des composés $\text{Li}_2\text{Te}$ , $\text{Na}_2\text{Te}$ , $\text{K}_2\text{Te}$ et $\text{Rb}_2\text{Te}$ ainsi que les résultats théoriques disponibles.	87
<b>Tableau VI.3:</b>	Constantes diélectriques électroniques et statiques $\epsilon_\infty$ ( $\epsilon_0$ ) et charges effectives ( $Z^*$ ) pour les cations M (M: Li, Na, K, Rb) et les anions Te des composés $\text{Li}_2\text{Te}$ , $\text{Na}_2\text{Te}$ , $\text{K}_2\text{Te}$ et $\text{Rb}_2\text{Te}$ .	91

<b>Tableau VI.4:</b>	Contribution à la constante diélectrique des modes de phonons actifs dans l'infrarouge ( $\varepsilon_0^{lat}$ ) des composés $\text{Li}_2\text{Te}$ , $\text{Na}_2\text{Te}$ , $\text{K}_2\text{Te}$ et $\text{Rb}_2\text{Te}$ .	94
<b>Tableau VI.5:</b>	Indice de réfraction statique $n(0)$ et réflectivité statique $R(0)$ des composés $\text{Li}_2\text{Te}$ , $\text{Na}_2\text{Te}$ , $\text{K}_2\text{Te}$ et $\text{Rb}_2\text{Te}$ .	95

## *Chapitre VII*

<b>Tableau VII.1:</b>	Valeurs de quelques gaps d'énergie ( $E_g$ , en eV) des composés $\text{Li}_2\text{Te}$ , $\text{Na}_2\text{Te}$ , $\text{K}_2\text{Te}$ et $\text{Rb}_2\text{Te}$ obtenues en utilisant les fonctionnelles: TB-mBJ-SOC, TB-mBJ-SR, GGA-PBEsol-SOC et GGA-PBEsol-SR, comparées aux données disponibles dans la littérature scientifique. Le gap fondamental est écrit en gras.	104
<b>Tableau VII.2:</b>	Positions (en eV) des pics du spectre de $\varepsilon_2(\omega)$ , les paires de bandes de contributions dominantes impliqués dans chaque structure et les états électroniques impliqués dans ces transitions directes interbandes pour le composé $\text{Li}_2\text{Te}$ .	111
<b>Tableau VII.3:</b>	Positions (en eV) des pics du spectre de $\varepsilon_2(\omega)$ , les paires de bandes de contributions dominantes impliqués dans chaque structure et les états électroniques impliqués dans ces transitions directes interbandes pour le composé $\text{Na}_2\text{Te}$ .	112
<b>Tableau VII.4:</b>	Positions (en eV) des pics du spectre de $\varepsilon_2(\omega)$ , les paires de bandes de contributions dominantes impliqués dans chaque structure et les états électroniques impliqués dans ces transitions directes interbandes pour le composé $\text{K}_2\text{Te}$ .	113
<b>Tableau VII.5:</b>	Positions (en eV) des pics du spectre de $\varepsilon_2(\omega)$ , les paires de bandes de contributions dominantes impliqués dans chaque structure et les états électroniques impliqués dans ces transitions directes interbandes pour le composé $\text{Rb}_2\text{Te}$ .	114
<b>Tableau VII.6:</b>	Constantes diélectriques statiques ( $\varepsilon_1(0)$ ) et indices de réfraction statiques ( $n(0)$ ) des composés $\text{M}_2\text{Te}$ ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ).	115

## Table des matières

Remerciements.....	i
Dédicace.....	ii
Résumé.....	iii
Nomenclature.....	vi
Liste de figures.....	vii
Liste de tableaux.....	xii
Table de matières.....	xv

### *Chapitre I: Introduction générale*

I.1 Introduction.....	1
I.2 Les tellurures des métaux alcalins $M_2Te$ [M: Li, Na, K et Rb].....	2
I.3 L'état de l'art.....	4
I.4 Les objectifs de la thèse.....	6
I.5. Structure de la thèse.....	7
Références.....	9

## Première Partie: Cadre Théorique

### *Chapitre II: DFT et DFPT*

II.1 Introduction.....	12
II.2 Approximation de Born-Oppenheimer.....	13
II.3 Approximation de Hartree.....	14
II.4 Approximation de Hartree-Fock.....	15
II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	16
II.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	16
II.5.2 Equations de Kohn et Sham.....	17
II.6 Cycle d'auto-cohérence.....	19
II.7 Fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	21
II.7.1 Approximation de la densité locale.....	21
II.7.2 Approximation du gradient généralise.....	22
II.7.3 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ.....	22
II.1.1 Réponse linéaire et dynamique du réseau.....	26
Références.....	31

### *Chapitre III: Les méthodes PP-PW et FP-LAPW*

III.1 Méthode des pseudopotentiels-ondes planes.....	34
III.2 Méthode du potentiel complet - ondes planes augmentées linéarisées.....	36
III.3.1 Méthode des ondes planes augmentées.....	36
III.3.2 Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées.....	38
III.3.3 Code WIEN2k.....	40
1. Initialisation.....	40
2. Calcul auto-cohérent (Self-Consistant).....	41
3. Calcul des propriétés.....	41
Références.....	44

## **Deuxième Partie: Résultats et Discussion**

### *Chapitre IV: Propriétés structurales*

IV.1 Détails des calculs.....	45
IV.1.1 Détails des calculs pour la méthode PP-PW.....	45
IV.1.2 Détails des calculs pour la méthode FP-LAPW.....	46
IV.2 Propriétés structurales.....	47
Références.....	53

### *Chapitre V: Propriétés élastiques*

V.1 Détails des calculs.....	55
V.2 Propriétés élastiques.....	59
V.2.1 Constantes élastiques.....	59
V.2.2 Étude de l'anisotropie élastique.....	60
V.2.3 Calcul des vitesses d'ondes élastiques anisotropes.....	62
V.3 Propriétés mécaniques.....	64
V.3.1 Vitesses acoustique isotropes et température de Debye.....	66
Références.....	69

### *Chapitre VI: propriétés dynamiques*

VI.1 Détails des calculs.....	71
VI.2.1.1 Vibrations d'une chaîne linéaire monoatomique.....	72
VI.2.1.2 Vibrations d'une chaîne diatomique.....	75
VI.2.1.3 Vibration dans à un cristal 3 démontions.....	79
VI.2.2 Propriétés dynamiques des composés M <sub>2</sub> Te (M: Li, Na, K, Rb).....	80
VI.2.2.1 Dispersion des phonons et la densité des états phononiques.....	80
VI.2.2.2 Phonons du centre de la zone de Brouillon.....	85
VI.2.2.3 Les propriétés diélectriques.....	90
VI.2.2.4 Réponse infrarouge.....	91
VI.2.2.5 Indice de réfraction, coefficient d'extinction et coefficient de réflectivité.....	94
Références.....	97

## *Chapitre VII: Propriétés optoélectroniques*

VII.1 Détails des calculs.....	98
VII.2 Structure de bande.....	99
VII.2.2 Densités d'états électroniques.....	105
VII.3 Propriétés optiques.....	107
VII.3.1 Fonction diélectrique.....	107
VII.3.2 Coefficient d'absorption.....	116
VII.3.3 Indice de réfraction et coefficient d'extinction.....	117
VII.3.4 Réflectivité.....	119
VII.3.5 La fonction de perte d'énergie.....	120
Références.....	122

## *Chapitre VIII: Propriétés thermodynamiques*

VIII.1 Détails des calculs.....	124
VIII.2 Modèle quasi harmonique de Debye.....	124
VIII.3.1 Paramètre de maille sous température et pression.....	127
VIII.3.2 Module de compressibilité.....	129
VIII.4 Propriétés thermodynamiques.....	131
VIII.4.1 Coefficient de dilation thermique.....	131
VIII.4.2 Chaleur spécifique.....	133
VIII.4.3 Température de Debye.....	137
Références.....	139

## *Chapitre IX: Conclusion générale*

---

# *Chapitre I*

## *Introduction générale*

---

## I.1 Introduction

Les chalcogénures des métaux alcalins  $M_2Ch$  [M: Li, Na, K et Rb ; Ch: O, S, Se et Te] sont des composés binaires qui constituent une classe de matériaux semi-conducteurs. Ils possèdent des propriétés physiques intéressantes, telle que la stabilité à haute température, qui est une propriété essentielle pour les applications à haute température où celle-ci joue un rôle capital. De plus, ils sont caractérisés par une conduction ionique rapide et une large bande interdite [1]. Ces propriétés font que les matériaux  $M_2Ch$  (M: Li, Na, K et Rb, Ch: O, S, Se et Te) sont des candidats potentiels pour plusieurs applications technologiques intéressantes, telles que les batteries à l'état solide, les piles à combustible, les détecteurs de gaz à l'état solide et les dispositifs de la technologie de l'espace ultraviolet [2, 3]. En outre, ces matériaux sont utilisés comme sources d'alimentation électrique pour les appareils électroniques portables, les ordinateurs portables, les téléphones cellulaires et les appareils photo numériques [3].  $M_2Ch$  (M: Li, Na, K, Rb, Ch: O, S, Se et Te) sont des composés ioniques, qui jouent également un rôle important dans le développement de la photocathode, dans le soutien des réactions catalytiques et dans l'amélioration de l'oxydation des surfaces des semi-conducteurs [2].

Les tellurures des métaux alcalins  $M_2Te$  [M: Li, Na, K et Rb], sujet de la présente thèse, ont fait l'objet de nombreuses études théoriques explorant certaines de leurs propriétés physiques fondamentales [2, 4-8]. Ces études théoriques sont basées sur des méthodes quantiques, dites méthodes de premiers principes (*ab initio*). Les méthodes de premiers principes permettent de prédire des propriétés physiques sans avoir besoin de données empiriques. Ceci est rendu possible en s'appuyant sur la mécanique quantique et sur la résolution de son équation majeure qui est l'équation de Schrödinger. Ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques, vibrationnelles, ..., etc, des atomes, des molécules et des matériaux. La puissance des calculs *ab initio* a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT: *Density Functional Theory*), élaborée par Hohenberg et Kohn [9], ensuite par Kohn et Sham [10] dans les années 60. Cette théorie a connu un essor impressionnant par la mise au point de nouvelles techniques de calcul, plus rapides, plus précises, permettant ainsi d'obtenir les propriétés physiques et chimiques de nombreux solides. Partant de l'analyse de la structure des atomes et de leurs propriétés électroniques, la DFT permet aussi de prédire des nouvelles propriétés et de nouveaux matériaux. Ces derniers, sont utilisés actuellement dans l'industrie et dans les nouvelles technologies.

## I.2 Les tellures des métaux alcalins $M_2Te$ [M: Li, Na, K et Rb]

Les tellures des métaux alcalins  $M_2Te$  [M: Li, Na, K et Rb] sont des composés binaires du groupe IA-VIA, formés d'un métal alcalin M (M: Li, Na, K et Rb) et d'un élément semi-métallique (Te). Le tellure (Te) occupe la sixième colonne du tableau périodique. Il a été découvert par Franz-Joseph Müller von Reichenstein en 1782, où ( $Z = 52$ , bande interdite  $E_g = 0.33$  eV [11], configuration électronique:  $[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^4$ ). Il existe souvent sous forme d'anion  $Te^{-2}$ . De larges applications ont été découvertes pour le Te dans la conception et le développement de semi-conducteurs stratégiques, qui sont utilisés pour la fabrication des dispositifs (électroniques/optiques) pour la détection nucléaire, la photo réfractivité et l'optoélectronique (IR infrarouge) [12]. Quant aux métaux alcalins M (M: Li, Na, K et Rb), ces derniers occupent la première colonne du tableau périodique.

✚ Le lithium (Li ;  $Z= 3$ ,  $[He] 2s^1$ ) fut découvert par le chimiste suédois Johan August Arfwedson en 1817. Il est utilisé dans les batteries pour faire fonctionner différents appareils électriques et électroniques: tel que les téléphones portables et les voitures électriques.

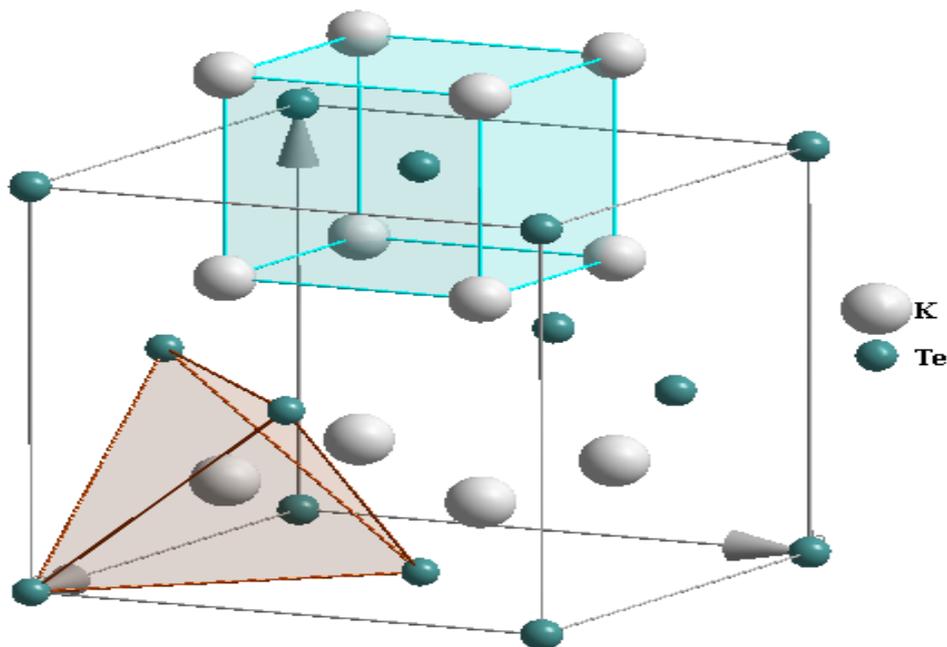
✚ Le sodium (Na ;  $Z= 11$ ,  $[Ne] 3s^1$ ) fut découvert en 1807 par le Britannique Humphry Dav. Le sodium est utilisé principalement dans l'industrie chimique, de par ses nombreuses applications. Historiquement, la production et l'utilisation de sodium étaient restreintes. Il a fallu attendre plusieurs années pour que le sodium puisse être utilisé en grandes proportions dans les industries chimiques. C'est une des matières premières dans la métallurgie, les industries pharmaceutiques, et les industries pétrolières.

✚ Le Potassium (K ;  $Z= 19$ ,  $[Ar] 4s^1$ ) a été découvert par Sir Humary Devi en 1807. Le potassium métallique reste beaucoup moins utilisé que le sodium, plus facile à manipuler et plus économique. Il permet toutefois de fabriquer des cellules photoélectriques, et, allié au sodium, il a été utilisé comme fluide échangeur thermique dans des circuits de refroidissement de piles atomiques, mais son emploi reste essentiellement lié aux applications chimiques (réduction).

✚ Le Rubidium (Rb ;  $Z= 37$ ,  $[Kr] 5s^1$ ) a été découvert en 1861 par les scientifiques allemands Robert Bunsen et Gustav Kirchhoff en effectuant une analyse spectroscopique d'un minéral (l'eau). Le rubidium est principalement utilisé pour fabriquer des horloges atomiques et le rubidium est également utilisé aussi dans la fabrication de photocellules, cette cellule photoélectrique convertit l'énergie lumineuse en énergie électrique.

D'une autre part, les métaux alcalins M (M: Li, Na, K et Rb) existent souvent sous forme de cation mono charge ( $M^+$ ) et sont très électropositifs. Ils n'apparaissent jamais sous forme élémentaire (M) dans la nature, mais uniquement sous forme ionique ( $M^+$ ) car, leur énergie de première ionisation ( $E_I$ ) est très faible et de ce fait leurs composés sont ioniques. Ce sont de bons réducteurs car  $E_I$  est très faible.

La famille des composés  $M_2Te$  [M: Li, Na, K, Rb] se cristallise dans la structure du type antifluorite  $CaF_2$ , celle-ci se cristallise dans la structure cubique à face centrée (CFC) à température ambiante [13], groupe d'espace n°225, et avec quatre unités de formule ( $Z = 4$ ) par maille unitaire [13]. La Figure I.1 représente une maille unitaire du composé  $K_2Te$  en tant que représentant de la série  $M_2Te$  (M: Li, Na, K, Rb). L'atome de tellure (Te) occupe la position de Wyckoff  $4a$  (0, 0, 0), les sommets du cube et les centres des faces, et l'atome de métal alcalin M prend à la position de Wyckoff  $8c$  (0.25, 0.25, 0.25), remplissant les trous octaédriques. Par conséquent, chaque atome de tellure est entouré de huit atomes de M et chaque atome de M est attaché à quatre atomes de Te, comme le montre la Figure I.1 par les polyèdres. Les valeurs expérimentales des paramètres de maille des  $Li_2Te$ ,  $Na_2Te$ ,  $K_2Te$  et  $Rb_2Te$  sont respectivement 6.517 Å, 7.314 Å, 8.152 Å et 8.490 Å [5].



**Figure I.1:** Une maille conventionnelle de type  $CaF_2$  antifluorite cubique centrée du cristal  $K_2Te$  comme prototype pour la série  $M_2Te$  [M: Li, Na, K et Rb].

Généralement, les tellures des métaux alcalins  $M_2Te$  [M: Li, Na, K et Rb] sont stable à haute température ; ces composés possèdent des températures de fusion élevées [14-17, 18, 19]. Les températures de fusion des composés  $Li_2Te$ ,  $Na_2Te$ ,  $K_2Te$  et  $Rb_2Te$  sont respectivement 1204°C, 953°C, 750°C, 755°C [14-17, 18, 19].

### I.3 L'état de l'art

- ✚ Seifert-Lorentz et Hafner [20] ont étudié les propriétés structurales et électroniques de  $K_2Te$  en utilisant l'approche des pseudopotentiels-ondes planes (PP-PW: *Pseudopotential-Plane Wave*) basée sur la DFT. Ils ont montré que  $K_2Te$  a un gap direct  $L-\Gamma$  égale à 2.16 eV.
- ✚ Eithiraj et ses collègues [21] ont étudié les propriétés élastiques et électroniques des composés  $M_2A$  [M: Li, Na, K ; A: Se, Te] en utilisant la méthode des liaisons fortes-orbitales muffin-tin linéaires (TB-LMTO: *Tight-Binding Linear Muffin-Tin Orbitals*). Ils ont trouvé que le module de compressibilité décroît de  $Li_2Te$  à  $K_2Te$ . Leur étude a montré que  $Li_2Te$  et  $Ke_2Te$  sont des semi-conducteurs de gaps indirects  $X-\Gamma$ , dont les valeurs sont respectivement 2.258 eV et 2.136 eV. Ils ont aussi rapporté que la largeur de la plus haute bande de valence diminue avec l'augmentation de la taille de l'ion métallique.
- ✚ Kalarasse et Bennecer [4] ont exploré les propriétés élastiques et dynamiques de  $Na_2Te$  en utilisant la méthode PP-PW. A partir des calculées constants élastiques, ils ont montré que le  $Na_2Te$  est mécaniquement stable. Les propriétés vibrationnelles ont été étudiées via la théorie des perturbations pour la fonctionnelle de la densité (DFPT: *Density Functional Perturbation Theory*). Ils ont montré que le  $Na_2Te$  est dynamiquement stable ; les fréquences de vibration des atomes sont positives.
- ✚ Alay-E-Abbas et ses collègues [5] ont étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques de la série  $M_2Te$  [M: Li, Na, K, Rb] en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet (FP-LAPW: *Full potential Linearized Augmented Plane Wave*). Ils ont montré que  $Na_2Te$  a un gap direct  $\Gamma-\Gamma$  égale à 4.11 eV et que  $Li_2Te$ ,  $K_2Te$  et  $Rb_2T$  ont des gaps indirects  $X-\Gamma$  de valeurs égales à 3.49 eV, 2.96 eV et 2.81 eV respectivement. Ils ont également montré que la région de forte absorption des composés  $M_2Te$  s'étend sur une plage énergétique allant de 4 à 9 eV, suggérant que ces matériaux pourraient être candidats pour des applications dans des dispositifs optoélectroniques travaillant dans le domaine des ultraviolets (UV). En outre, dans le cas de  $K_2Te$  et  $Rb_2Te$ , de grandes valeurs de coefficient d'absorption apparaissent également autour de 20 eV, ce qui

montre que ces matériaux pourraient trouver des applications dans des dispositifs optoélectroniques nécessitant l'absorption des rayonnements ultraviolets extrêmes.

- ✚ Zhang et ses collaborateurs [6] ont étudié les propriétés dynamiques, thermodynamiques et élastiques de  $\text{Na}_2\text{Te}$  en utilisant l'approche PP-PW. Ils ont trouvé que le  $\text{Na}_2\text{Te}$  est mécaniquement stable à la pression zéro. Ils ont trouvé que la valeur du rapport de Pugh B/G [22] est égale à 1.91 ce qui classe  $\text{Na}_2\text{Te}$  comme matériau ductile aux conditions ambiantes. Le coefficient de Poisson est très proche de 0.25, ce qui indique que les forces inter atomiques sont pratiquement centrales. A partir du spectre de dispersion des phonons, ils ont montré que le  $\text{Na}_2\text{Te}$  est dynamiquement stable pour des pressions hydrostatiques allant de 0 à 20 GPa. A delà de 20 GPa, les fréquences des phonons deviennent imaginaires (négatives) ce qui indique la production d'un changement de phase sous pression.
- ✚ Bahloul et ses collègues [7] ont étudié les propriétés structurales, électroniques et élastiques de  $\text{Li}_2\text{Te}$  sous l'effet de pression (de 0 à 50 GPa) en utilisant la méthode PP-PW. Ils ont trouvé que  $\text{Li}_2\text{Te}$  possède un gap indirect  $\Gamma-X$  et qu'à pression nulle le B/G est de 1.20, ce qui classe le  $\text{Li}_2\text{Te}$  comme matériau fragile.
- ✚ Zhang et Shi [8] ont étudié les propriétés dynamiques, thermodynamique et élastiques de  $\text{Li}_2\text{Te}$  sous l'effet de pression (0 à 25 GPa), en utilisant la méthode PP-PW dans le cadre de la DFT et la DFPT et en modélisant le potentiel d'échange et de corrélation via l'approximation de la densité local (LDA: *Local density approximation*). Ils ont montré que pour des pressions allant de 0 à 25 GPa, le  $\text{Li}_2\text{Te}$  est dynamiquement stable et qu'au-delà de cette pression les fréquences des phonons deviennent négatives ce qui indique son instabilité dynamique. Concernant les propriétés thermodynamiques ; ils ont calculé les variations du coefficient de dilatation volumique, l'entropie, l'enthalpie et la capacité calorifique en fonction de la température pour une gamme allant de 0 à 1000 K. Ils ont montré qu'aux basses températures, les capacités calorifiques à volume constant  $C_V$  et à pression constante  $C_P$  augmente rapidement avec l'augmentation de la température (T) comme  $T^3$ , et à des hautes températures,  $C_V$  s'approche de la limite de Dulong-Petit et  $C_P$  s'écarte du  $C_V$ . Ils ont également montré que  $\text{Li}_2\text{Te}$  est mécaniquement stable à la pression ambiante et que le rapport B/G est de 1.74, ce qui classe  $\text{Li}_2\text{Te}$  comme matériau fragile.
- ✚ Tybe et ses collègues [2] ont étudié les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques du tellure de potassium ( $\text{K}_2\text{Te}$ ) sous l'effet de la pression (de 0 à 100 GPa) en utilisant la méthode FP-LAPW avec l'approximation du gradient généralisé (GGA: *Generalized gradient approximation*). Ils ont montré que  $\text{K}_2\text{Te}$  est mécaniquement stable. La valeur calculée du

coefficient d'anisotropie à température et à pression nulles est égale à 0.99 ; très proche de 1, indiquant que ce matériau est pratiquement élastiquement isotrope. Ils ont trouvé que le rapport  $B/G$  est égal à 1.78 ce qui classe  $K_2Te$  comme matériau ductile. Ils ont calculé les variations de la capacité calorifique, l'entropie, le coefficient de dilatation volumique et la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions fixes (0, 20, 40, 60, 80 et 100 GPa). Ils ont calculé aussi les variations des constants élastiques en fonction de la pression et la variation de la température de Debye en fonction du volume.

- ✚ Shi et ses collaborateurs [23] ont calculé l'indice de réfraction de  $Li_2Te$ .
- ✚ Sangster et Pelton [14-17, 18, 20] ont étudié les diagrammes de phase de  $M_2Te$  (M: Li, Na, K, Rb).
- ✚ Stoweet Appel [24] a étudié la transition de phase de  $Rb_2Te$ .
- ✚ Yang Chen et ses collègues [18] ont étudié les diagrammes de phases et les descriptions thermodynamiques pour les systèmes binaires Na-Te et K-Te.

#### I.4 Les objectifs de la thèse

Malgré les nombreuses études théoriques déjà réalisées sur les tellurures de métaux alcalins  $M_2Te$  [M: Li, Na, K, Rb], il manque encore des informations concernant certaines de leurs propriétés physiques fondamentales. D'une part, à notre connaissance, il n'y a pas d'étude théorique ou expérimentale des propriétés dynamiques, élastiques et thermodynamiques des composés  $K_2Te$  et  $Rb_2Te$ . D'autre part, aucune étude n'a été réalisée pour étudier les tendances des propriétés structurales, élastiques, dynamiques et thermodynamiques de la famille  $M_2Te$  en fonction du type de l'élément M (M: Li, Na, K et Rb). Aussi, à notre meilleure connaissance, aucune étude de l'effet du couplage spin orbite sur les propriétés électroniques et optiques des tellurures de métaux alcalins  $M_2Te$  [M: Li, Na, K, Rb] n'a été effectuée jusqu'à maintenant; l'effet du couplage spin-orbite est non négligeable dans ces matériaux. Donc les objectifs principaux du travail de recherche, mené au cours de la préparation de cette thèse, réalisé au sein du laboratoire: Elaboration de Nouveaux Matériaux et leurs Caractérisations (ENMC) à l'Université Ferhat Abbas Sétif 1, sous la direction de Monsieur le Professeur Bouhemadou Abdelmadjid, sont les suivants:

- (i) Le calcul systématique des propriétés structurales, élastiques, dynamiques et thermodynamique des composés  $M_2Te$  [M: Li, Na, K et Rb] pour déterminer la tendance de ces propriétés lorsque le métal alcalin M du composé  $M_2Te$  est remplacé suivant la séquence  $Li \rightarrow Na \rightarrow K \rightarrow Rb$ .

(ii) Etude de l'effet du couplage spin-orbite sur les propriétés optoélectroniques des composés  $M_2Te$  [M: Li, Na, K et Rb].

Le calcul des propriétés structurales, élastiques a été réalisé via deux méthode ; (i) la méthode des pseudopotentiels et ondes planes (*PP-PW*) implémentée dans le code CASTEP ; (ii) la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet (*FP-LAPW*) implémentée dans le code WIEN2k, ils sont basées sur la DFT, et le calcul des propriétés dynamiques a été réalisé via la méthode des pseudopotentiels et ondes planes (*PP-PW*) basée sur la DFPT implémentée dans le code CASTEP [25]. Nous avons utilisé la version appelée GGA-PBEsol [26] de l'approximation du gradient généralisé pour modéliser le potentiel d'échange-corrélation électronique. Les propriétés électroniques et optiques sont été calculées en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet (*FP-LAPW*) dans le cadre de la DFT implémentée dans le code WIEN2K [27]. Le potentiel d'échange-corrélation a été décrit en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA-PBEsol [26] et le potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran et Blaha (*TB-mBJ*) [28].

(iii) Etude des propriétés thermodynamiques des composés considérés dans une plage de température allant de 0 à 500K en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le code Gibbs [29].

## I.5. Structure de la thèse

La thèse est divisée en deux parties en plus de l'introduction (chapitre 1) et la conclusion (chapitre 9).

L'introduction donne le contexte de la thèse, l'état de l'art avant notre travail, les thématiques abordées, les objectifs visés et la structure de la thèse.

La première partie (subdivisée en 2 chapitres ; chapitres 2 et 3) présente le cadre théorique dans lequel a été réalisé le présent travail. Le chapitre 2 expose les fondements de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et de la théorie des perturbations pour la fonctionnelle de la densité (DFPT), ainsi que les approximations utilisées pour traiter les effets d'échange et de corrélation: l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) et le potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran et Blaha (*TB-mBJ*). Le chapitre 3 expose les fondements de de la méthode des Pseudopotentiel – Ondes Planes (*PP-PW*) implémentée dans le code CASTEP et la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (*FP-LAPW*) implémentée dans le code WIEN2k.

La deuxième partie est dédiée à l'exposition et la discussion des résultats obtenus durant la préparation de la présente thèse. Cette partie est subdivisée en 5 chapitres ; chapitre 4, chapitre 5, chapitre 6, chapitre 7 et chapitre 8.

- ✓ Le quatrième chapitre est consacré à la présentation et la discussion des résultats concernant les propriétés structurales des tellurures des métaux alcalins:  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ .
- ✓ Le cinquième chapitre expose et discute les propriétés élastiques des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$ ,  $\text{Rb}_2\text{Te}$ .
- ✓ Le sixième chapitre présente et discute les propriétés dynamiques des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ .
- ✓ Le septième chapitre présente et discute les résultats concernant les propriétés optoélectroniques des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ .
- ✓ Le huitième chapitre expose et discute les résultats concernant les propriétés thermodynamiques des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ .

Enfin, le dernier chapitre (la conclusion) regroupe les principaux résultats obtenus pour chaque propriété physique abordée.

## Références

- [1] H. Khachai, R. Khenata, A. Bouhemadou, A.H. Reshak, A. Haddou, M. Rabah, B. Soudini, *First principles study of the elastic properties in  $X_2S$  ( $X=Li, Na, K$  and  $Rb$ ) compounds under pressure effect*, Solid State Communications, 147 (2008) 178-182.
- [2] N. Tayebi, K. Bidai, M. Ameri, A. Slamani, I. Ameri, Y. Al-Douri, D. Varshney, *Pressure and temperature dependence of the structural, elastic and thermodynamic properties of potassium telluride: First-principles calculations*, Chinese Journal of Physics, 55 (2017) 769-779.
- [3] .M. Alay-E-Abbas, N. Sabir, Y. Saeed, A. Shaukat, *First-principles study of structural and electronic properties of alkali metal chalcogenides:  $M_2Ch$  [ $M: Li, Na, K, Rb$  ;  $Ch: O, S, Se, Te$ ]*, International Journal of Modern Physics B 25 (2011) 3911-3925.
- [4] F. Kalarasse, B. Bennecer, *Elastic properties and lattice dynamics of alkali chalcogenide compounds  $Na_2S, Na_2Se$  and  $Na_2Te$* , Computational Materials Science, 50 (2011) 1806-1810.
- [5] S.M. Alay-E-Abbas, A. Shaukat, *FP-LAPW calculations of structural, electronic and optical properties of alkali metal tellurides:  $M_2Te$  [ $M: Li, Na, K$  and  $Rb$ ]*, Journal of Materials Science 46 (2011) 1027-1037.
- [6] X. Zhang, C. Hing, H. Ma, G. Shi, Z. Li, *First-principles study on lattice dynamics, thermodynamics and elastic properties of  $Na_2Te$  under high pressure*, Physica Scripta 88 (2013) 1-7.
- [7] B. Bahloul, L. Amirouche, A. Dekhira, A. Bentabet, *Ab initio study of the structural, electronic and elastic properties of anti-fluorite  $Li_2X$  ( $X=S$  and  $Te$ ) compounds under pressure effect*, Computational Materials Science, 86 (2014) 49-56.
- [8] X.D. Zhang, H.F. Shi, *Lattice dynamics, thermodynamics and elastic properties of  $Li_2Te$  under high pressure: first principles study*, Computational Materials Science, 30 (2014) 732-738.
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, Physical Review Journals Archive, 136 (1964) 864-870.
- [10] W. Kohn, L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Physical Review Journals Archive, 140 (1965) A1133-A1138.
- [11] J. Roussetn, Thèse doctorat, *Etude du dépôt électrochimique de couches épaisses de tellurure de cadmium*, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) (2007).

- [12] A. Zaiour, K. Zahraman, M. Roumie, J. Charara, A. Fawaz, F. Lmai, M. Hage-Ali, *Purification of tellurium to nearly 7N purity*, Materials Science and Engineering: B 131 (2006) 54-61.
- [13] E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, *Lattice structure of the oxides, sulfides, selenides and tellurides of lithium, sodium and potassium*, Z. Elektrochem, 40 (1934) 588-593.
- [14] J. Sangster, A.D. Pelton, *The Li-Te (Lithium-Tellurium) System*, Journal of Phase Equilibria, 13 (1992) 300-303.
- [15] J. Sangster, A.D. Pelton, *The Na-Te (Sodium-Tellurium) System*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 11(1990) 447-451.
- [16] J. Sangster, A.D. Pelton, *The K-Te (Potassium-Tellurium) System*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 11(1990) 447-451.
- [17] J. Sangster, A.D. Pelton, *The Rb-Te (Rubidium-Tellurium) System*, Journal of Phase Equilibria, 18 (1997) 394-396.
- [18] Y. Chen, Y. Liu, M. Chu, L. Wang, *Phase diagrams and thermodynamic descriptions for Na-Te and K-Te binary systems*, Journal of Alloys and Compounds, 588 (2014) 605-610.
- [19] Y. Liu, D. Liang, L. Zhang, *Thermodynamic Descriptions for the Sn-Te and Pb-Sn-Te Systems*, Journal of Electronic Materials, 39 (2009) 246-257.
- [20] K. Seifert-Lorentz, J. Hafner, *Crystalline intermetallic compounds in the K-Te system: The Zintl-Klemm principle revisited*, Physical Review B 66 (2002) 094105-1- 094105-14.
- [21] R.D. Eithiraj, G. Jaiganesh, G. Kalpana, M. Rajagopalan, *First-principles study of electronic structures and ground-state properties of alkali-metal selenides and tellurides ( $M_2A$ ) [ $M$ : Li, Na, K;  $A$ : Se, Te]*, International Journal of Modern Physics B 23 (2009) 5027-5037.
- [22] S.F. Pugh, *Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals*, Philosophical Magazine, 45 (1954) 823-843.
- [23] H. Shi, M.H. Du, D.J. Singh,  *$Li_2Se$ : Te as a neutron scintillator*, Journal of Alloys and Compounds, 647 (2015) 906-910.
- [24] K. Stowe, S. Appel, *Polymorphic Forms of Rubidium Telluride  $Rb_2Te$* , Angewandte Chemie International Edition, 41 (2002) 2725-2730.
- [25] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, *First principles methods using CASTEP*, Zeitschrift für Kristallographie, 220 (2005)

567-570.

- [26] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces*, Physical Review Letters 10 (2008) 1-4.
- [27] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, *An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties*, Vienna University of Technology, Austria, Kvasnicka D and Luitz. J. WIEN2k, (2001).
- [28] T.P. Blaha, *Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal Exchange-Correlation potential*, Physical Review Letters, 102 (2009) 1-4.
- [29] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamique of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model*, Journal of Alloys and Compounds, 158 (2004) 57-72.

---

# *Première Partie*

## *Cadre théorique*

---

---

# *Chapitre II*

*DFT et DFPT*

---

## II.1 Introduction

L'étude à l'échelle quantique des propriétés physico-chimiques d'un cristal est l'un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide. A présent, beaucoup de méthodes théoriques ont été proposés pour interpréter les mesures expérimentales, prévoir de nouveaux effets et modéliser de nouveaux matériaux à partir des calculs *ab initio*. Le terme *ab initio* en physique computationnelle désigne calcul «à partir des premiers principes», i.e., sans avoir recours à aucun paramètre expérimental. Ces méthodes permettent de calculer pratiquement toutes les propriétés physiques des cristaux.

La résolution de l'équation de Schrödinger pour l'obtention des structures électroniques des solides passe obligatoirement par le traitement d'un problème à  $N$ -corps. En effet, un solide est composé de  $M$  noyaux autour desquels gravitent  $N$  électrons. Toutes ces particules interagissent entre elles, forment des liaisons et participent à des réactions chimiques. Un solide est donc un système quantique comportant  $(M + N)$  particules en interactions. Ces particules donnent à l'équation de Schrödinger:

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II.1})$$

Où  $H$  est l'hamiltonien du système,  $E$  est l'énergie de l'état fondamental du système décrit par la fonction d'onde  $\psi$  dans un cristal. L'hamiltonien  $H$  d'un cristal d'ions et d'électrons est:

$$H = T_e + T_n + V_{n-e} + V_{n-n} + V_{e-e} \quad (\text{II.2})$$

Où:

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_{i=1}^N \nabla_K^2 : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{n-e} = \sum_{i,k}^N U_{i,k} = -\sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} : \text{L'énergie potentielle d'attractive électrons-noyaux.}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{K,l \neq k}^N U_{k,l} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{Z_l Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} : \text{L'énergie potentielle de répulsive noyaux-noyaux.}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j}^N U_{i,j} = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{L'énergie potentielle de répulsive électron-électron.}$$

$e$  : Est la charge de l'électron.

$m$  : Est la masse de l'électron.

$M$  : Est la masse du noyau.

$r_i, r_j$  : Définissent les positions des électrons ( $i$ ) et ( $j$ ), respectivement.

$R_k, R_l$  : Définissent les positions des noyaux ( $k$ ) et ( $l$ ), respectivement.

$Z_k, Z_l$  : Sont les nombres atomiques des noyaux ( $k$ ) et ( $l$ ), respectivement.

La solution de l'équation (II.1) conduit à la résolution d'un problème à  $N + M$  corps. Il est impossible de résoudre un tel problème à l'heure actuelle. Afin de trouver des états propres approximatifs acceptables, on est contraint à faire des approximations.

## II.2 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [1] se base sur le fait que la masse d'un noyau est nettement supérieure à celle de l'électron. Par conséquent, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux sont considérés comme fixés. Le mouvement des électrons peut ainsi être considéré comme découplé du mouvement du noyau, ce qui permet l'élimination de nombreux termes de l'équation de Schrödinger (II.1). L'hamiltonien se réduit alors au terme de l'énergie cinétique des électrons,  $T_e$ , le potentiel dû à la répulsive électron-électron,  $V_{e-e}$  et l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel extérieur engendré par les noyaux gelés,  $V_{n-e}$ . Ceci est formellement écrit comme suit [1]:

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.3})$$

Où  $H_e$  est l'hamiltonien électronique, donc on obtient une équation plus simple que l'originale et le problème est réduit à la recherche des valeurs et des fonctions propres pour les électrons, autrement dit résoudre l'équation:

$$H_e \varphi_e = E_e \varphi_e \quad (\text{II.4})$$

Les fonctions propres ainsi obtenues conduisent directement à celles du système

$$\Psi_{\text{sys}}(r, R) = \chi_n(R) \varphi_e(r, R) \quad (\text{II.5})$$

Où  $\chi_n(\mathbf{R})$  est la fonction d'onde des noyaux et  $\varphi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  est la fonction d'onde des électrons avec les noyaux fixes dans la position  $\mathbf{R}$ . La position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixes des noyaux. L'énergie du système sera:

$$E_{\text{sys}} = E_e + V_{n-n} \quad (\text{II.6})$$

L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger, elle découple le mouvement des électrons de celles des noyaux. Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe car l'équation de Schrödinger multiélectronique n'admet pas de solution analytique. Par conséquent, des approximations supplémentaires sont nécessaires. De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger multiélectronique en décrivant par exemple la fonction d'onde comme un déterminant de Slater ; c'est le cas de l'approximation de Hartree-Fock et l'approximation de Hartree. La DFT fournit une méthode alternative en considérant comme quantité de base pour la description du système la densité électronique.

### II.3 Approximation de Hartree

Hartree [2] simplifie le problème à  $N$  corps en interaction à celui d'un problème d'électrons indépendants, où chaque électron se déplace seul dans le champ moyen généré par les noyaux et les autres électrons, c'est-à-dire que notre problème passe d'un grand nombre d'électrons à un seul électron. L'hamiltonien peut être écrit comme une somme d'hamiltoniens décrivant un seul électron.

$$H^{\text{elec}} = \sum_i^{N_e} H_i \quad (\text{II.7})$$

Où

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (\text{II.8})$$

Où

$$U_i(r_i) = -\sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 \left| \vec{R}_k^0 - \vec{r}_i \right|} : \text{L'énergie potentielle de l'électron } (i) \text{ dans le champ de tous les}$$

noyaux ( $k$ ).

$R_k^0$  : La position fixe des noyaux ( $k$ ).

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{L'énergie potentielle de l'électron } (i) \text{ dans le champ de tous les}$$

électrons ( $j$ )

Donc l'équation (II.8) s'écrit:

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_i(r) \tag{II.9}$$

Où  $V(r)$  est le potentiel moyen du cristal (le champ effectif de Hartree) possédant la périodicité du réseau, il contient le potentiel périodique dû aux ions et les effets dû aux interactions de l'électron avec tous les autres électrons. La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonctions d'onde de chacun des électrons, et l'énergie de ce système électronique est égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\varphi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \varphi_e(r_1) \varphi_e(r_2) \varphi_e(r_3) \dots \varphi_e(r_n) \tag{II.10}$$

$$E = E_e = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n \tag{II.11}$$

$$\text{Avec: } H_i \varphi_i = E_i \varphi_i \tag{II.12}$$

$$H_e \varphi_e = E_e \varphi_e \tag{II.13}$$

Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \varphi_i = E_i \varphi_i \tag{II.14}$$

Dans cette approximation l'électron est dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux, les effets d'échange-corrélation sont négligés et le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

#### II.4 Approximation de Hartree-Fock

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est non complètement décrit. Dans l'approximation de Hartree-Fock [3], la fonction d'onde totale est remplacée par un déterminant de Slater [4]. Dans ce cas les fonctions mono-électroniques sont antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons.

$$\varphi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \dots & \varphi_1(r_N) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) & \dots & \varphi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n(r_1) & \varphi_n(r_2) & \dots & \varphi_n(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.15})$$

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

Le système d'équations (II.14) se résout de manière autocohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde. L'approximation d'Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à  $N$  corps comme un problème à un seul corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons. C'est pourquoi il faut résoudre l'hamiltonien mono-électronique de façon autocohérente en partant d'une fonction d'onde. Cependant, on montre que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant comme une somme de déterminants de Slater, cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pour ce là la fonctionnelle de la densité vient pour simplifier considérablement et de manière étonnante les calculs.

## II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité

### II.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT: *Density functional theory*) consiste à déterminer les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre donné d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux fixes à partir de la densité électronique. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux développés par Hohenberg et Kohn en 1964 [5].

- **Théorème 1:** L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle unique de la densité des particules  $\rho(r)$  pour un potentiel externe  $V_{ext}$  est donné:  $E = E(\rho)$
- **Théorème 2:** La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité des particules de l'état fondamental:  $E(\rho_0) = \min E(\rho)$

Les conséquences de ces deux théorèmes fondamentaux de la DFT sont que la variation du potentiel externe implique une variation de la densité. L'équation d'énergie des fonctions mono-électroniques est alors décrite par l'expression suivante:

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \quad (\text{II.16})$$

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

### II.5.2 Equations de Kohn et Sham

Les équations de Kohn et Sham [6], publiées en 1965, rendent la DFT comme un outil pratique pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ils proposèrent d'écrire la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho]$  comme suit:

$$F_{KS}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II.17})$$

Où:

$T_0$  : L'énergie cinétique du système sans interaction.

$V_H$  : Désigne le terme de Hartree ( $V_H = V_{e-e}$ , le potentiel de Hartree associé à l'interaction coulombienne avec les autres électrons).

$V_{ext}$  : Inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

$V_{xc}$ : Potentiel d'échange et corrélation.

Supposons que nous connaissons la fonctionnelle d'échange-corrélation  $V_{xc}$  nous pouvons maintenant écrire:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II.18})$$

Cette équation peut être interprétée comme la fonctionnelle de l'énergie des particules non interagissant entre elles soumises à deux potentiels extérieurs  $V_{xc}$  et  $V_{ext}$  avec l'hamiltonien de Kohn et Sham correspondant.

$$H_{KS} = T_0 + V_H + V_{xc} + V_{ext} \quad (\text{II.19})$$

Où:

$$V_{xc} = \delta V_{xc} [\rho(r)] / \delta \rho(r) \quad (\text{II.20})$$

$$V_{ext} = \delta E_{ext} [\rho(r)] / \delta \rho(r) \quad (\text{II.21})$$

$$V_H = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{II.22})$$

La somme des trois termes  $V_H + V_{xc} + V_{ext}$  représente un potentiel effectif local,  $V_{eff}$ . La densité de l'état fondamental est donnée par la somme sur l'ensemble des orbitales occupées.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.23})$$

Où les fonctions d'onde d'une seule particule  $\Psi_i(\vec{r})$  ont les  $N$  solutions de l'énergie la plus basse de l'équation de Kohn et Sham.

$$\underbrace{(T_0 + V_H + V_{xc} + V_{ext})}_{H_{KS}} \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.24})$$

Où:

$T_0$ : L'énergie cinétique déterminée par un calcul relativiste ou non relative.

$V_{ext}$ : Potentiel externe en  $\vec{r}$ , il existe deux grandes classes de potentiels: (i) les pseudopotentiels et (ii) les potentiels tous électrons (potentiel complet).

$V_{xc}$ : Potentiel d'échange-corrélation qui peut être déterminé par des approximations comme l'approximation de la densité locale (LDA: *Local density approximation*) et l'approximation du gradient généralisé (GGA: *generalized gradient approximation*).

$\Psi_i$ : La fonction d'onde de la particule  $i$ , qui se développe sur base comme la base d'ondes planes (PW), orbitales linéarisées Muffin-Tin (LMTO) et ondes planes augmentées (LAPW).

$\epsilon_i$ : Est la valeur propre qui corresponde à la fonction propre  $\Psi_i$ .

Le potentiel de Hartree  $V_H$  et le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{xc}$  sont basé sur la densité de l'état fondamental et cette dernière est basée sur  $\Psi_i$  donc pour obtenir la densité de l'état fondamental pour n'importe quel système à plusieurs corps par résolution l'équation (II.34), on utilise le cycle d'auto-cohérence.

## II.6 Cycle d'auto-cohérence

La recherche des fonctions d'ondes  $\psi_i$  = ainsi que les énergies  $\varepsilon_i$  correspondantes et la détermination de la densité électronique sont séparées et exécutées de façon organisée. Il est donc nécessaire de déterminer de façon répétée les couples  $(\psi_i, \varepsilon_i)$  qui résolvent les équations de Kohn et Sham pour une densité de charge fixée. La Figure II.1 représente le cycle d'auto-cohérence. La première étape consiste, de façon générale, à la superposition des densités atomique ( $\rho^{at}$ ) en vue de générer la densité de la charge cristalline initiale:

$$\rho^i = \rho^{cristal} = \sum_{at} \rho^{at} \quad (\text{II.25})$$

Cette densité d'entrée est ensuite utilisée au sein de l'équation de Poisson afin de générer le potentiel coulombien correspondant  $V_c$  [7]. Ce potentiel ressemble à la somme du potentiel de Hartree (contribution classique à  $V_{e-e}$  et du potentiel nucléaire  $V_{n-n}$ ), le potentiel effectif est alors obtenu en sommant cette contribution coulombienne au terme d'échange et de corrélation,  $V_{xc}$  le potentiel effectif et la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  ont utilisés afin de construire l'hamiltonien électronique. Les équations de Kohn et Sham mono-électroniques sont alors résolues afin d'accéder aux couples  $(\Psi_i, \varepsilon_i)$ . Une fois les fonctions d'ondes à un électron sont déterminées, une nouvelle densité électronique ( $\rho^{i+1}$ ) est «mélangée» à la densité de départ ( $\rho^i$ ) et réintroduite dans le cycle jusqu'à l'obtention d'une densité de charge auto-cohérence. Le critère de convergence peut être électronique, mais également l'énergie totale du système en vertu du principe variationnelle [8]. Le cycle d'auto-cohérence dans l'approche de la fonctionnelle de la densité (DFT) est représenté dans la Figure II.1.

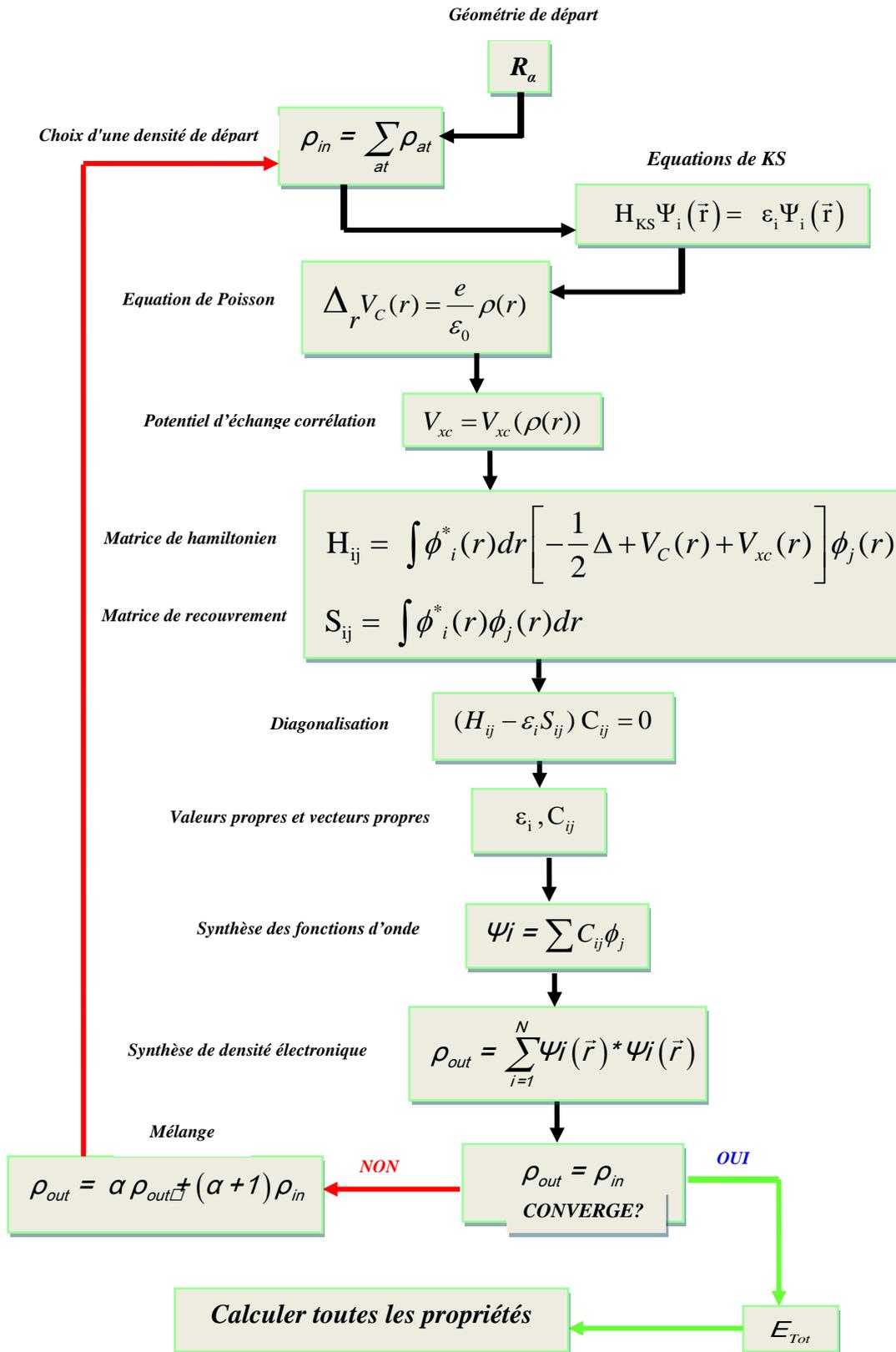


Figure II.1: Organigramme du cycle auto-cohérent de la Théorie Fonctionnelle de la Densité.

## II.7 Fonctionnelle d'échange et de corrélation

### II.7.1 Approximation de la densité locale

L'approximation de la densité locale (LDA) proposée pour la première fois par Kohn et Sham (1965). L'idée de cette approximation est de considérer le potentiel d'échange et de corrélation comme une quantité locale, définie en un point  $r$ , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point [9, 10]. Ainsi, en un point  $r$  auquel correspond une densité  $\rho(r)$ , il sera associé un potentiel d'échange et de corrélation comparable à celui d'un gaz d'électrons homogène de même densité  $\rho(r)$ . En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(r)$ , c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.26})$$

Où  $\varepsilon_{xc}^{hom}$  et  $E_{xc}^{LDA}$  sont l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène de densité  $\rho(r)$ . Explicitement, elle peut être séparée en une énergie d'échange  $\varepsilon_x^{hom}(\rho)$  et une énergie de corrélation  $\varepsilon_c^{hom}(\rho)$

$$\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho) = \varepsilon_x^{hom}(\rho) + \varepsilon_c^{hom}(\rho) \quad (\text{II.27})$$

Kohn et Sham ont aussi utilisé cette approximation pour les systèmes magnétiques ; polarisation de spin, ils ont renommé l'approximation de la densité local de spin (LSPA), où l'énergie d'échange et de corrélation devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et spin bas:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (\text{II.28})$$

Par sa construction, on s'attend à ce que la LDA soit une bonne approximation pour des densités qui varient lentement dans l'espace. Bien que cette condition ne soit pas toujours vérifiée pour des systèmes réels, la LDA s'est avérée remarquablement appropriée pour une grande variété de systèmes. Néanmoins, la LDA donne une très mauvaise estimation du gap des isolants et des semi-conducteurs, ce qui n'est pas très surprenant, car cette grandeur partiellement de l'état fondamental. Il a été également noté que les énergies de cohésion des

solides sont systématiquement surestimées, et que l'erreur augmente au fur et à mesure que la taille et/ou la dimensionnalité du système diminuent [11]. En plus les distances de liaison à l'équilibre sont souvent faiblement sous-estimées, mais l'erreur peut atteindre 10 % dans les petits systèmes.

### II.7.2 Approximation du gradient généralise

L'Approximation du gradient généralise (GGA: *Generalized Gradient Approximation*) est une amélioration de la LDA [12, 13], car un système réel est évidemment non homogène en densité électronique. Pour générer des fonctionnelles d'échange-corrélation plus précises, l'approximation du gradient généralisé consiste à considérer la densité d'électrons et son gradient (sa dérivée première en un point donné). Dans cette approximation, le gradient de la densité est incorporé dans l'énergie d'échange-corrélation:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r)_{xc}^{GGA}[\rho(r)], |\nabla\rho(r)| d^3r \quad (\text{II.29})$$

De façon générale, la GGA améliore un certain nombre de propriétés, comme l'énergie de liaison et l'énergie de cohésion. Par exemple, la LSDA a montré que l'état fondamental du fer est non magnétique et de structure à face centré. Ce résultat est en contradiction avec les observations expérimentales qui montre que l'état fondamental du fer est ferromagnétique et de structure cubique centré (cc). La GGA donne l'état fondamental correct observé expérimentalement [14].

### II.7.3 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Le potentiel de Becke et Johnson modifié TB-mBJ, est une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson en 2006 [15], et a été publiée en 2009, par Tran et Blaha [16], et l'ont nommé mBJ «modified Becke Johnson Potentiel» et est appelé aussi le potentiel «TB: *Tran-Blaha*», qui a été implémenté dans le code Wien2k.

Tran et Blaha [16] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte, c.-à-d. le potentiel effectif optimisé (PEO) «*the optimized effective potentiel (OEP)*» [17]. Ils ont observé que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne,

toujours, des énergies de gap sous-estimées. Pour améliorer ces résultats, Tran et Plaha ont introduit une simple modification du potentiel d'échange de Becke Roussel «BJ»  $v_{x,\sigma}^{BR}$  (qui est créé par trou d'échange) [18], dans cette modification le seule terme sélectionné exacte est le potentiel d'échange ( $v_x$ ). D'après les résultats obtenue par Tran et Blaha le potentiel mBJ est un bon accord avec d'autres approches, mais le calcule est plus couteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) cela dit il est efficace dans les calculs de la bande interdite.

Le potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ) [15] proposé par Tran et Blaha prend la forme suivante:

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cv_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II.30})$$

Sachant le potentiel de Becke et Johnson est donné par:

$$v_{x,\sigma}^{BR}(r) = \frac{1}{b_\sigma(r)} (1 - e^{-x\sigma(r) - \frac{1}{2}x\sigma(r)e^{-x\sigma}}) \quad (\text{II.31})$$

Où  $\sigma$  l'indice est la notation de spin.

Et  $b_\sigma$  a été calculé en utilisant la relation suivant:

$$b_\sigma(r) = \left[ \frac{x_\sigma^3 e^{-x_\sigma(r)}}{8\pi\rho_\sigma(r)} \right] \quad (\text{II.32})$$

Où

$$\text{La densité d'électrons est donnée par: } \rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_0} |\psi_{i,\sigma}|^2 \quad (\text{II.33})$$

$$\text{La densité d'énergie cinétique est donnée par: } t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_0} \nabla \psi_{i,\sigma}^* \quad (\text{II.34})$$

L'équation (II.30) s'écrit de telle sorte que, pour toutes les valeurs de  $c$ , le potentiel d'échange soit obtenu pour une densité électronique constante.

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} dr^3 \right)^{1/2} \quad (\text{II.35})$$

Où  $V_{cell}$  est le volume cellulaire unitaire,  $\alpha$  et  $\beta$  sont deux paramètres libres dont les valeurs sont  $\alpha = -0.012$  et  $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$ .

Et  $\sigma, x$  a été calculé à partir de  $\rho_\sigma(r), \nabla\rho_\sigma(r), \nabla^2\rho_\sigma(r)$ .

## II.8 La théorie des perturbations pour la fonctionnelle de la densité

La théorie des perturbations pour la fonctionnelle de la densité (DFPT: *Density functional perturbation theory*) est l'une des méthodes les plus populaires de calcul *ab initio* de la dynamique des réseaux [19]. Cependant, l'applicabilité de la méthode va au-delà de l'étude des propriétés vibratoires. La réponse linéaire fournit une manière analytique de calculer le second dérivé de l'énergie totale par rapport à une perturbation donnée. Selon la nature de cette perturbation, un certain nombre de propriétés peuvent être calculées, par exemple une perturbation en positions ioniques donne la matrice dynamique et les phonons, une perturbation dans le champ magnétique et la réponse est RMN, une perturbation dans les vecteurs unitaires de la maille et la réponse est les constantes élastiques, une perturbation dans un champ électrique et la réponse est diélectrique [20],... etc.

Le formalisme de la DFPT est, à bien des égards, très similaire à la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), elle-même. La DFT indique que l'énergie totale est la fonction de la densité des électrons ; on peut donc résoudre les équations de la DFT en minimisant l'énergie totale. De même, le problème du DFPT peut être résolu en minimisant la perturbation de second ordre dans l'énergie totale, ce qui donne les changements de premier ordre dans la densité, les fonctions d'ondes et le potentiel [21, 22]. La DFPT est une extension de la DFT incluant une perturbation [23], car les modifications de la densité électronique et du potentiel suite à un déplacement arbitraire infiniment petit des atomes sont obtenus grâce à la théorie des perturbations appliquée à partir de cet état fondamental.

En général, le schéma de Kohn-Sham auto-cohérent utilise pour calculer la réponse linéaire des électrons. Les étapes de base se déroulent comme suit: soit  $V_{ext}^{(0)}$  est le potentiel externe non perturbé et  $V_{ext}^{(1)}$  est la perturbation de premier ordre, à laquelle le système répond par un changement de la densité électronique de sa distribution non perturbée est  $\rho^{(0)}$  supposée connue à  $(\rho^{(0)} + \rho^{(1)})$  [24]. A partir de l'équation (II.36) on peut voir que le potentiel de KS changera en conséquence de la densité, et ainsi de suite jusqu'à l'auto-cohérent [24].

$$V_{KS} = V_H + V_{xc} + V_{ext} \quad (\text{II.36})$$

On présente ici les expressions nécessaires dans cette théorie. Explicitement, les termes de perturbation doivent être calculés à partir de l'ensemble d'équations suivant [24]:

$$\mathcal{E}_i^{KS} = \Psi_i^{(0)} | V_{KS}^{(1)} | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad (\text{II.37})$$

$$V_{KS}^{(0)}(r) = V_{KS}^{(\rho^{(0)}, V_{ext}^{(0)}(r))}(r) \quad (\text{II.38})$$

La réponse du potentiel s'exprime par:

$$V_{KS}^{(1)}(r) = V_{ext}^{(1)}(r) + V_H^{(\rho^{(1)})}(r) + \left. \frac{\delta V_{\rho}^{xc}}{\delta \rho} \right|_{\rho=\rho^{(0)}} \rho^{(1)}(r) \quad (\text{II.a 39})$$

$$\Delta V_{KS}(r) = \Delta V_{ext}(r) + \int \frac{\Delta \rho(r')}{|r-r'|} + \Delta \rho(r) \left. \frac{\partial E_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho^{(0)}} \quad (\text{II.b 40})$$

Où  $V_{ext}(r)$  est le potentiel d'interaction électron-noyau et  $E_{xc}(r)$  est l'énergie d'échange-corrélation.

La réponse de la densité des électrons  $\rho^{(1)}(r) = \Delta \rho = \frac{\partial \rho}{\partial R_j}$  est donnée par l'équation suivante [24]:

$$\rho^{(1)}(r) = \sum_i \Psi_i^{*(0)}(r) \Psi_i^{(1)}(r) + \Psi_i^{*(1)}(r) \Psi_i^{(0)}(r) \quad (\text{II.41})$$

Et la linéarisation de la densité électronique est donnée par l'équation suivante [19]:

$$\Delta \rho(r) = 4R_e \sum_{i=1}^{N/2} \Psi_i^*(r) \Delta \Psi_i(r) \quad (\text{II.42})$$

La variation au premier ordre de la valeur propre  $\left( \Delta \varepsilon_i = \varepsilon_i^1 = \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial R_j} \right)$ , de Kohn-Sham est donnée par [25]:

$$\Delta \varepsilon_i(r) = \langle \Psi_i(r) | \Delta V_{KS} | \Psi_i(r) \rangle \quad (\text{II.43})$$

D'après la théorie des perturbations au premier ordre, la variation  $\Delta \Psi_i(\mathbf{r}) = \Psi_i^{(1)}(\mathbf{r})$  des orbitales de Kohn-Sham est donnée par [26]:

$$\left( -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{KS}^{(0)}(\mathbf{r}) - \varepsilon_i^0 \right) \Psi_i^{(1)}(\mathbf{r}) = -\left( V_{KS}^{(1)} - \varepsilon_i^1 \right) \Psi_i^{(0)}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.44})$$

### II.1.1 Réponse linéaire et dynamique du réseau

L'approximation harmonique est utilisée car les effets thermiques sont généralement négligés et seules les propriétés vibratoires stationnaires doivent être étudiées [24], le mouvement des noyaux dans l'approximation harmonique est décrit comme celui d'une masse ponctuelle classique.

A travers les travaux de De Cicco et Johnson [27] et de Pic, Cohen et Martin [28], il est bien connu que les constantes de force harmonique des cristaux sont déterminées par leur réponse électronique linéaire statique. En fait, dans l'approximation adiabatique, la vibration du réseau associée à un phonon peut être considérée comme une perturbation statique agissant sur les électrons. Il s'agit d'une application simple de la théorie Hellmann-Feynman [29] pour montrer que la variation linéaire de la densité des électrons sur des applications d'une perturbation externe statique détermine la variation d'énergie jusqu'au deuxième ordre de la perturbation [30].

Le théorème de Hellmann-Feynman énonce que la "force" est associée à la variation des paramètres externes  $\lambda_I$  ( $(\lambda = \lambda_I)$ ;  $\lambda = R_I$  (dans le cas de la dynamique du réseau)) est donnée par la valeur d'espérance fondamentale de la dérivée de  $V_\lambda$  [31]:

$$F = \frac{\partial E(r)}{\partial \lambda} = \int \rho_\lambda(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda} dr \quad (\text{II.45})$$

$$\frac{\partial^2 E(r)}{\partial \lambda_I \partial \lambda_J} = \int \frac{\partial \rho(r)}{\partial \lambda_J} \frac{\partial V_{ion}(r)}{\partial \lambda_I} d(r) + \int \rho_0(r) \frac{\partial^2 V_{ion}(r)}{\partial \lambda_I \partial \lambda_J} d(r) + \frac{\partial^2 E_{ion-ion}(r)}{\partial \lambda_I \partial \lambda_J} \quad (\text{II.46})$$

Supposons maintenant que les paramètres  $\lambda$  représentent les déplacements ioniques ;  $u_{\alpha I} = (R)$ , où  $R$  indique la position de la maille unitaire,  $I$  est l'atomique et  $\alpha$  est une direction de la polarisation [19]. La matrice des constantes de force est définie par:

$$C_{\alpha I, \beta J}(R' - R'') = \frac{\partial^2 E}{\partial u_{I\alpha}(R') \partial u_{J\beta}(R'')} \quad (\text{II.47})$$

La matrice des constantes de force dans l'équation (II.47), elle est la somme d'une contribution électronique et d'une contribution ionique [31]:

$$C_{\alpha I, \beta J}(R' - R'') = C_{\alpha I, \beta J}^{ele}(R' - R'') + C_{\alpha I, \beta J}^{ion}(R' - R'') \quad (\text{II.48})$$

Où  $C^{ion}$  est la contribution ionique aux constantes de force, qui est essentiellement la deuxième dérivée de l'énergie. La contribution électronique  $C^{ele}$  est donnée par [31]:

$$\begin{cases} C_{\alpha I, \beta J}^{ele}(R' - R'') = \int \frac{\partial \rho(r)}{\partial u_{\alpha I}(R')} \frac{\partial V_{ion}(r)}{\partial u_{\beta J}(R'')} d(r) + \int \rho_0(r) \frac{\partial^2 V_{ion}(r)}{\partial u_{\alpha I}(R') \partial u_{\beta J}(R'')} d(r) \\ C_{\alpha I, \beta J}^{ion}(R' - R'') = \frac{\partial^2 E_{ion-ion}(r)}{\partial u_{\alpha I}(R') \partial u_{\beta J}(R'')} \end{cases} \quad (\text{II.49})$$

Où  $V_{ion}(r)$  est le potentiel ionique qui agisse sur les électrons  $V_{ion}(r) = V_{ext}(r)$ . La matrice des constantes de force est calculée facilement en espace réciproque [32]:

$$C_{\alpha I, \beta J}(R) = \frac{1}{N_C} \sum_q C_{\alpha I, \beta J}^{\sim}(q) e^{iqR} \quad (\text{II.50})$$

Où  $N_C$  est le nombre des mailles unitaires dans le cristal et  $R = R' - R''$ :

La contribution électronique à  $C_{\alpha I, \beta J}^{\sim}(q)$  est donnée par [31]:

$$C_{\alpha I, \beta J}^{\sim, ele}(q) = \frac{1}{N_C} \int \left[ \frac{\partial \rho(r)}{\partial u_{\alpha I q}} \right]^* \frac{\partial V_{ion}(r)}{\partial u_{\beta J q}} d(r) + \delta_{IJ} \int \rho_0(r) \frac{\partial^2 V_{ion}(r)}{\partial u_{\alpha I q=0} \partial u_{\beta J q=0}} d(r) \quad (\text{II.51})$$

Où  $\frac{\partial V_{ion}(r)}{\partial u_{\alpha I q}}$  est la variation linéaire du (pseudo) potentiel ionique externe et  $\frac{\partial \rho(r)}{\partial u_{\alpha I q}}$  est la

variation correspondante de la densité électronique.

L'équation de mouvement classique est donnée par [33]:

$$M_I \ddot{u}_{\alpha I}(R) = - \sum_{\beta J} C_{\alpha I, \beta J}(R) u_{\beta J}(R) \quad (\text{II.52})$$

Il y a une solution de l'ensemble infini d'équation (II.52) peut être mise dans la forme d'onde Bloch:

$$u_{\alpha I}(R) = \frac{1}{\sqrt{M_I}} U_{\alpha I} e^{i[qR - \omega t]} \quad (\text{II.53})$$

Où la notation  $U_{\alpha I}(q)$  indique que le facteur d'amplitude pour le déplacement de l'atome (I) est considéré dans le cas d'une vibration avec le vecteur d'onde  $\vec{q}$  la grille des vecteurs d'onde  $\vec{q}$  «autorisés» est déterminée par les conditions aux limites périodiques. Si la base cristalline est constituée de  $N^b$  atome, en insérant l'équation (II.53) dans l'équation (II.52) on obtient un système d'équations  $3N^b$  [24]:

$$\omega_k^2 U_{\alpha I}(q) = \sum_{J\beta} \tilde{D}_{\alpha I, \beta J}^{-1}(q) U_{\beta J}(q), \quad (\alpha = x, y, z; k = 1, \dots, N_b) \quad (\text{II.54})$$

Les fréquences de phonons sont ensuite obtenues par diagonalisation de la matrice dynamique analytique,  $\tilde{D}_{\alpha I, \beta J}^{-1}(q)$  elle est définie comme suit [33]:

$$\tilde{D}_{\alpha I, \beta J}^{-1}(q) = \frac{C_{\alpha I, \beta J}^{-1}(q)}{\sqrt{M_I M_J}} \quad (\text{II.55})$$

Où  $\tilde{D}_{\alpha I, \beta J}^{-1}(q)$  est la matrice dynamique et on peut l'obtenir à partir de la transformée de Fourier de la matrice des constantes de force interatomique  $C_{\alpha I, \beta J}^{-1}(q)$  [24]. Selon l'équation (II.54), l'équation du mouvement (II.53) est résolue si et seulement si les valeurs propres de la matrice dynamique sont trouvés, qui résulte l'équation est donnée par [19]:

$$\det \left[ \frac{C_{\alpha I, \beta J}^{-1}(q)}{\sqrt{M_I M_J}} - \omega_k^2(q) \right] = 0 \quad (\text{II.56})$$

Puisque le  $\tilde{D}_{\alpha I, \beta J}^{-1}(q)$  est harmonique, pour chaque  $q$  on obtient des vraies valeurs propres  $\omega_k^2(q)$  ( $k = 1, \dots, 3N_b$ ). Ils établissent les relations de dispersion des vibrations du réseau. La stabilité des réseaux nécessite que tous les valeurs de  $\omega_k(q)$  soient réels. Selon la symétrie du cristal, à certains points  $q$  dans la zone de Brillouin les fréquences propres  $\omega_k(q)$  peuvent être dégénérées. Dans la limite du vecteur d'onde (c'est-à-dire,  $q \rightarrow 0$  trois modes ont une fréquence nulle, correspondant à une translation rigide du cristal dans son ensemble (suivant

trois directions mutuellement perpendiculaires), ces branches sont appelées modes acoustiques et les  $(3N_b - 3)$  restantes sont des modes optiques [24]. Ce calcul est basé sur la théorie de la perturbation fonctionnelle de la densité. Dans la Figure II.2, on résume la procédure de calculer les modes de vibration de la structure cristalline et puis accéder aux propriétés thermodynamiques.

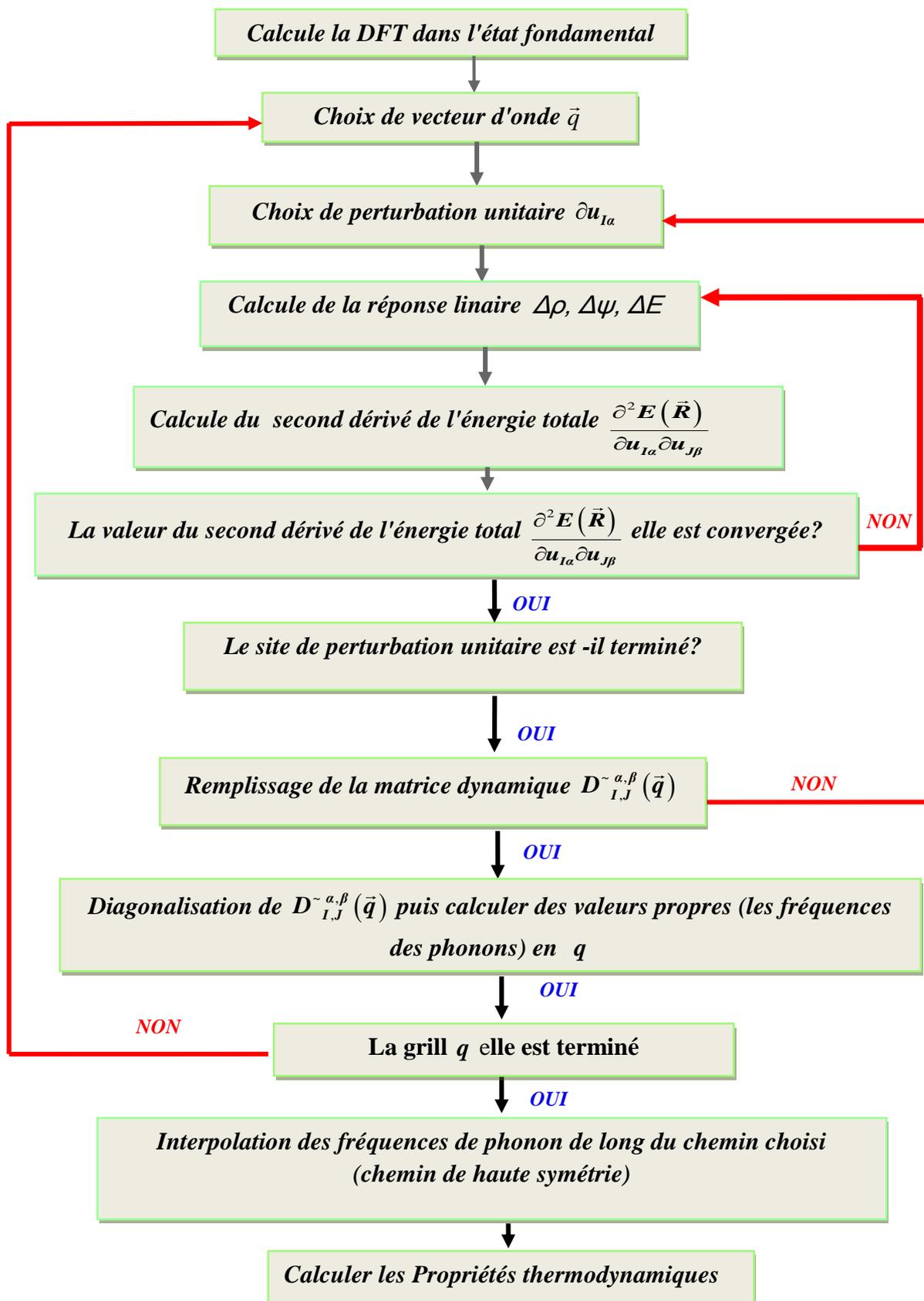


Figure II.2: Illustration du calcul de la dispersion des phonons par DFPT.

## Références

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Zur Quanten theorie der Molekel*, Annalen der Physik, 87 (1927) 457-484.
- [2] D.R. Hartree, *The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field*. Part I. Theory and methods, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 24 (1928) 89-110.
- [3] V. Fock, D.R. Hartree, *Näherungsmethode zur Lösung des quanten mechanischen Mehrkörperproblems*, Zeitschrift für Physik, 61 (1930) 126-148.
- [4] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, *Charge distribution and electric-field gradients in  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$* , Physical Review B 42 (1990) 2051-2061.
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, Physical Review B 136 (1964) 864-870.
- [6] W. Kohn, L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Physical Review, 140 (1965) A1133-A1138.
- [7] L. Helin, B.I. Lundqvist, *Explicit local exchange-correlation potential*, Journal of Physics C: Solid state physics, 4 (1971) 2064-28083.
- [8] X. Rocquefelte, PhD thesis, *Modélisation du comportement électrochimique de matériaux pour batteries au lithium à partir de calculs de premiers principes*, University of Nantes, (2001).
- [9] J.P. Perdew, Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron- gas correlation energy*, Physical Review B 45 (1992) 244-249.
- [10] D.M. Ceperley, B.J. Alder, *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*, Physical Review Letters, 45 (1980) 566-569.
- [11] G. Ortiz, P. Ballone, *Pseudopotentials for non-local-density functionals*, Physical Review B 43 (1991) 6376-6387.
- [12] J.P. Perdew, Y. Wang, *Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation*, Physical Review B 33 (1986) 8800-8802.
- [13] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Physical Review Letters, 77 (1996) 3865-1396.
- [14] W. Kohn, *An essay on condensed matter physics in the twentieth century*, Reviews of Modern Physics, 71 (1999) 59-77.

- [15] A.D. Beckea, E.R. Johnso, *A simple effective potential for exehane*, Journal of Chemical Physics, 124 (2006) 22110-1-22110-4.
- [16] F. Tran, P. Blaha, *Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential*, Physical Review Letters, 102 (2009) 226401-1-226401-4.
- [17] H. Zaari, These de doctorat, *Etude ab initio des propriétés optiques des matériaux: Cas de ZnTe, CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et MgB*, Université mohammed v faculté des sciences rabat, (2015).
- [18] A.D. Becke, M.R. Roussel, *Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model*, Physical Review A 39 (1989) 3761-3767.
- [19] S. Baroni, A. dal Corso, P. Giannozzi, *Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory*, Reviews of Modern Physics, 73 (2001) 1-52.
- [20] [http://www.sers.york.ac.uk/~mijp1/teaching/grad\\_FPMM/practical\\_classes/MS\\_CAST EP\\_guid](http://www.sers.york.ac.uk/~mijp1/teaching/grad_FPMM/practical_classes/MS_CAST_EP_guid).
- [21] X. Gonze, D.C. Allan, M. Peter, *Dielectric tensor, effective charges, and phonons in a-quartz by variational density-functional perturbation theory*, Physical Review Letters, 68 (1994) 3603-3606.
- [22] X.Gonze, *First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields: Implementation of a conjugate-gradient algorithm*, Physical Review B 55 (1997) 10337-10354.
- [23] S. Baroni, P. Giannozzi, A. testa, *Green's-function approach to linear response in solids*, Physical Review Letters, 58 (1987)1861-1864.
- [24] J. Martin Wagner, Thèses docorat, *Structure and lattice dynamics of gan and aln: ab-initio investigations of strained polytypes and superlattices*, University Jena, (2004).
- [25] N. Belmiloud, Thèse doctorat, *Etude de premier principe des propriétés électroniques, magnétiques, dynamiques et thermodynamiques des super-réseaux de type (VN)<sub>1</sub>/(InN)<sub>1</sub> et (CrN)<sub>1</sub>/(GaN)<sub>1</sub>*, USTO-MB, (2016).
- [26] A. Allared, Thèse doctorat, *Etude ab initio des phonons du graphène sur substrat métallique*, Université des sciences et technologies de lille, (2011).
- [27] R. Pick, M. H .Cohen, R. M. Martin, *Microscopic theory of force constants in the adiabatic approximation*, Physical Review B 1 (1970) 910-920.
- [28] P. D. De Cicco, F.A. Johnson, *The quantum theory of lattice dynamics. IV*, Proc. R. Soc. London Ser. A. 310 (1969) 111-119.
- [29] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie* (Deuticke, Leipzig, 1937) ; R.P.

- Feynman, Physical Review, 56 (1939) 340.
- [30] X. Gonze, J.P. Vigneron, *Density-functional approach to nonlinear-response coefficients of solids*, Physical Review B 39 (1989) 120-128.
- [31] P. Giannozzi, S. De Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni, *Ab initio calculation of phonon dispersion in semiconductors*, Physical Review B 43 (1991) 7231-7242.
- [32] P. Pavone, Ph.D. dissertation, *Lattice Dynamics of Semiconductors from Density-Functional Perturbation Theory*, Trieste, (1991).
- [33] sM. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford University Press, Oxford, (1954) 1-417.

---

# *Chapitre III*

*Les méthodes PP-PW et FP-LAPW*

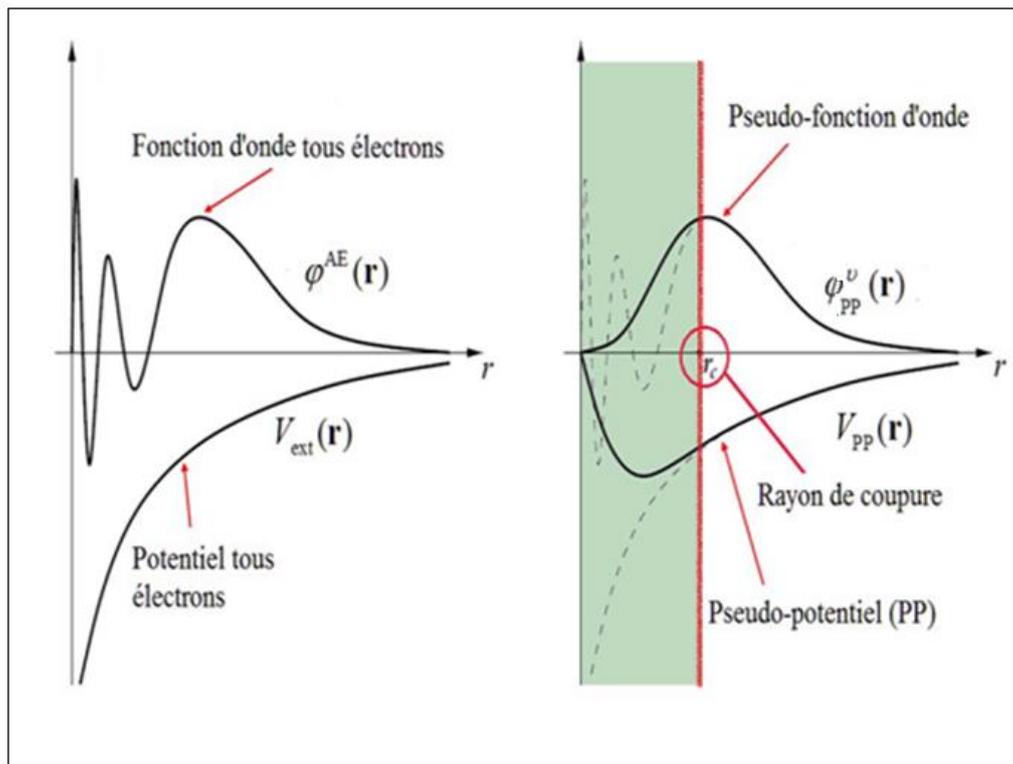
---

Le présent chapitre est consacré à la présentation des principes fondamentaux des deux méthodes de premiers principes que nous avons utilisées pour réaliser le présent travail, à savoir la méthode des pseudopotentiels – ondes planes (PP-PW: *pseudopotential plane wave*) implémentée dans le Code CASTEP [1] et la méthode du potentiel complet – onde plane augmentée et linéarisée (FP-LAPW: *Full-potential linearized augmented plane wave*) implémentée dans le code WIEN2k [2].

### III.1 Méthode des pseudopotentiels-ondes planes

Dans les molécules et les composées solides, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques. Les électrons du cœur, qui sont sur les couches les plus internes, proches du noyau, sont très peu sensibles à l'environnement et en outre il est difficile de représenter leurs fonctions d'onde sur une base d'ondes planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. Dans l'approximation des pseudopotentiels, le potentiel coulombien du noyau et des électrons de cœur  $V_{e-n}(r)$  est fixé. 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 (*c'est l'approximation des cœurs gelés*). D'autre par l'approximation des pseudopotentiels permet de développer les fonctions d'onde de valence sur un nombre réduit d'ondes planes.

L'application primordiale dans la structure électronique consiste à remplacer le potentiel fort de Coulomb provenant des noyaux et des effets d'électrons du cœur étroitement liés par un potentiel ionique effectif agissant sur un ensemble de pseudo-fonctions d'onde, plutôt que sur les vraies fonctions d'onde de valence. Le potentiel ionique,  $V_{e-n}(r)$  provenant des noyaux et des électrons du cœur est remplacé par un pseudo potentiel,  $V_{pp}(r)$  qui agit sur un ensemble de pseudo fonctions d'onde  $\varphi_{\text{pseud}}$  qui remplacent les vraies fonctions d'ondes  $\varphi$ . Au-delà de la région du cœur, le pseudopotentiel se réduit au potentiel ionique, de façon à ce que la pseudo-fonction d'onde soit égale à la vraie fonction d'onde, ce qui s'écrit par la condition: pour  $\|r\| \geq r_c$ ,  $V_{pp}^v = V_{e-n}$  et  $\varphi_{ps}^v = \varphi^{AE}$ . La Figure III.1 illustre schématiquement l'intérêt de remplacer un potentiel « tout électron » par un pseudopotentiel.



**Figure III.1:** Illustration schématique de l'intérêt de remplacer un potentiel « tout électron » par un pseudopotentiel.

Les pseudopotentiels sont de deux type:

(I) Le pseudopotentiel de norme conservée qui a été introduit par Hamann et al. [3-5]. Le concept de "norme conservée" occupe une place spéciale dans le développement des pseudopotentiels *ab initio* car l'efficacité du pseudopotentiel à norme conservée a évolué considérablement et cette évolution a été motivée par les objectifs suivants:

- Le pseudopotentiel de norme conservée doit être plus doux, ce qui signifie en utilisant le plus petit nombre d'ondes planes possible pour représenter la pseudo-fonction d'onde.
- Il doit être le plus transférable possible, c'est-à-dire le pseudopotentiel généré pour une configuration atomique doit reproduire exactement d'autres configurations où le potentiel cristallin est nécessairement différent de celui d'un seul atome.
- La densité de charge construite en utilisant la pseudo-fonction doit reproduire la densité de charge de valence construite en utilisant la fonction d'onde réelle avec une grande exactitude.

(II) Le pseudopotentiel ultra-doux (ultra-soft), une autre classe de pseudopotentiel dits « ultra-doux (US-PP: *ultrasoft pseudopotentials*), qui a été développé par Vanderbilt [6]. Le

pseudopotentiel ultra-doux ne respecte pas la conservation de la norme car la conservation de la norme trouve ses limites dans l'étude des systèmes ayant des orbitales de valence localisées (plusieurs ondes planes sont nécessaires pour les décrire au voisinage du noyau). L'utilisation du pseudopotentiel ultra-soft permet de diminuer le nombre d'ondes planes nécessaires aux calculs et par conséquent de conserver un temps de calcul raisonnable. La relation qui donne

le nombre d'ondes planes est défini comme suit: 
$$N_{pw} \cong N_k \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{\frac{3}{2}} \quad (\text{III.1})$$

Où  $N_k$  est le nombre de vecteurs  $k$  utilisé pour échantillonner la zone de Brillouin de volume  $\Omega$ .

## III.2 Méthode du potentiel complet - ondes planes augmentées linéarisées

### III.3.1 Méthode des ondes planes augmentées

Les fonctions d'onde planes augmentées (APW: *Augmented Plane Wave*) ont été proposées en 1937 par Slater [7] comme base pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron. L'idée qui a mené à la base APW est que loin des noyaux, les électrons sont plus ou moins « libres » et qu'à proximité des noyaux, les électrons se comportent comme s'ils étaient dans un atome libre. Il est connu que les électrons libres se décrivent par des ondes planes et les électrons de l'atome libre se décrivent par des fonctions atomiques. Par conséquent, La maille unitaire est donc divisée en deux régions:

- (i) La région des sphères ( $S_\alpha$ ) (appelée « la région des sphères muffin-tin»). La sphère muffin-tin  $S_\alpha$  de rayon  $R_\alpha$  est centrée sur l'atome  $\alpha$  (chaque atome  $\alpha$  est entouré par une sphère  $S_\alpha$ ). Les sphères sont aussi grandes que possible mais sans chevauchement.
- (ii) L'espace restant en dehors des sphères muffin-tin est appelé la région interstitielle (la région I sur la Figure III.2).

A proximité des noyaux, dans la région des sphères muffin-tin, les électrons se comportent presque comme s'ils étaient dans un atome libre, et ils peuvent être décrits donc de manière plus efficace par des fonctions pseudo-atomiques. Par contre, dans la région interstitielle, ils peuvent être décrits par des ondes planes. Une fonction d'onde électronique  $\Psi_{\vec{k}}^{\vec{G}}$  s'écrit donc comme suit:

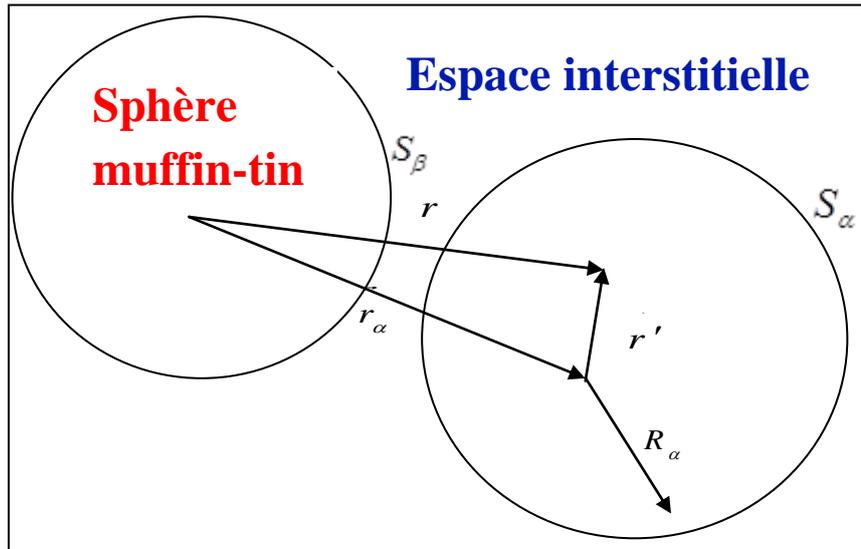
$$\Psi_{\vec{k}}^{\vec{G}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} u_l^\alpha(r', E) y_l^m(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_G C_G \exp(i(\vec{k} + \vec{G})(\vec{r})) & \vec{r} \in I \end{cases} \quad (\text{III.2})$$

Où  $\vec{k}$  est un vecteur de l'espace réciproque dans la premier zone de Brillouin du système,  $\vec{G}$  est un vecteur du réseau réciproque,  $V$  est le volume de la maille unité,  $\vec{r}$  est la position de l'électron par rapport à l'origine du système de coordonnées,  $\vec{r}_\alpha$  est la position du centre de la sphère muffin-tin  $S_\alpha$ ,  $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_\alpha$  est la position de l'électron à l'intérieure de la sphère par rapport au centre de celle-ci, les  $y_l^m$  sont des harmoniques sphériques et les  $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}}$  et  $C_G$  sont les coefficients du développement en harmoniques sphériques et en ondes planes. La fonction  $u_l^\alpha$  est une solution régulière de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour un atome libre  $\alpha$ :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = 0 \quad (\text{III.3})$$

Où  $V(r)$  représente le potentiel dans la sphère muffin-Tin et  $E_l$  est l'énergie de linéarisation.

L'utilisation de ces fonctions a été motivée par le fait que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant et les fonctions radiales sont des solutions dans un potentiel sphérique. Pour un atome libre réel, les conditions aux limites sont telles que  $u_l^\alpha(r, E)$  s'annule quand  $r$  tend vers l'infini, limitant ainsi le nombre d'énergies  $E$  pour lesquelles une solution  $u_l^\alpha(r, E)$  peut être trouvée. Mais comme ces conditions aux limites ne s'appliquent pas pour le cas du cristal, nous pouvons trouver une solution numérique pour n'importe quelle  $E$ . Les coefficients  $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}}$  sont déterminés d'une manière à assurer la continuité de la fonction d'onde à la limite de la sphère muffin-Tin.



**Figure III.2:** Schéma de la division de la maille unitaire en sphères atomiques (région des sphères muffin-tin) et en région interstitielle (région  $I$ ) pour le cas d'une maille contenant deux atomes.

### III.3.2 Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction radiale du fait que les coefficients contiennent le terme  $u_l^\alpha(r, E)$  suivant la valeur du paramètre  $E_l$  la valeur de  $u_l^\alpha(r, E)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère muffin-tin entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde planes. Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [8] et Andersen [9]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\Psi_{\vec{k}}^{\bar{G}}$  l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $u_l^\alpha(r, E)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{u}_l^\alpha(r, E)$  donnant ainsi naissance à la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW: *linearized augmented plane wave*).

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), les fonctions de base dans les sphères muffin-tin sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $u_l^\alpha(r, E)$  et de leurs dérivées  $\dot{u}_l^\alpha(r, E)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $u_l^\alpha(r, E)$  sont définies

comme dans la méthode APW (II.4), mais l'énergie  $E_l$  est fixée et la fonction  $u_l^\alpha(r, E)$  soit satisfaire la condition suivante:

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{u}_l^\alpha(r, E) = r u_l^\alpha(r, E) \quad (\text{III.4})$$

Les fonctions radiales  $u_l^\alpha(r, E)$  et  $\dot{u}_l^\alpha(r, E)$  assurent à la surface de la sphère muffin-tin la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base et toute fonction d'onde électronique peut être développée sur cette base comme suit:

$$\Psi_{\vec{k}}^{\vec{G}}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} u_l^\alpha(r, E) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} \dot{u}_l^\alpha(r, E) y_l^m(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_G C_G \exp(i(\vec{k} + \vec{G})(\vec{r})) & \vec{r} \in I \end{cases} \quad (\text{II.5})$$

Les coefficients  $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}}$  sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}}$  et sont déterminés de telles sortes à satisfaire la condition de continuité entre les zones (I) et (II). La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère muffin-tin. Cependant dans cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_l)^4$  malgré cet ordre d'erreurs, la méthode LAPW forment une bonne base ayant quelques avantages par rapport à la méthode APW:

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes au point  $k$  ont obtenues avec une seule valeur  $E_l$  alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le temps de calcul est réduit pour calculer les énergies des bandes dans la méthode LAPW, donc elle est plus rapide par rapport APW car les énergies des bandes à un point ( $k$ ) sont obtenues avec une seule diagonalisation (avec une seule valeur  $E_l$  ce qui n'est pas le cas de la méthode APW).
- La convergence est devenue plus rapide dans LAPW en comparaison avec la méthode APW.

### III.3.3 Code WIEN2k

Le code WIEN2k est un programme de calcul de la structure électronique des solides utilisant la méthode FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), élaborés par Blaha et ses collaborateurs [1]. Il est constitué d'un ensemble de programmes indépendants (Figure III.3) liés entre eux par des scripts C-Shell. La procédure de calcul dans le code WIEN2k se fait en trois étapes:

#### 1. Initialisation

La plus importante étape dans le calcul est l'initialisation. Un bon calcul qui donne un bon résultat nécessite un choix judicieux des paramètres de calcul, à savoir les paramètres de coupures,  $R_{mt} \times k_{max}$ ,  $G_{max}$  et  $l_{max}$ , le rayon de la sphère muffin-Tin,  $R_{mt}$ , l'énergie de linéarisation,  $E_l$  et le nombre de k points dans la première zone de Brillouin,  $N_{kpt}$  ces paramètres jouent un rôle important dans le calcul, notamment dans la précision et le temps de calcul.

$R_{mt} \times k_{max}$  : Est le paramètre de coupure des fonctions d'onde planes qui limite le nombre des vecteurs du réseau réciproque qui entrent dans le développement des fonctions d'onde de Kohn-Sham sur les ondes planes dans la région interstitielle, donc il limite la taille de la matrice de l'hamiltonien.

$G_{max}$  : Est le paramètre de coupure dans l'espace réciproque qui limite le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement de la densité de charge et le potentiel dans la région interstitielle.

$l_{max}$  : Est le paramètre qui limite le nombre des harmoniques du réseau utilisé pour le développement de la densité de charge et le potentiel dans les sphères muffin-Tin.

$R_{mt}$  : Est le rayon de la sphère muffin-Tin.

$N_{kpt}$  : Est le nombre de points dans la zone de Brillouin.

$E_l$  : Est l'énergie de linéarisation.

Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires:

**NN**: C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins aidant ainsi à déterminer les rayons des sphères muffin-tin.

**LSTART**: Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

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

**KGEN:** Il génère le nombre de points  $k$  dans la zone de Brillouin.

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

## 2. Calcul auto-cohérent (Self-Consistent)

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont:

**LAPW0:** Génère le potentiel pour la densité électronique

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

**LAPW2:** Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE:** Calcul les états du cœur et les densités.

**MIXER:** Mélange les densités d'entrée et de sortie.

## 3. Calcul des propriétés

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) peuvent être alors déterminées.

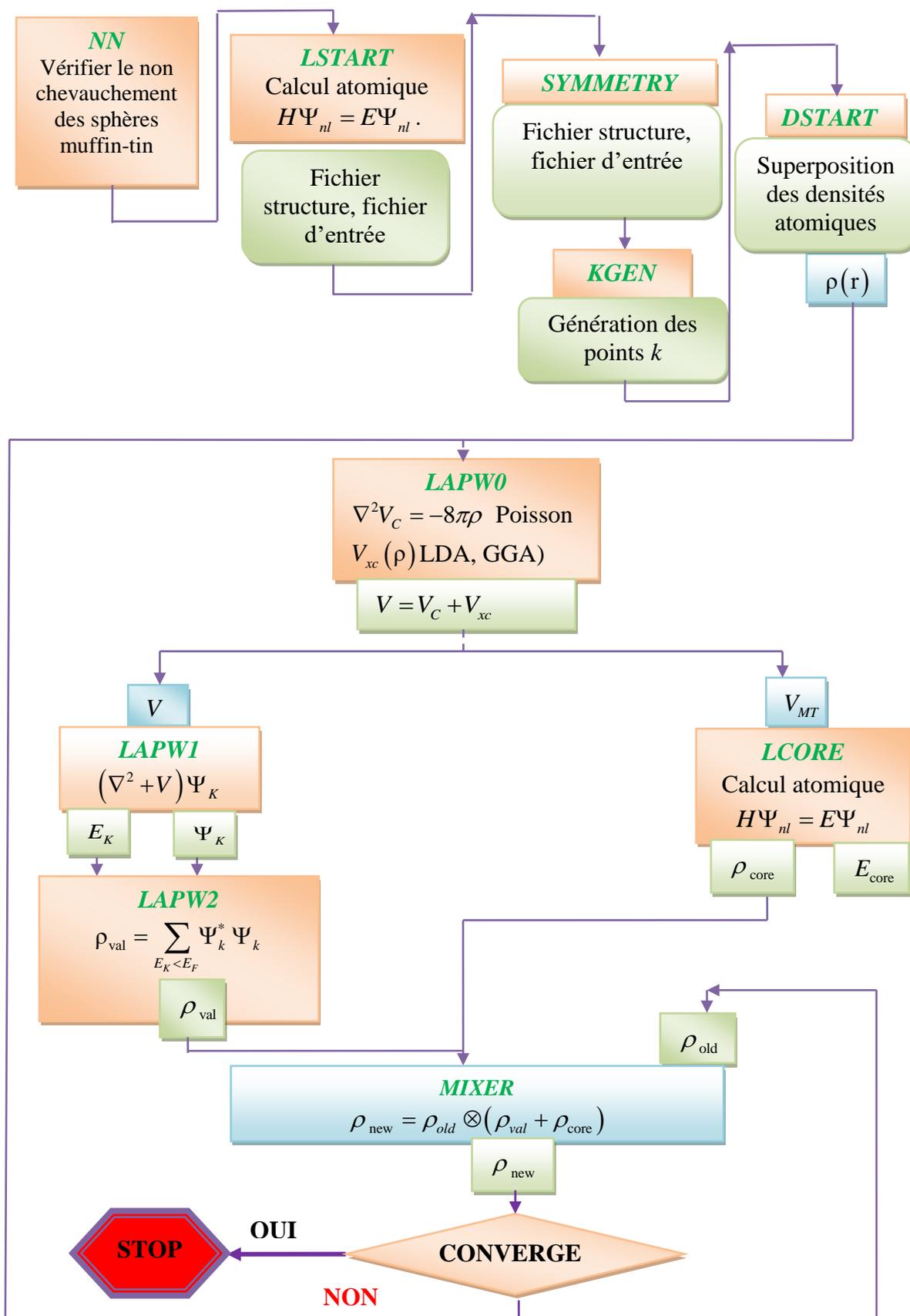


Figure III.3: Organigramme du code WIEN2k.

Une comparaison entre la méthode FP-LAPW et la méthode PP-PW est illustrée sur la Figure III.4.

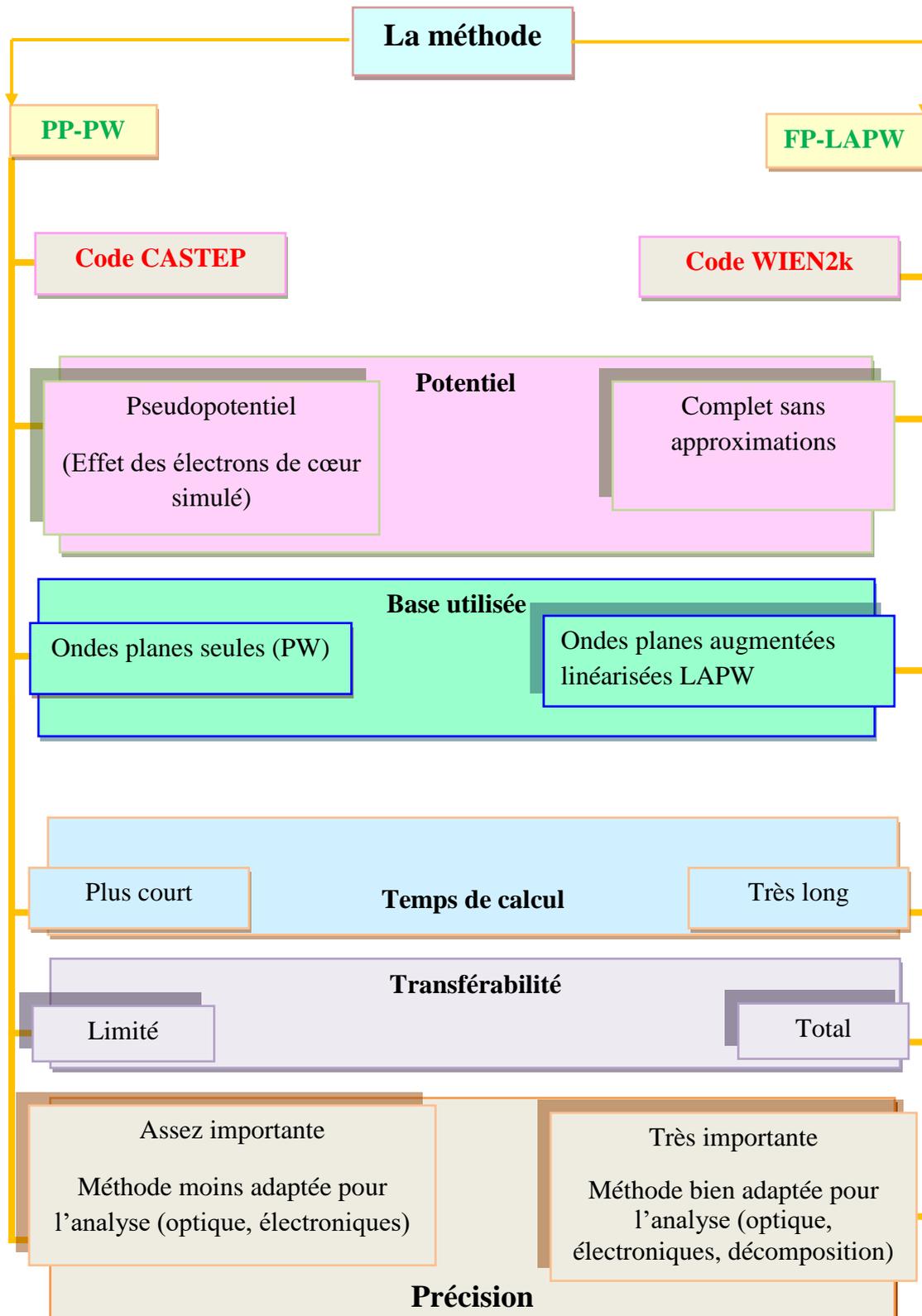


Figure III.4: Principales caractéristiques des approches FP-LAPW et PP-PW.

## Références

- [1] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, *First principles methods using CASTEP*, Zeitschrift für Kristallographie, 220 (2005) 567-570.
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, *An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties*, Vienna University of Technology, Austria, Kvasnicka D and Luitz. J. WIEN2k, (2001).
- [3] D.R. Hamann, M. Schluter, C. Chiang, *Norm-Conserving Pseudopotentials*, Applied Physics Letters, 43 (1979) 1494-1497.
- [4] G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schluter, *Pseudopotentials that work: From H to Pu*, Physics Review B 26 (1982) 4199-4228.
- [5] W.E. Pickett, *Pseudopotential Methods in Condensed Matter Applications*, Computer Physics Reports, 9 (1989) 115-198.
- [6] D. Vanderbilt, *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*, Physics Review B 41 (1990) 7892-7895.
- [7] J.C. Slater, *Wave functions in a periodic potential*, Physics Review, 51 (1937) 846-815.
- [8] O.K. Andersen, *Linear methods in band theory*, Physics Review B 12 (1975) 3060-3083.
- [9] D.D. Koelling, G.O. Arbman, *Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper*, Journal of Physics F: Metal Physics, 5 (1975) 2041-2054.

---

# *Deuxième Partie*

## *Résultats et discussions*

---

---

# *Chapitre IV*

## *Propriétés structurales*

---

## IV.1 Détails des calculs

Les paramètres structuraux de  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  ont été calculés en utilisant deux méthodes différentes, à savoir la méthode des pseudopotentiels - ondes planes (PP-PW), implémentée dans le code CASTEP [1] et la méthode du potentiel complet - ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), implémentée dans le code WIEN2k [2].

### IV.1.1 Détails des calculs pour la méthode PP-PW

Dans la méthode des pseudopotentiels, le potentiel électrique créé par le noyau (charge positive) et les électrons dits «de cœur», considérés comme fortement liés, est remplacé par un potentiel effectif (appelé pseudopotentiel) interagissant uniquement avec les électrons dits «de valence». Pour l'étude des propriétés structurales, nous avons utilisé des pseudopotentiels de type ultra-doux de Vanderbilt [3]. De la bibliothèque du code CASTEP. Le potentiel ultra doux permis une réduction considérable de la taille de la base d'ondes planes comparativement au potentiel de type norme-conservée [4]. Dans nos calculs, les états électroniques suivants: Li ;  $1s^2 2s^1$ , Na ;  $2s^2 2p^6 3s^1$ , K ;  $3s^2 3p^6 4s^1$ , Rb ;  $4s^2 4p^6 5s^1$  et Te ;  $5s^2 5p^4$  ont été traité comme des états de valence. Le potentiel d'échange et de corrélation (XC) a été décrit en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA), appelée GGA-PBEsol [5]. La fonctionnelle GGA-PBEsol a été spécialement développé pour améliorer la description du potentiel XC des solides. Deux paramètres, à savoir l'énergie de coupure  $E_{cut-off}$ , qui détermine la taille optimale de la base d'ondes planes pour développer les fonctions d'ondes et le nombre de points  $k$  déterminant les états électroniques dans la première zone de Brillouin, contrôlent le temps et la précision du calcul. Donc, la première étape de ce travail consiste à préciser les valeurs optimales de ces deux paramètres. Une série de tests de convergence de l'énergie totale a montré qu'une énergie de coupure de 500 eV et un nombre de points  $k$  donné par une grille de Monkhorst-Pack [6] de  $15 \times 15 \times 15$  sont satisfaisants pour obtenir la précision souhaitée de l'énergie totale déterminée par un critère de convergence de  $5 \times 10^{-6}$  eV / atom.

### IV.1.2 Détails des calculs pour la méthode FP-LAPW

Dans la méthode FP-LAPW, la maille unitaire est divisée en deux régions: (i) les sphères «Muffin-tin» de rayon  $R_{MT}$  centrées sur chaque atome et qui ne se chevauchent pas, et

(ii) la région interstitielle (l'espace qui reste). Du point de vue physique, ceci veut dire que tous les électrons (de cœur et de valence) sont considérés dans le calcul et qu'aucune approximation n'a été faite sur le potentiel autour des noyaux. Il s'agit donc d'une méthode dite «tous électrons» et à « potentiel complet ». Les fonctions d'onde, les densités électroniques et les potentiels sont développés sur une base constituée d'une combinaison linéaire de fonctions radiales et de leurs dérivées par rapport à l'énergie multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères «Muffin-tin», avec un paramètre de coupure  $l_{max}$ , et en ondes planes dans la région interstitielle. La taille de la base d'ondes planes est défini par le paramètre de coupure  $R_{MT}^{min} \times K_{max}$ , où  $R_{MT}^{min}$  est le plus petit rayon de la sphère «Muffin-tin» et  $K_{max}$  est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.

La première étape dans un calcul utilisant la méthode FP-LAPW consiste à préciser les valeurs des paramètres qui ont une grande influence sur le temps et la précision du calcul à savoir:

A. Les rayons « Muffin-tin ». Le choix des rayons «muffin-tin» ( $R_{MT}$ ) est basé sur deux critères: (i) assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère «Muffin-tin» et (ii) éviter le chevauchement des sphères «Muffin-tin». Dans ce travail, les rayons des sphères «muffin-tin» ont été choisi comme suit:  $R_{MT}^{Li} = 2.17 u.a.$ ,  $R_{MT}^{Na} = 2.5 u.a.$ ,  $R_{MT}^{K} = 2.5 u.a.$ ,  $R_{MT}^{Rb} = 2.5 u.a.$  et  $R_{MT}^{Te} = 2.5 u.a.$

B. Le paramètre de coupure  $R_{MT}^{min} \times K_{max}$

C. Le nombre de points  $k$  considéré dans la première zone de Brillouin.

Nous avons effectué des tests de convergence de l'énergie totale  $E_{tot}$  en fonction du paramètre de coupure  $R_{MT}^{min} \times K_{max}$  et en fonction du nombre de points  $k$  dans la zone de Brillouin. Ces tests ont montré qu'un paramètre de coupure  $R_{MT}^{min} \times K_{max} = 10$  et un nombre de points  $k$  donné par un grille de Monkhorst-Pack [6] de  $15 \times 15 \times 15$  sont satisfaisants pour obtenir l'énergie totale avec la précision souhaitée déterminée par un critère de convergence de  $10^{-5}$  Ry.

## IV.2 Propriétés structurales

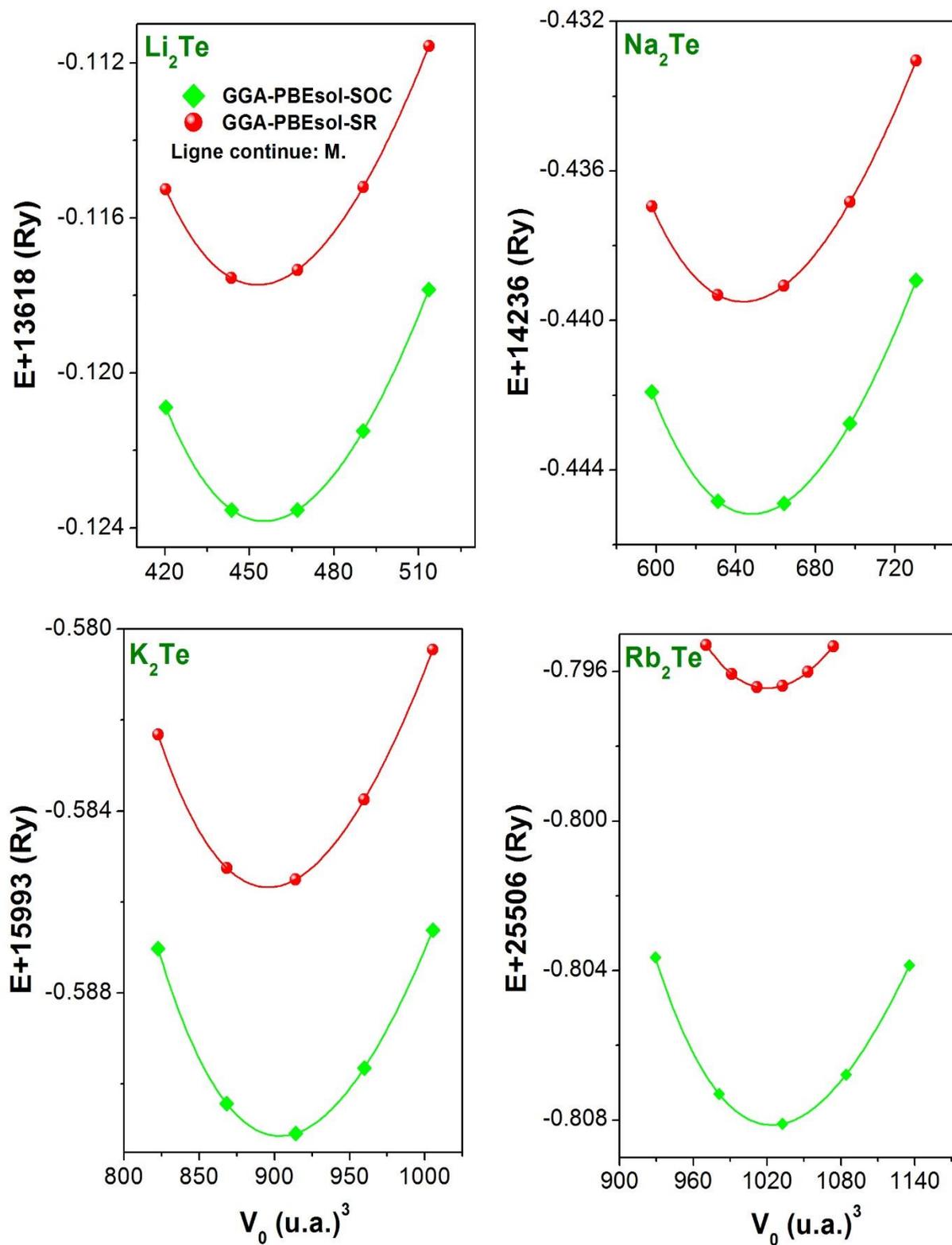
Pour la détermination des paramètres structuraux de l'état d'équilibre des matériaux considérés via la méthode FP-LAPW, nous avons ajusté la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive  $E(V)$  par l'équation d'état de Murnaghan [7]:

$$E(V)-E(V_0)=BV_0 \left[ \frac{1}{B'(B'-1)} \left( \frac{V}{V_0} \right)^{1-B'} + \frac{1}{B'} \frac{V}{V_0} - \frac{1}{B'-1} \right] \quad (\text{IV.1})$$

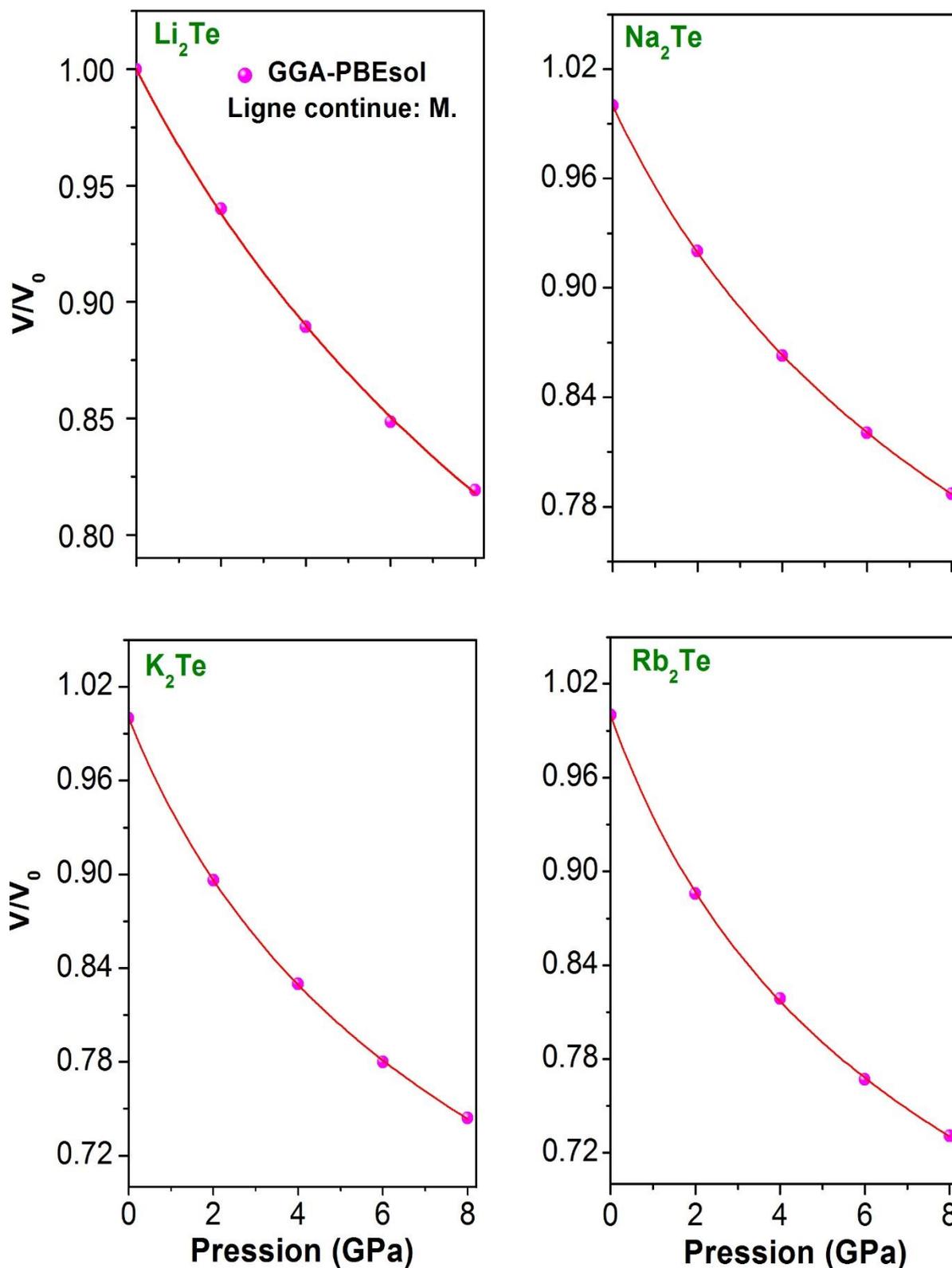
Où  $B$  est le module de compressibilité donné par  $B = V_0 \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$ ,  $B'$  est sa dérivée par rapport à la pression et  $E(V_0)$  est l'énergie totale correspond au volume  $V_0$  de la maille primitive à l'état d'équilibre. La structure d'équilibre correspond à l'énergie totale minimale (Figure IV.1).

En utilisant la méthode PP-PW, le paramètre du réseau optimisé  $a_0$  a été calculé en utilisant l'algorithme de minimisation de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [8]. L'algorithme BFGS permet d'optimiser les paramètres structuraux en présence de contrainte externe telle que la pression hydrostatique. L'approche consiste à évaluer la matrice Hessienne de l'énergie du système de manière récursive jusqu'à l'atteinte des critères de convergence choisis. Dans ce travail, les paramètres structuraux optimisés ont été obtenus avec les critères de convergence suivants: (i) la différence d'énergie totale entre deux itérations consécutives était inférieure à  $5 \times 10^{-6} eV / \text{atome}$  et (ii) La contrainte était inférieure à 0,02 GPa. Le module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivée par rapport à la pression ( $B'$ ) ont été obtenus à partir de l'ajustement de la variation du volume de la maille primitive avec la pression  $V(P)$  (Figure IV.2) par l'équation d'état de Murnaghan [7]:

$$\frac{V}{V_0} = \left( 1 + \frac{B'P}{B} \right)^{\left( \frac{-1}{B'} \right)} \quad (\text{IV.2})$$



**Figure IV.1:** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composé  $M_2\text{Te}$  [M: Li, Na, K et Rb].



**Figure IV.4:** Variation de  $V/V_0$  en fonction de la pression ; ajustée à l'équation d'état de Murnaghan, pour les composés  $M_2\text{Te}$  [M: Li, Na, K et Rb].

Les paramètres structuraux optimisés de  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  obtenues par les deux méthodes utilisées sont rapportés dans le Tableau IV.1 comparés aux données théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature scientifique.

**Tableau IV.1:** Paramètre de réseau  $a_0$ ; (en Å), module de compressibilité d'équilibre  $B$ ; (en GPa) et sa première dérivée par rapport à la pression  $B'$ .

	<b>Li<sub>2</sub>Te</b>	<b>Na<sub>2</sub>Te</b>	<b>K<sub>2</sub>Te</b>	<b>Rb<sub>2</sub>Te</b>
<b><math>a_0</math></b>				
Nos calculs				
PP-PW	6.491	7.269	8.068	8.456
FP-LAPW	6.450*, 6.461**	7.252*, 7.269**	8.005*, 8.120**	8.456*, 8.466**
Expt.	6.517 <sup>a</sup>	7.314 <sup>a</sup> , 7.329 <sup>d</sup>	8.152 <sup>a</sup> , 8.148 <sup>e</sup> , 8.168 <sup>d</sup>	8.490 <sup>b</sup>
Autres	6.559 <sup>c</sup> , 6.478 <sup>d</sup> , 6.532 <sup>d</sup> , 6.37 <sup>d</sup> , 6.483 <sup>f</sup> , 6.518 <sup>g</sup> , 6.347 <sup>g</sup> , 6.518 <sup>g</sup> ,	7.246 <sup>c</sup> , 7.285 <sup>d</sup> , 7.383 <sup>d</sup> , 7.107 <sup>d</sup> , 7.210 <sup>h</sup> , 7.209 <sup>k</sup>	8.220 <sup>c</sup> , 8.114 <sup>d</sup> , 8.237 <sup>d</sup> , 7.919 <sup>d</sup> , 8.233 <sup>e</sup>	
<b><math>B</math></b>				
Nos calculs				
PP-PW	28.22	20.12	14.83	13.09
FP-LAPW	28.97*, 28.60**	20.30*, 21.49**	14.17*, 14.14**	12.99*, 12.99**
Autres	26.18 <sup>c</sup> , 26.84 <sup>d</sup> , 25.78 <sup>d</sup> , 33.86 <sup>d</sup> , 27.18 <sup>f</sup> , 26.03 <sup>g</sup> , 29.76 <sup>g</sup>	21.47 <sup>c</sup> , 19.72 <sup>d</sup> , 19.24 <sup>d</sup> , 22.82 <sup>d</sup>	13.99 <sup>c</sup> , 12.90 <sup>e</sup>	12.08 <sup>d</sup> , 12.21 <sup>d</sup>
<b><math>B'</math></b>				
Nos calculs				
PP-PW	3.22	3.91	3.70	3.85
FP-LAPW	4.06*, 3.94**	4.43*, 4.17**	4.54*, 4.46**	4.32*, 4.68**
Autres	4.68 <sup>f</sup> , 3.89 <sup>g</sup> , 3.93 <sup>g</sup>	4.41 <sup>h</sup> , 4.84 <sup>k</sup>	4.3 <sup>e</sup>	

\* sans inclure le couplage spin-orbite, \*\* en incluant le couplage spin-orbite.<sup>a</sup> Ref. [9], <sup>b</sup> Ref. [10], <sup>c</sup> Ref. [11], <sup>d</sup> Ref. [12-13], <sup>e</sup> Ref. [14], <sup>f</sup> Ref. [15], <sup>g</sup> Ref. [11-16], <sup>h</sup> Ref. [17], <sup>k</sup> Ref. [18].

D'après les résultats présentés dans le Tableau IV.1, nos résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Les écarts relatifs entre nos valeurs calculées pour les composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Li}_2\text{Na}$ ,  $\text{Li}_2\text{K}$  et  $\text{Li}_2\text{Rb}$  via la méthode PP-PW et les valeurs mesurées [9, 12, 10, 14] sont respectivement de l'ordre de 0.4%, 0.6%, 1.0% et 0.7%. De la Figure IV.3, nous pouvons constater que l'énergie total minimale s'obtient lorsque nous tenant compte du couplage spin-orbite (SOC). Les écarts relatifs entre les valeurs des paramètres du réseau des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  calculées via la méthode FP-LAPW en tenant compte du couplage spin-orbite (SOC) (sans tenir compte du spin-orbite (SR)) et celles obtenues expérimentalement [9, 10, 12, 14] sont respectivement égales à 0.86% (1.03%), 0.62% (0.8724), 0.3423 (1.75) et 0.2822% (0.4020). Le Tableau IV.1 montre également un bon accord entre nos résultats et ceux des calculs antérieurs [11, 18, 16, 17, 15]. La valeur du paramètre de réseau  $a_0$  augmente avec l'augmentation du nombre atomique  $Z$  des atomes du métal alcalin ;  $a_0^{\text{Li}_2\text{Te}} < a_0^{\text{Na}_2\text{Te}} < a_0^{\text{K}_2\text{Te}} < a_0^{\text{Rb}_2\text{Te}}$ . Cette tendance peut être attribuée à l'augmentation du rayon atomique ( $R$ ) de l'atome  $M$  dans la série  $M_2\text{Te}$  ( $M$ : Li, Na, K, Rb) avec l'augmentation de leur numéro atomique  $Z$  ;  $R(\text{Li}) < R(\text{Na}) < R(\text{K}) < R(\text{Rb})$ .

Les valeurs obtenues de  $B_0$  et  $B'$ , énumérées dans le Tableau IV.1, sont en accord avec les valeurs obtenues par des calculs antérieurs. La valeur du module de compressibilité diminue selon la séquence suivante:  $\text{Li}_2\text{Te} \rightarrow \text{Na}_2\text{Te} \rightarrow \text{K}_2\text{Te} \rightarrow \text{Rb}_2\text{Te}$ , ce qui est en accord avec la relation de Cohen  $B \sim V^{-k}$  [19], le module de compressibilité  $B$  est inversement proportionnel avec le volume de la maille unitaire  $V$ .

## Références

- [1] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, *First principles methods using CASTEP*, *Zeitschrift für Kristallographie*, 220 (2005) 567-570.
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, *An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties*, Vienna University of Technology, Austria, Kvasnicka D and Luitz. J. WIEN2k, (2001).
- [3] D. Vanderbilt, *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*, *Physical Review B* 41 (1990) 7892-7895.
- [4] D.R. Hamann, M. Schluter, C. Chiang, *Norm-Conserving Pseudopotentials*, *Physical Review Letters* 43 (1979) 1494-1497.
- [5] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces*, *Physical Review Letters* 10 (2008) 1-4.
- [6] J.D. Pack, H.J. Monkhorst, *Special points for Brillouin-zone integrations*, *Physical Review B* 16 (1977) 1748-1749.
- [7] F.D. Murnaghan, *The compressibility of media under extreme pressures*, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30 (1944) 244-247.
- [8] T.H. Fischer, J. Almlof, *General methods for geometry and wave function optimization*, *The Journal of Physical Chemistry*, 96 (1992) 9768-9774.
- [9] E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, *Lattice structure of the oxides, sulfides, selenides and tellurides of lithium, sodium and potassium*, *Ztschr. Elektrochem*, 40 (1934) 588-593.
- [10] K. Stöwe, S. Appel, *Polymorphic forms of rubidium telluride  $Rb_2Te$* , *Angewandte Chemie International Edition*, 41 (2002) 2725-2730.
- [11] R.D. Eithiraj, G. Jaiganesh, G. Kalpana, M. Rajagopalan, *First-principles study of electronic structures and ground-state properties of alkali-metal selenides and tellurides ( $M_2A$ ) [ $M$ : Li, Na, K; A: Se, Te]*, *International Journal of Modern Physics B* 23 (2009) 5027-5037.
- [12] S.M. Alay-E-Abbas, N. Sabir, Y. Saeed, A. Shaukat, *First-principles study of structural and electronic properties of alkali metal chalcogenides:  $M_2Ch$  [ $M$ : Li, Na, K, Rb ;  $Ch$ : O, S, Se, Te]*, *International Journal of Modern Physics B* 25 (2011) 3911-3925.
- [13] S.M. Alay-E-Abbas, A. Shaukat, *FP-LAPW calculations of structural, electronic and optical properties of alkali metal tellurides:  $M_2Te$  [ $M$ : Li, Na, K and Rb]*, *Journal of*

- Materials Science, 46 (2011) 1027-1037.
- [14] K. Seifert-Lorenz, J. Hafner, *Crystalline intermetallic compounds in the K-Te system: The Zintl-Klemm principle revisited*, Physique Review B 66 (2002) 1-15.
- [15] X.D. Zhang, H.F. Shi, *Lattice dynamics, thermodynamics and elastic properties of  $Li_2Te$  under high pressure: first principles study*, Materials Science and technology, 30 (2014) 732-738.
- [16] B. Bahloul, L. Amirouche, A. Dekhira, A. Bentabet, *Ab initio study of the structural, electronic and elastic properties of anti-fluorite  $Li_2X$  ( $X=S$  and  $Te$ ) compounds under pressure effect*, Computational Materials Science, 86 (2014) 49-56.
- [17] F. Kalarasse, B. Bennecer, *Elastic properties and lattice dynamics of alkali chalcogenide compounds  $Na_2S$ ,  $Na_2Se$  and  $Na_2Te$* , Computational Materials Science, 50 (2011) 1806-1810.
- [18] X. Zhang, C. Hing, H. Ma, G. Shi, Z. Li, *First-principles study on lattice dynamics, thermodynamics and elastic properties of  $Na_2Te$  under high pressure*, Physica Scripta 88 (2013) 1-7.
- [19] M.L. Cohen, *Calculation of bulk moduli of diamond and zinc blende solids*, Physical Review B 32 (1985) 7988-7991.

---

# *Chapitre V*

## *Propriétés élastiques*

---

Les constants élastiques monocristallins  $C_{ij}$  sont parmi les paramètres les plus importants qui caractérisent les propriétés physiques des cristaux. D'un point de vue pratique, les constantes élastiques mesurent la résistance d'un solide aux contraintes externes macroscopique appliquées et caractérise sa capacité à retrouver sa forme originale après la suppression de la contrainte. Ainsi, ils fournissent des informations importantes concernant les propriétés mécaniques des matériaux, telles que la fragilité, la ductilité et la dureté. En outre, certains modules élastiques macroscopique, tels que le module de compressibilité, le module de Young, coefficient de cisaillement et le coefficient de Poisson, qui caractérisent les propriétés mécaniques des solides, peuvent être obtenus à partir des  $C_{ij}$ . D'un point de vue théorique, les constantes élastiques peuvent être déduites de la seconde dérivée de l'énergie totale par rapport à la contrainte. Par conséquent, à partir des constantes élastiques, on peut déduire des informations précieuses sur la stabilité mécanique et la rigidité des liaisons entre les plans atomiques adjacents, les vitesses des ondes sonores, l'anisotropie des liaisons chimiques, la température de Debye...etc.

### V.1 Détails des calculs

Pour nous assurer de la fiabilité des valeurs calculées des constantes élastiques des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ , nous avons utilisé deux méthodes différentes pour les calculer. La première méthode est basée sur la relation contrainte-déformation telle qu'elle est implémentée dans le code CASTEP [1,2] et la deuxième est basée sur la relation énergie-déformation, telle qu'elle est implémentée dans le code WIEN2k [3]. L'énergie d'échange-corrélation ( $E_{XC}$ ) a été traitée en utilisant la version GGA-PBEsol [4] de l'approximation du gradient généralisé vue qu'elle a donné la meilleure valeur pour le paramètre du réseau.

Dans la méthode contrainte-déformation, les constantes élastiques  $C_{ij}$  ont été déterminées à partir des calculs de premiers principes en appliquant un ensemble de déformations homogènes données finies et en calculant ensuite la contrainte résultante après relaxation des positions atomiques. Les  $C_{ij}$  s'obtient par l'ajustement des courbes contrainte-déformation par des expressions linéaires [1]. La déformation élastique est liée au tenseur de contrainte par la loi de Hooke :

$$\sigma = C \varepsilon \quad (\text{V.1})$$

Où  $\sigma$  est le tenseur de contrainte,  $C$  est le tenseur des constantes élastiques et  $\varepsilon$  est le tenseur de déformation.

Pour déterminer les trois constantes élastiques indépendantes  $C_{ij}$  d'un système cubique, à savoir  $C_{11}$ ,  $C_{44}$  et  $C_{12}$ , nous avons appliqué une déformation dont les éléments  $\varepsilon_{11} = \varepsilon_1$  et  $\varepsilon_{12} = \varepsilon_6$  sont non nuls, ce qui donne:

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2\varepsilon_6 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{cases} \sigma_1 = C_{11}\varepsilon_1 \\ \sigma_2 = C_{12}\varepsilon_1 \\ \sigma_3 = C_{12}\varepsilon_1 \\ \sigma_4 = 0 \\ \sigma_5 = 0 \\ \sigma_6 = 2C_{44}\varepsilon_6 \end{cases} \quad (\text{V.2})$$

Sachant que l'amplitude de la contrainte maximale a été fixée à  $0.005 \text{ GPa}$ , l'énergie  $E_{\text{cut-off}}$  de  $500 \text{ eV}$  et avec une grille de  $k$  points de BZ de  $15 \times 15 \times 15$  selon l'échantillonnage Monkhorst-Pack [5].

Dans la deuxième méthode, énergie-déformation, nous avons utilisé le programme développé par Jamel Morteza [6]. L'énergie d'un cristal sous déformation peut s'écrire:

$$E(V, \varepsilon_k) = E(0) + V_0 \sum_{i=1}^6 \sigma_i \varepsilon_i + \frac{V_0}{2} \sum_{i=1}^6 C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j \quad (\text{V.3})$$

Où  $\varepsilon_k$  représente les éléments du tenseur de déformation ( $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_6$ ),  $V_0$  et  $V$  sont respectivement le volume de la maille unité à l'état initial (non déformé) et son volume après avoir subi une déformation élastique,  $E(0)$  est l'énergie du système à l'état initial (sans déformation) et  $C_{ij}$  sont les coefficients élastiques. Les coefficients élastiques  $C_{ij}$  sont définis comme suit:

$$C_{ij} = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial^2 E(V)}{\partial \varepsilon_i^2 \partial \varepsilon_j^2} \right)_{\varepsilon_k=0} \quad (\text{V.4})$$

Pour déterminer les trois constantes élastiques indépendantes  $C_{ij}$ , d'un système cubique, à savoir  $C_{11}$ ,  $C_{44}$  et  $C_{12}$ , nous avons besoin d'appliquer trois déformation différentes.

1. Une contrainte orthorhombique qui conserve le volume et permet le calcul de  $C_{11} - C_{12}$  est défini comme suit:

$$\varepsilon_{\text{orth}} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\delta^2}{(1-\delta)^2} \end{pmatrix} \quad (\text{V.5})$$

Le tenseur des contraintes linéarisées  $\sigma_{\text{orth}}$  s'écrit alors:

$$\sigma_{\text{orth}} = \begin{pmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1-\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1-\delta)^2} \end{pmatrix} \quad (\text{V.6})$$

Dans le système cubique la matrice des constantes élastiques est donnée par :

$$C = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{vmatrix} \quad (\text{V.7})$$

Où

$$\frac{\partial^2 E(V)}{\partial \varepsilon^2} = V_0 (C_{11} - C_{12}) \quad (\text{V.8})$$

Ce qui donne:

$$E(V, \varepsilon_k) = E(V_0, 0) + V_0 ((C_{11} - C_{12})\delta^2 + O\delta^4) \quad (\text{V.9})$$

De la même manière, on peut imposer une déformation monoclinique à volume conservé pour calculer  $C_{44}$  défini comme suit:

$$\varepsilon_{\text{monc}} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{V.10})$$

Le tenseur des contraintes linéarisées  $\sigma_{\text{monc}}$  s'écrit alors:

$$\sigma_{monc} = \begin{pmatrix} 1 & \delta & 0 \\ \delta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1-\delta)^2} \end{pmatrix} \quad (\text{V.11})$$

$$\text{Où } \frac{\partial^2 E_t(V)}{\partial \varepsilon^2} = V_0 C_{44}$$

Ce qui donne :

$$E(V, \varepsilon_k) = E(V_0, 0) + V_0(2C_{44}\delta^2 + O\delta^4) \quad (\text{V.12})$$

Pour calculer  $\left(\frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}\right)$ , nous appliquons une déformation isotrope qui cette fois ne

conserve pas le volume:

$$\varepsilon_{cubic} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix} \quad (\text{V.13})$$

Le tenseur des contraintes linéarisées  $\sigma_{cubic}$  s'écrit alors:

$$\sigma_{cubic} = \begin{pmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1+\delta & 0 \\ 0 & 0 & 1+\delta \end{pmatrix} \quad (\text{V.14})$$

Où nous pouvons trouver la deuxième dérivée de l'énergie à déformation nul pour  $\sigma_{cubic}$

$$\frac{\partial^2 E_t(V)}{\partial \varepsilon^2} = V_0 \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{V.15})$$

Ce qui donne:

$$E(V) = E(V_0, 0) + V_0(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)_0 \delta + V_0 \left( \frac{3}{2}(C_{11} + 2C_{12})\delta^2 + O\delta^3 \right) \quad (\text{V.16})$$

Nous posons usuellement

$$B = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{V.17})$$

Ce qui donne :

$$E(V) = E(V_0, 0) + V_0(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)_0 \delta + V_0 \left( \frac{9}{2} B \delta^2 + O\delta^3 \right) \quad (\text{V.18})$$

A partir des courbes reliant l'énergie du système au paramètre  $\delta$  (déformation) pour chacune des trois déformations proposées, nous pouvons accéder aux valeurs des constants élastiques de nos matériaux. Les paramètres de calcul sont choisis pour calculer les propriétés élastiques en utilisant le code WIEN2k [3] et nous avons utilisé un nombre de 4000  $k$  points qui correspondent à un quadrillage de  $15 \times 15 \times 15$  de la zone de Brillouin suivant la méthode de Monkhorst et Pack (MP) [5] et nous avons également utilisé le paramètre de coupure de l'onde plane  $R_{mt} \times K_{max} = 10$ , la valeur maximale du moment angulaire,  $I_{max}$  égal à 10 et les valeurs  $R_{mt}$  ont été pris ; 2.17, 2.5, 2.5, 2.5 et 2.5 *u.a.*, pour Li, Na, K, Rb, et Te, respectivement.

## V.2 Propriétés élastiques

### V.2.1 Constantes élastiques

Les valeurs calculées des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  pour les systèmes examinés sont regroupées dans le Tableau V.1. Les valeurs théoriques disponibles dans la littérature scientifique [7, 8, 9, 10] sont aussi listées dans le Tableau V.1 à des fins de comparaison.

**Tableau V.1** : Constantes élastiques ( $C_{ij}$ ; en GPa) des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ .

Propriétés	$\text{Li}_2\text{Te}$	$\text{Na}_2\text{Te}$	$\text{K}_2\text{Te}$	$\text{Rb}_2\text{Te}$
$C_{11}$	44.60 <sup>a</sup> , 47.78 <sup>b</sup> 46.3 <sup>c</sup>	30.06 <sup>a</sup> , 33.82 <sup>b</sup> , 38.14 <sup>d</sup> , 38.06 <sup>f</sup>	24.58 <sup>a</sup> , 23.63 <sup>b</sup>	18.40 <sup>a</sup> , 18.73 <sup>b</sup>
$C_{12}$	16.93 <sup>a</sup> , 16.66 <sup>b</sup> 17.62 <sup>c</sup>	11.20 <sup>a</sup> , 12.75 <sup>b</sup> , 16.50 <sup>d</sup> , 16.17 <sup>f</sup>	9.71 <sup>a</sup> , 8.79 <sup>b</sup>	7.09 <sup>a</sup> , 8.05 <sup>b</sup>
$C_{44}$	20.57 <sup>a</sup> , 22.93 <sup>b</sup> , 16.42 <sup>c</sup>	14.38 <sup>a</sup> , 13.25 <sup>b</sup> , 13.15 <sup>d</sup> , 13.21 <sup>f</sup>	8.27 <sup>a</sup> , 8.48 <sup>b</sup>	5.81 <sup>a</sup> , 7.38 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Nos calculs en utilisant la méthode PP-PW ; <sup>b</sup> Nos calculs en utilisant la méthode FP-LAPW

<sup>c</sup> Ref. [10] (PP-PW, LDA), <sup>d</sup> Ref. [9] (PP-PW, LDA), <sup>f</sup> Ref. [7] (PP-PW, LDA)

Il est à noter qu'il n'y a pas de résultats expérimentaux disponibles dans la littérature pour être comparés à nos résultats; à notre meilleure connaissance aucune expérience n'a été effectuée pour mesurer les constantes élastiques  $C_{ij}$  des composés  $M_2Te$  [M: Li, Na, K, Rb]. Cependant, le très bon accord entre nos résultats obtenus via deux méthodes de calculs différentes confirme la fiabilité de nos résultats obtenus pour les constantes élastiques des composés considérés. D'autre part nous pouvons affirmer qu'il existe un accord acceptable entre nos résultats et ceux précédemment obtenus pour  $Li_2Te$  [10] et  $Na_2Te$  [7, 9] si nous prenons en compte que différentes fonctionnelles pour l'énergie d'échange-corrélation ont été utilisées dans ces différents travaux, ce qui peut expliquer les légères différences entre les résultats.

Pour une structure cubique, les critères de stabilité mécanique de Born [11] sont définis comme suit:

$$C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad C_{11} - |C_{12}| > 0, \quad C_{44} > 0 \quad (V.19)$$

Selon les données du Tableau V.1, les critères de stabilité de Born (V.19) sont satisfaits, ce qui implique que ces composés sont mécaniquement stables.

Les valeurs des  $C_{ij}$  diminuent lorsque l'atome M du métal alcalin dans la série  $M_2Te$  est remplacé selon la séquence  $Li \rightarrow Na \rightarrow K \rightarrow Rb$ , ce qui indique la diminution de la rigidité des composés  $M_2Te$  dans la même séquence.

Les valeurs des constantes élastiques  $C_{ij}$  sont relativement faibles, suggèrent la faible résistance de ces composés contre les compressions et les déformations de cisaillement.

La constante élastique  $C_{11}$ , qui représente la résistance contre la contrainte de compression selon la direction cristallographique [100], est significativement plus élevée que les constantes élastiques  $C_{44}$  et  $C_{12}$ , qui représentent la résistance à la contrainte transversale, ce qui suggère que la déformation par cisaillement est plus facile à effectuer que la compressibilité selon les directions cristallographiques principales.

### V.2.2 Étude de l'anisotropie élastique

L'anisotropie élastique des cristaux reflète l'anisotropie de leurs liaisons chimiques dans différentes directions cristallographiques. Il est nécessaire et important d'estimer l'anisotropie élastique des matériaux car il est fortement corrélé avec la possibilité d'induire des microfissures dans les matériaux [12, 13] et a une influence significative sur les textures

précurseurs à l'échelle nanométrique dans les alliages [14]. Par conséquent, certaines approches ont été développées afin d'évaluer l'anisotropie élastique dans les cristaux. Trois indicateurs différents ont été utilisés dans ce travail pour évaluer l'anisotropie élastique des composés considérés.

(i) Un facteur d'anisotropie habituellement utilisé ; appelé indice d'anisotropie de Ziner  $A_Z$ , est donné par l'expression suivante [15]:

$$A_Z = 2C_{44} / (C_{11} - C_{12}) \quad (\text{V.20})$$

Pour un cristal complètement isotrope,  $A_Z$  est égal à l'unité ; toute déviation de  $A_Z$  de l'unité est une indication de la présence d'une certaine anisotropie élastique. La grandeur de l'écart  $A_Z$  de l'unité est une mesure du degré de l'anisotropie élastique dans le cristal considéré.

A partir des données du Tableau V.3, on peut noter que  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$  et  $\text{K}_2\text{Te}$  ont un certain degré d'anisotropie élastique tandis que  $\text{Rb}_2\text{Te}$  est pratiquement un cristal isotrope.

(ii) Une mesure de l'anisotropie élastique en cisaillement appelée pourcentage d'anisotropie élastique dans le cisaillement  $A_G$  est donnée par l'expression suivante [16]:

$$A_G = (G_V - G_R) / (G_V + G_R) \quad (\text{V.21})$$

Les indices R et V pour indiquer les approximations de Voigt et Reuss.  $A_G$  est nul pour les cristaux isotropes. Les pourcentages d'anisotropie de cisaillement des matériaux étudiés sont listés dans le Tableau V.2, en utilisant la méthode PP-PW  $\text{Li}_2\text{Te}$  ( $A_G = 1.8\%, 2.2\%$ ) et  $\text{Na}_2\text{Te}$  ( $A_G = 2.8\%, 0.6\%$ ) montrent une faible anisotropie tandis que  $\text{K}_2\text{Te}$  ( $A_G = 0.1\%, 0.2\%$ ) et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  ( $A_G = 0.0\%$ ) sont très proches des cas isotropes, tandis qu'en utilisant la méthode FP-LAPW nous avons trouvé que les pourcentages d'anisotropie de cisaillement de  $\text{Li}_2\text{Te}$  ( $A_G = 2.2\%$ ) et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  ( $A_G = 0.0\%, 1.2\%$ ) montrent une faible anisotropie tandis que  $\text{K}_2\text{Te}$  ( $A_G = 0.2\%$ ) et  $\text{Na}_2\text{Te}$  ( $A_G = 0.6\%$ ) sont très proches des cas isotropes.

(iii) Une mesure de l'anisotropie élastique de compression et de cisaillement est quantifiée par un indice universel  $A^U$ , défini comme suit [17]:

$$A^U = \frac{5G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} \quad (\text{V.22})$$

Pour un cristal isotrope,  $A^U$  est égal à zéro et toute déviation de  $A^U$  de zéro définit l'étendue de l'anisotropie élastique. Les estimations numériques de  $A^U$  pour les matériaux considérés sont données dans le Tableau V.2. Les résultats obtenus pour  $A^U$  montrent que le composé  $\text{Li}_2\text{Te}$  et  $\text{Na}_2\text{Te}$  sont faible anisotropie tandis que  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  sont très pratiquement isotropes, c'est quand nous avons utilisé la méthode PP-WP. Mais en utilisant la méthode FP-

LAPW les résultats obtenus pour  $A^U$  montrent que, le composé  $\text{Li}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  sont faible anisotropie tandis que  $\text{Na}_2\text{Te}$  et  $\text{K}_2\text{Te}$  sont très pratiquement isotropes. Ce qui illustre l'incertitude du concept.

**Tableau IV.2:** Indice d'anisotropie de Ziner  $A_Z$ , indice universel d'anisotropie  $A^U$  et le facteur d'anisotropie élastique en cisaillement  $A_G$  pour les composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ .

Propriétés	$\text{Li}_2\text{Te}$	$\text{Na}_2\text{Te}$	$\text{K}_2\text{Te}$	$\text{Rb}_2\text{Te}$
$A_Z$	1.48 <sup>a</sup> , 1.47 <sup>b</sup> 1.145 <sup>c</sup>	1.52 <sup>a</sup> , 1.25 <sup>b</sup> 1.21 <sup>d</sup>	1.11 <sup>a</sup> , 1.14 <sup>b</sup>	1.02 <sup>a</sup> , 1.38 <sup>b</sup>
$A^U$	0.19 <sup>a</sup> , 0.18 <sup>b</sup> ,	0.21 <sup>a</sup> , 0.063 <sup>b</sup>	0.013 <sup>a</sup> , 0.021 <sup>a</sup>	0.0009 <sup>a</sup> , 0.12 <sup>b</sup>
$A_G$	0.018 <sup>a</sup> , 0.017 <sup>b</sup>	0.021 <sup>a</sup> , 0.006 <sup>b</sup>	0.0013 <sup>a</sup> , 0.0021 <sup>b</sup>	0.00009 <sup>a</sup> , 0.012 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Nos calculs en utilisant la méthode PP-PW

<sup>b</sup> Nos calculs en utilisant la méthode FP-LAPW

<sup>c</sup> Ref. [10] (PP-PW, LDA)

<sup>d</sup> Ref. [9] (PP-PW, LDA)

### V.2.3 Calcul des vitesses d'ondes élastiques anisotropes

La propagation des ondes sonores dans un cristal est liée à certaines propriétés physiques telles que la conductivité thermique. Les vitesses des ondes acoustiques dans un cristal peuvent être obtenues à partir des constantes élastiques grâce à la résolution de l'équation de Christoffel [18].

$$\left( C_{ijkl} n_j n_k - \rho v^2 \delta_{il} \right) u_l = 0 \quad (\text{V.23})$$

Où  $C_{ijkl}$  est le tenseur des constantes élastiques,  $n$  est la direction de propagation des ondes,  $u$  est la polarisation de l'onde et  $v$  sa vitesse. Les vitesses des ondes acoustiques sont de deux types : une vitesse longitudinale ( $V_L$ ) polarisée parallèlement à la direction de propagation et deux autres vitesses transversales ( $V_{T1}$  et  $V_{T2}$ ) caractérisées par une polarisation perpendiculaire à  $n$ . Dans un cristal cubique, les vitesses des ondes sonores qui se propagent dans les directions cristallographiques [100], [110] et [111] sont données par les relations suivantes :

$$V_L^{[100]} = \sqrt{C_{11} / \rho}; \quad V_{T1}^{[100]} = V_{T2}^{[100]} = \sqrt{C_{44} / \rho} \quad (V.24)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} V_L^{[110]} = \sqrt{(C_{11} + C_{12} + 2C_{44}) / 2\rho} \\ V_{T1}^{[110]} = \sqrt{(C_{11} - C_{12}) / 2\rho} \\ V_{T2}^{[100]} = \sqrt{C_{44} / \rho} \end{array} \right. \quad (V.25)$$

$$V_L^{[111]} = \sqrt{(C_{11} + C_{12} + 4C_{44}) / 3\rho}; \quad V_{T1}^{[111]} = V_{T2}^{[111]} = \sqrt{(C_{11} - C_{12} + C_{44}) / 3\rho} \quad (V.26)$$

Les indices L et T indiquent les polarisations longitudinales et transversales de l'onde acoustique. Les vitesses des ondes acoustiques calculées pour les systèmes considérés sont listées dans le Tableau V.3.

**Tableau V.3:** Vitesses de propagation des ondes acoustiques dans différentes directions cristallographiques (en m/s) des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ .

	$\text{Li}_2\text{Te}$	$\text{Na}_2\text{Te}$	$\text{K}_2\text{Te}$	$\text{Rb}_2\text{Te}$
$V_L^{[100]}$	3603.05 <sup>a</sup> 3705.66 <sup>b</sup>	3164.49 <sup>a</sup> 3360.0 <sup>b</sup>	3073.38 <sup>a</sup> 3040.00 <sup>b</sup>	2363.36 <sup>a</sup> 2390.00 <sup>b</sup>
$V_T^{[100]}$	2447.15 <sup>a</sup> 2566.92 <sup>b</sup>	2189.23 <sup>a</sup> 2101.31 <sup>b</sup>	1782.56 <sup>a</sup> 1822.94 <sup>b</sup>	1328.08 <sup>a</sup> 1503.49 <sup>b</sup>
$V_L^{[110]}$	3865.70 <sup>a</sup> 4068.70 <sup>b</sup>	3415.64 <sup>a</sup> 3490.0 <sup>b</sup>	3125.15 <sup>a</sup> 3111.26 <sup>b</sup>	2373.31 <sup>a</sup> 2520.0 <sup>b</sup>
$V_{T1}^{[110]}$	2447.15 <sup>a</sup> 2566.92 <sup>b</sup>	2189.23 <sup>a</sup> 2101.31 <sup>b</sup>	1782.56 <sup>a</sup> 1822.94 <sup>b</sup>	1328.08 <sup>a</sup> 1503.49 <sup>b</sup>
$V_{T2}^{[110]}$	2006.70 <sup>a</sup> 2114.78 <sup>b</sup>	1930.74 <sup>a</sup> 1870.0 <sup>b</sup>	1690.09 <sup>a</sup> 1700.0 <sup>b</sup>	1310.16 <sup>a</sup> 1280.0 <sup>b</sup>
$V_L^{[111]}$	3949.37 <sup>a</sup> 4068.70 <sup>b</sup>	3571.04 <sup>a</sup> 3530.0 <sup>b</sup>	3142.23 <sup>a</sup> 3130.00 <sup>b</sup>	2376.62 <sup>a</sup> 2560.0 <sup>b</sup>
$V_T^{[111]}$	2315.37 <sup>a</sup> 2275.49 <sup>b</sup>	2057.90 <sup>a</sup> 1952.37 <sup>b</sup>	1721.46 <sup>a</sup> 1744.92 <sup>b</sup>	1316.14 <sup>a</sup> 1357.69 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Nos calculs en utilisant la méthode PP-PW

<sup>b</sup> Nos calculs en utilisant la méthode FP-LAPW

Le Tableau V.4 montre que les vitesses de l'onde longitudinale, qui sont trouvées en utilisant deux méthodes, ces vitesses sont plus grandes que celles des ondes transversales et que les ondes longitudinales et transversales diminuent de la même tendance que les constantes élastiques  $C_{ij}$  car les vitesses des ondes sonores sont proportionnelles à la racine carrée des constantes élastiques correspondantes et inversement proportionnelles à la densité massique.

### V.3 Propriétés mécaniques

En général, la majorité des composés synthétisés ne sont pas des échantillons monocristallins, mais ils se présentent sous la forme d'un mélange d'agrégats de microcristaux avec des orientations aléatoires. Dans ces cas, il n'est pas possible de mesurer les constantes élastiques  $C_{ij}$ , mais au lieu de cela, on peut mesurer les paramètres mécaniques macroscopiques isotropes, à savoir le module de compressibilité ( $B$ ) et le module de cisaillement ( $G$ ). Étant donné que les modules élastiques polycristallins sont plus attrayants pour la caractérisation des matériaux, nous les avons calculés à partir des  $C_{ij}$  obtenus. En théorie, les modules de compressibilité et de cisaillement peuvent être calculés à partir des  $C_{ij}$  via les approximations Voigt Reuss-Hill [19-20]. Pour un système cubique, le module de compressibilité est donné par la même formule dans les approximations Voigt ( $B_V$ ) et Reuss ( $B_R$ ):

$$B_V = B_R = (C_{11} - 2C_{12})/3 \quad (\text{V.27})$$

Le module de cisaillement de Voigt ( $G_V$ ) et le module de cisaillement de Reuss ( $G_R$ ) sont définis par les relations suivantes :

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (\text{V.28})$$

$$G_R = 5C_{44}(C_{11} - C_{12})/(4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})) \quad (\text{V.29})$$

Les approximations de Voigt et Reuss donnent respectivement la valeur théorique maximale et minimale de ces deux modules. Selon l'approximation de Hill [19], les modules  $B$  et  $G$  effectifs sont donnés par la moyenne arithmétique des deux limites ci-mentionnées :

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R); G = \frac{1}{2}(G_V + G_R). \quad (\text{V.30})$$

Le module de Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\sigma$  pour un matériau isotrope (polycristallin) peuvent être calculés à partir de  $B$  et  $G$  via les relations suivantes :

$$E = \frac{9BG}{3B + G}; \sigma = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{V.31})$$

Du Tableau V.4, qui énumère les valeurs calculées des modules isotropes:  $B$ ,  $G$ ,  $E$  et  $\sigma$ , on peut tirer les conclusions suivantes :

a) Il y a un accord raisonnable entre la valeur du module de compressibilité ( $B$ ) calculée à partir des constantes élastiques monocristallines  $C_{ij}$  et sa valeur correspondante dérivée de

l'ajustement par l'équation d'état de la courbe énergie total-volume. Cela peut être une preuve de la fiabilité de nos prédictions des constants élastiques.

b) Les valeurs de  $B$ , qui représente la résistance du matériau au changement de volume,  $G$ , qui représente la résistance au cisaillement, et  $E$ , qui est défini comme le rapport de la contrainte à la déformation élastique provoquée par cette contrainte, sont relativement faibles, ce qui suggère que ces composés sont caractérisés par une faible résistance aux contraintes extérieures appliquées. La diminution des valeurs de  $B$ ,  $G$  et  $E$  en allant de  $\text{Li}_2\text{Te}$  à  $\text{Rb}_2\text{Te}$  est probablement due à l'augmentation du volume de la cellule unitaire du composé suivant la même séquence.

c) Le coefficient de Poisson  $\sigma$  peut fournir des informations importantes concernant la nature des liaisons. La valeur typique de  $\sigma$  pour les cristaux ioniques est de 0.25 [21]. Les valeurs du coefficient de Poisson des matériaux étudiés sont proches de 0.25, ce qui suggère que les interactions interatomiques dans ces composés sont centrales et par conséquent une contribution ionique élevée dans la liaison chimique de ces composés.

d) En considérant le module de cisaillement comme représentant de la résistance à la déformation plastique et le module de compressibilité comme représentant de la résistance à la fracture, Pugh [22] a introduit le rapport  $\frac{B}{G}$  comme un critère pour distinguer entre les

caractères fragile et ductile des solides. Une faible (haute) valeur de  $\frac{B}{G}$  est associée à la fragilité (ductilité). Selon le critère de Pugh, la valeur critique du rapport  $\frac{B}{G}$  qui sépare la

fragilité et la ductilité est d'environ 1.75 (correspond à  $\sigma=0.6$ ). Les valeurs du rapport  $\frac{B}{G}$

présentées dans le Tableau V.4 suggèrent que  $\text{Li}_2\text{Te}$  et  $\text{Na}_2\text{Te}$  sont fragiles tandis que  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  sont ductiles. D'autre part, Frantsevich et al. [23] ont proposé un autre critère qui

suggère de classer un composé comme ductile si  $\sigma > \frac{1}{3}$  ( $\sigma = 1/3$  correspond à  $\frac{G}{B} = 2.67$ ) et

fragile si  $\sigma < \frac{1}{3}$ . Selon ce critère, tous les composés considérés ici peuvent être classés

comme des matériaux fragiles, ce qui est en contradiction avec le critère de Pugh pour le cas de  $\text{Li}_2\text{Te}$  et  $\text{Na}_2\text{Te}$ , ce qui illustre l'incertitude du concept.

**Tableau V.4:** Modules d'élasticité isotropes B, G et E (en GPa), coefficient de Poisson  $\sigma$  et le rapport B/G des composés Li<sub>2</sub>Te, Na<sub>2</sub>Te, K<sub>2</sub>T et Rb<sub>2</sub>Te.

Propriétés	Li <sub>2</sub> Te	Na <sub>2</sub> Te	K <sub>2</sub> Te	Rb <sub>2</sub> Te
$B(C_{ij})$	26.15 <sup>a</sup> , 27.035 <sup>b</sup> , , 27.01 <sup>c</sup>	17.49 <sup>a</sup> , 17.49 <sup>b</sup> , 23.71 <sup>d</sup> , 23.46 <sup>f</sup>	14.67 <sup>a</sup> , 13.74 <sup>b</sup>	10.86 <sup>a</sup> , 11.61 <sup>b</sup>
$G$	17.55 <sup>a</sup> , 19.63 <sup>b</sup> , 15.55 <sup>d</sup> , 16.92 <sup>g</sup> ,	12.14 <sup>a</sup> , 12.08 <sup>b</sup> , , 12.25 <sup>f</sup>	7.92 <sup>a</sup> , 8.03 <sup>b</sup>	5.74 <sup>a</sup> , 6.48 <sup>b</sup>
$E$	43.02 <sup>a</sup> , 47.42 <sup>b</sup> , 39.19 <sup>d</sup> , 39.73 <sup>g</sup> , 61.04 <sup>g</sup>	29.58 <sup>a</sup> , 30.12 <sup>b</sup> , 38.14 <sup>d</sup> , 20.46 <sup>f</sup>	20.15 <sup>a</sup> , 20.17 <sup>b</sup>	14.66 <sup>a</sup> , 16.40 <sup>b</sup>
$\sigma$	0.2258 <sup>a</sup> , 0.207 <sup>b</sup> , , 0.26 <sup>d</sup> , 0.174 <sup>g</sup> , 0.193 <sup>g</sup>	0.2180 <sup>a</sup> , 0.246 <sup>b</sup> , 0.279 <sup>c</sup> , 0.275 <sup>f</sup>	0.2711 <sup>a</sup> , 0.255 <sup>b</sup>	0.27 <sup>a</sup> , 0.26 <sup>b</sup>
$B/G$	1.49 <sup>a</sup> , 1.37 <sup>b</sup> , 1.74 <sup>d</sup> , 1.20 <sup>g</sup> , 1.30 <sup>g</sup>	1.44 <sup>a</sup> , 1.63 <sup>b</sup> ,	1.85 <sup>a</sup> , 1.70 <sup>b</sup>	1.88 <sup>a</sup> , 1.79 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Nos calculs en utilisant la méthode PP-PW

<sup>b</sup> Nos calculs en utilisant la méthode FP-LAPW

<sup>c</sup> Ref. [10] (PP-PW, LDA)

<sup>d</sup> Ref. [9] (PP-PW, LDA)

<sup>f</sup> Ref. [8] (PP-PW, GGA)

<sup>g</sup> Ref. [7] (PP-PW, LDA)

### V.3.1 Vitesses acoustique isotropes et température de Debye

La température de Debye  $\theta_D$  est un paramètre fondamental qui est étroitement lié à de nombreuses propriétés physiques des solides, telles que la chaleur spécifique, la température de fusion, le coefficient de dilatation thermique, les constantes élastiques et la conductivité thermique. L'une des méthodes standard pour calculer la température de Debye ( $\theta_D$ ) provient des constantes élastiques par l'équation suivante [24]:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{\rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} V_m \quad (\text{IV.32})$$

Où,  $V_m$  est la vitesse moyenne du son,  $\hbar$  est la constante du Planck,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $\rho$  est la masse volumique,  $n$  est le nombre d'atomes par maille unitaire et  $M$  est la masse des atomes contenues dans maille unitaire. La vitesse moyenne  $V_m$  est donnée par l'expression suivante:

$$V_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{V_l^3} + \frac{2}{V_t^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{V.33})$$

Où  $V_l$  et  $V_t$  sont les vitesses d'ondes élastiques longitudinales et transversales définies par les expressions suivantes [25]:

$$V_l = \left( \frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} ; V_t = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{V.34})$$

Les valeurs de la température de Debye ( $\theta_D$ ), les vitesses d'ondes élastiques isotropes (longitudinales  $V_l$ , transversales  $V_t$  et moyenne  $V_m$ ) des composés étudiés sont listées dans le Tableau V.5. À partir de ce Tableau, on peut remarquer que les valeurs des vitesses acoustiques isotropes ( $V_l$ ,  $V_t$  et  $V_m$ ) et la température de Debye ( $\theta_D$ ) diminuent progressivement suivant la séquence:  $Li_2Te \rightarrow Na_2Te \rightarrow K_2Te \rightarrow Rb_2T$ . Nous pouvons constater aussi que les vitesses acoustiques longitudinales se propagent plus rapidement que les vitesses acoustiques transversales dans les quatre matériaux considérés.

**Tableau V.5:** Vitesses de propagation des ondes acoustique isotropes longitudinales, transversales et moyennes du son ( $V_L$ ,  $V_T$  et  $V_m$ , respectivement, en m/s) et la température de Debye ( $\Theta_D$ , en K) des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ .

	$\text{Li}_2\text{Te}$	$\text{Na}_2\text{Te}$	$\text{K}_2\text{Te}$	$\text{Rb}_2\text{Te}$
$V_l$	3797.81 <sup>a</sup>	3349.79 <sup>a</sup>	3113.98 <sup>a</sup>	2371.28 <sup>a</sup>
	3908.39 <sup>b</sup>	3458.25 <sup>b</sup>	3095.56 <sup>b</sup>	2490.24 <sup>b</sup>
$V_t$	2261.78 <sup>a</sup>	2011.34 <sup>a</sup>	1744.97 <sup>a</sup>	1320.84 <sup>a</sup>
	2374.02 <sup>b</sup>	2006.82 <sup>b</sup>	1774.5 <sup>b</sup>	1408.93 <sup>b</sup>
$V_m$	2502.16 <sup>a</sup>	2224.87 <sup>a</sup>	1942.13 <sup>a</sup>	1470.79 <sup>a</sup>
	2623.05 <sup>b</sup>	2226.95 <sup>b</sup>	1971.26 <sup>b</sup>	1566.88 <sup>b</sup>
$\Theta_D$	262.78 <sup>a</sup>	208.66 <sup>a</sup>	164.11 <sup>a</sup>	118.76 <sup>a</sup>
	276.70 <sup>b</sup>	208.81 <sup>b</sup>	165.45 <sup>b</sup>	126.14 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Nos calculs en utilisant la méthode PP-PW

<sup>b</sup> Nos calculs en utilisant la méthode FP-LAPW

## Références

- [1] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, *First principles methods using CASTEP*, *Zeitschrift für Kristallographie*, 220 (2005) 567-570.
- [2] D. Vanderbilt, *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*, *Physical Review B* 41 (1990) 7892-7895.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G. K.H. Madsen, *An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties*, Vienna University of Technology, Austria, Kvasnicka D and Luitz J. WIEN2k, (2001).
- [4] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces*, *Physical Review Letters*, 10 (2008) 1-4.
- [5] J.D. Pack, H.J. Monkhorst, *Special points for Brillouin-zone integrations*, *Physical Review B* 16 (1977) 1748-1749.
- [6] M. Jama, S. Jalali Asadabadi, Iftikhar Ahmad, H.A. Rahnamaye Aliabad, *Elastic constants of cubic crystals*, *Computational Materials Science*, 95 (2014) 592-599.
- [7] X. Zhang, C. Hing, H. Ma, G. Shi, Z. Li, *First-principles study on lattice dynamics, thermodynamics and elastic properties of Na<sub>2</sub>Te under high pressure*, *Physica Scripta* 88 (2013) 1-7.
- [8] B. Bahloul, L. Amirouche, A. Dekhira, A. Bentabet, *Ab initio study of the structural, electronic and elastic properties of anti-fluorite Li<sub>2</sub>X (X=S and Te) compounds under pressure effect*, *Computational Materials Science*, 86 (2014) 49-56.
- [9] F. Kalarasse, B. Bennecer, *Elastic properties and lattice dynamics of alkali chalcogenide compounds Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>Se and Na<sub>2</sub>Te*, *Computational Materials Science*, 50 (2011) 1806-1810.
- [10] X.D. Zhang, H.F. Shi, *Lattice dynamics, thermodynamics and elastic properties of Li<sub>2</sub>Te under high pressure: first principles study*, *Materials Science and Technology*, 30 (2014) 732-738.
- [11] J.F. Nye, *Physical properties of crystals: Their representation by tensors and matrices*, Oxford University Press, Oxford, (1985).
- [12] V. Tvergaard, J.W. Hutchinson, *Microcracking in ceramics induced by thermal expansion anisotropy*, *Journal American Ceramic Society*, 71 (1988) 157-166.

- [13] P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi, B. Johansson, *Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to TiSi<sub>2</sub>*, Journal of Applied Physics, 84 (1998) 4891-4904.
- [14] P. Lloveras, T. Castán, M. Porta, A. Planes, A. Saxena, *Influence of elastic anisotropy on structural nanoscale textures*, Physical review letters, 100 (2008) 1-4.
- [15] C. Zener, *Elasticity and Anelasticity of Metals*, University of Chicago Press, Chicago, (1948).
- [16] H. Chung, W.R. Buessem, in: F.W. Vahldiek, S.A. Mersol (Eds.), *Anisotropy in single crystal refractory compound*, New York, 2 (1968).
- [17] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, *Universal elastic anisotropy index*, Physical review letters, 101 (2008)1-4.
- [18] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Theory of Elasticity, Course of Theoretical Physics*, New York : Pergamon Press, (1980).
- [19] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristall physik*, B.G. Teubner, Leipzig, Berlin, (1928).
- [20] R. Hill, *The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate*, Proceedings of the Physical Society. Section A 65 (1952) 349-354.
- [21] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, *Synthesis and design of superhard materials*, Annual Review of Materials Research, 31 (2001) 1-23.
- [22] S.F. Pugh, *Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals*, Philosophical Magazine, 45 (1954) 823-843.
- [23] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bokuta, *Elastic constants and elastic moduli of metals and insulators Handbook*, edited by I.N. Frantsevich (Kiev, Naukova Dumka, (1983), p. 60.
- [24] O.L. Anderson, *A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 24 (1963) 909-917.
- [25] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and their Measurements*, New York: McGraw-Hill, (1973).

---

# *Chapitre VI*

## *Propriétés dynamiques*

---

## VI.1 Détails des calculs

Les propriétés dynamiques des tellures de métaux alcalins, à savoir les courbes de dispersions des phonons, la densité des états phononiques et les tenseurs diélectriques, ont été calculées en utilisant la méthode des pseudopotentiels - ondes planes (PP-PW) dans le cadre de la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT) [1]. Le tenseur diélectrique et l'éclatement longitudinal optique et transversale optique (LO-TO) sont utilisés pour calculer les propriétés optiques dans la région infrarouge (région à basse fréquence). Les pseudopotentiels utilisés sont de type norme conservée [2]. Les fréquences de phonons ont été calculés sur une grille de  $10 \times 10 \times 10$  dans BZ. Une énergie de coupure  $E_{\text{cut-off}}$  de 800 eV et une grille de points  $k$  de  $15 \times 15 \times 15$  ont été choisies pour le calcul de l'énergie totale.

## VI.2 Propriétés dynamiques

### VI.2.1 Rappel

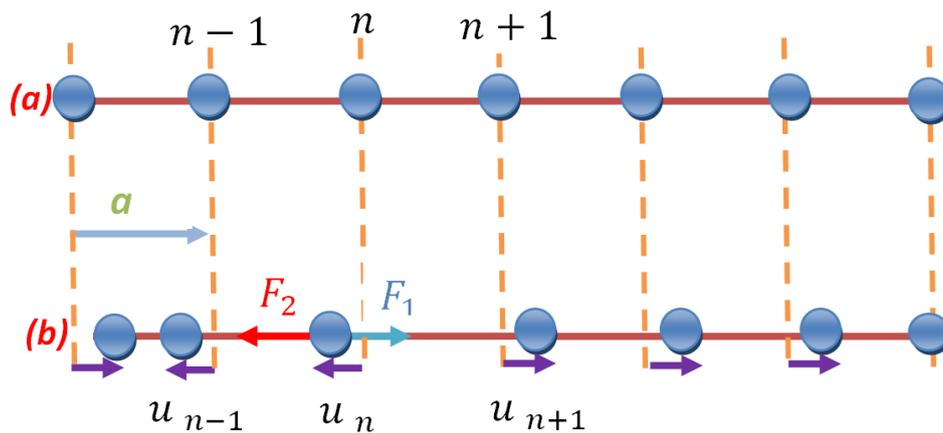
L'étude de la dynamique des cristaux est extrêmement importante pour un grand nombre de propriétés physiques qui peuvent être comprises en termes de phonons, telles que l'absorption des radiations infrarouges, spectroscopie Raman, spectre de diffusions de neutrons, la chaleur spécifique, la dilatation thermique [3].

Les atomes de toute matière solide vibrent autour d'une position d'équilibre spéciale, où l'origine de ces vibrations peut être thermique (l'effet de la température) ou encore sous forme d'excitation électromagnétique (par exemple l'absorption du rayonnement infrarouge) [4]. Ces vibrations sont représentées par des longueurs d'onde appelées ondes du réseau, qui apparaissent dans les atomes comme des déplacements automatiques répétés, qui peuvent être longitudinaux ou transversaux. Chaque vibration a une longueur d'onde  $\lambda$ , une vitesse de propagation ( $V$ ), un nombre d'onde et une fréquence angulaire ( $\omega$ ). Les ondes de vibrations du réseau atomique autrement appelées les phonons. Un phonon désigne un quantum d'énergie de vibration dans un solide cristallin. L'onde de vibration où les noyaux collectivement possèdent une énergie ( $\hbar\nu$ ) qui peut être échangée avec les électrons ; dans ce cas les phonons sont considérés comme des particules indépendantes qui n'interagissent pas les uns avec les autres. Pour décrire simplement les vibrations du réseau cristallin dans le cadre de l'approximation harmonique, il faut déterminer la réponse des solides aux forces externes qui les affectent, telles que les ondes sonores et les rayonnements

électromagnétiques, il est nécessaire de connaître les modes de vibration des réseaux cristallins. L'étude de ces modèles passe par des étapes allant de la simplicité à la difficulté. Commençons par un modèle de chaîne linéaire monoatomique, puis une chaîne linéaire diatomique et enfin nous généralisons sur un cristal tridimensionnel (3D) sans rentrer dans des détails mathématiques complexes de cette dernière étape.

### VI.2.1.1 Vibrations d'une chaîne linéaire monoatomique

Considérons une chaîne linéaire de paramètre de réseau  $a$  avec des atomes de masse  $M$  aux nœuds du réseau. L'origine des coordonnées est choisie de telle sorte que la position d'équilibre du nième atome soit  $na$ . Le déplacement de chaque atome vibrant est supposé être le long de la chaîne. Les atomes, leurs positions d'équilibre et les déplacements à l'instant sont représentés sur la Figure VI.1.



**Figure IV.1:** Cristal unidimensionnel monoatomique. Les positions atomiques en équilibre (a) et les déplacements instantanés (b).

$F_1$  et  $F_2$  : Représentent la force qu'affecte l'atome de rang  $n$ .

$u_n$  : Le déplacement de l'atome de rang  $n$  par rapport à son point d'équilibre.

$u_{n+1}$  : Le déplacement de l'atome de rang  $n+1$  par rapport à son point d'équilibre.

$u_{n-1}$  : Le déplacement de l'atome de rang  $n-1$  par rapport à son point d'équilibre

En appliquant la deuxième loi de Newton sur l'atome positionné en  $(n)$  on obtient:

$$F_n = M \frac{d^2 u_n}{dt^2} \quad (\text{VI.1})$$

$$M \ddot{u}_n = D \overbrace{(u_{n+1} - u_n)}^{F_1} + D \overbrace{(u_{n-1} - u_n)}^{F_2} \quad (\text{VI.2})$$

Les forces  $F_1$  et  $F_2$  ont représentées sur la Figure VI.1, où  $D$  est la constante de la raideur et  $M$  est la masse de l'atome  $n$ . On a la somme des contributions du ressort de droite et du ressort de gauche. Alors l'équation (IV.2) devient :

$$M \ddot{u}_n = D(u_{n-1} + u_{n+1} - 2u_n) \quad (\text{VI.3})$$

Pour trouver la relation de dispersion des phonons, on cherche une solution de cette équation différentielle sous la forme d'une onde plane monochromatique d'amplitude  $u_0$  et de vecteur d'onde  $\vec{q}$  essayons une solution de la forme:

$$u_n = u_0 e^{i(qna - \omega t)} \quad (\text{VI.4})$$

$$\frac{d^2 u_n}{dt^2} = -u_n \omega^2 e^{i(qna - \omega t)} \quad (\text{VI.5})$$

D'où :

$$-M u_n \omega^2 = D(u_{n-1} + u_{n+1} - 2u_n) \quad (\text{VI.6})$$

$$-M u_0 e^{iqan} \omega^2 = D u_0 (e^{iqa(n-1)} + e^{iqa(n+1)} - 2e^{iqa}) \quad (\text{VI.7})$$

Où  $\omega$  est la fréquence de l'onde monochromatique.

Alors la relation (VI.6) devient:

$$M u_0 \omega^2 = -D u_0 (e^{-iqa} + e^{iqa} - 2e^{iqa}) \quad (\text{VI.8})$$

On peut écrire la relation (VI.8) comme suit:

$$M u_0 \omega^2 = 2D(1 - \cos(qa)) u_0 ; \quad M \omega^2 = 2D(1 - \cos(qa)) \quad (\text{VI.9})$$

De sorte que :

$$\omega^2 = \frac{2D(1 - \cos(qa))}{M} \quad (\text{VI.10})$$

$$\text{Comme: } \cos(2qa) = 1 - \sin^2(qa) \quad (\text{VI.11})$$

$$\omega^2 = \frac{4D \left( \sin^2 \left( \frac{qa}{2} \right) \right)}{M} \quad (\text{VI.12})$$

D'où:

$$\omega = \sqrt{\frac{4D}{M}} \left| \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right| \quad (\text{VI.13})$$

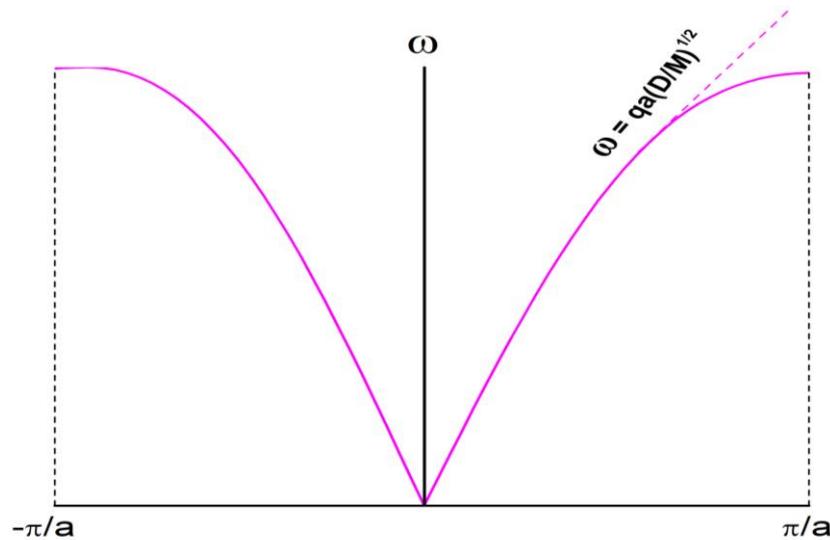
La relation (VI.13) est appelée la relation de dispersion des phonons, où la fréquence  $\omega$  de la vibration est donnée en fonction du vecteur d'onde  $\vec{q}$ , le domaine des valeurs de  $\vec{q}$  s'appelle la première zone de Brillouin du réseau linéaire. Les valeurs extrêmes de  $\vec{q}$  dans cette zone

$$\text{sont: } q_{\max} = \pm \frac{\pi}{a} ; \text{ où } \omega = \pm \sqrt{\frac{D}{M}} \quad (\text{VI.14})$$

On choisit ( $\omega$ ) positive pour un réseau stable, la Figure VI.2 donne la représentation graphique de la relation (VI.12) pour  $-\frac{\pi}{a} \leq q \leq \frac{\pi}{a}$  où les valeurs de  $\vec{q}$ , l'atome  $n$  dehors de cette zone se répètent dans le même motif:

$$u_n = u_0 e^{i(q+g)na} = u_0 e^{iqna} \quad (\text{VI.15})$$

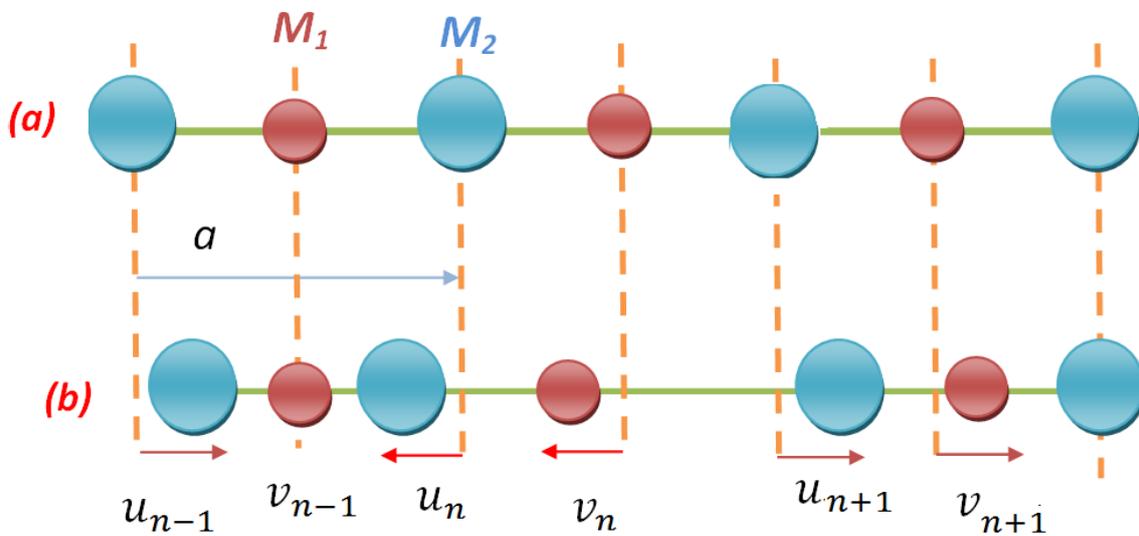
Pour  $g$  appartenant au réseau réciproque.



**Figure VI.2:** Dispersion des phonons de la chaîne monoatomique. Pour faible vecteur d'onde, la fréquence est proportionnelle à  $q$  est le système devient cependant dispersif sur les bords de la zone de Brillouin. Dans cette limite, les atomes voisins oscillent presque parfaitement en phase et le mouvement correspond à l'oscillation d'un continuum élastique, c'est-à-dire à la propagation des ondes sonores.

## VI.2.1.2 Vibrations d'une chaîne diatomique

Considérons une chaîne diatomique, de paramètre de réseau  $a$ , avec deux atomes de masses respectives  $M_1$  et  $M_2$ . ( $M_2 > M_1$ ). On suppose que chaque atome interagit avec ses proches voisins avec la même constante de raideur  $D$ , on note  $u$  le déplacement de l'atome de masse  $M_1$  et  $v$  le déplacement de l'atome de masse  $M_2$ . De plus, on suppose que les atomes " $M_1$ " et les atomes " $M_2$ " sont couplées par une constante de raideur  $D$ . La maille unitaire de ce réseau cristallin contient maintenant 2 atomes.



**Figure VI.3:** Cristal unidimensionnel diatomique. (a) Positions d'équilibre ; (b) les déplacements instantanés.

Les équations de mouvement des atomes s'écrivent :

$$\begin{cases} M_1 \ddot{u}_n = D(v_n + v_{n-1} - 2u_n) \\ M_2 \ddot{v}_n = D(u_n + u_{n+1} - 2v_n) \end{cases} \quad (\text{VI.16})$$

A partir des résultats obtenus pour les vibrations dans une chaîne linéaire monoatomique, on s'attend à ce que les solutions soient des combinaisons linéaires des ondes se propageant

indépendamment. En choisissant une composante du nombre d'onde  $\vec{q}$  et de la fréquence  $\omega$ , on suppose que les amplitudes sont différentes sur les deux sous-réseaux:

$$u_n = u_0 e^{i(qna - \omega t)} ; \quad v_n = v_0 e^{i(qna - \omega t)} \quad (\text{VI.17})$$

Alors l'équation (VI.16) devient:

$$\begin{cases} -M_1 u_0 e^{iqna} \omega^2 = D v_0 (e^{iqna} + e^{iqa(n-1)}) - 2u_0 e^{iqna} \\ -M_2 v_0 e^{iqna} \omega^2 = D u_0 (e^{iqna} + e^{iqa(n+1)}) - 2v_0 e^{iqna} \end{cases} \quad (\text{VI.18})$$

Le déterminant de la matrice des coefficients doit être égal à zéro:

$$\begin{vmatrix} 2D - M_1 \omega^2 - D(1 + e^{-iqa}) & \\ -D(1 + e^{iqa}) & 2D - M_2 \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{VI.19})$$

Où  $1 + e^{iqa} = \cos(qa)$ :

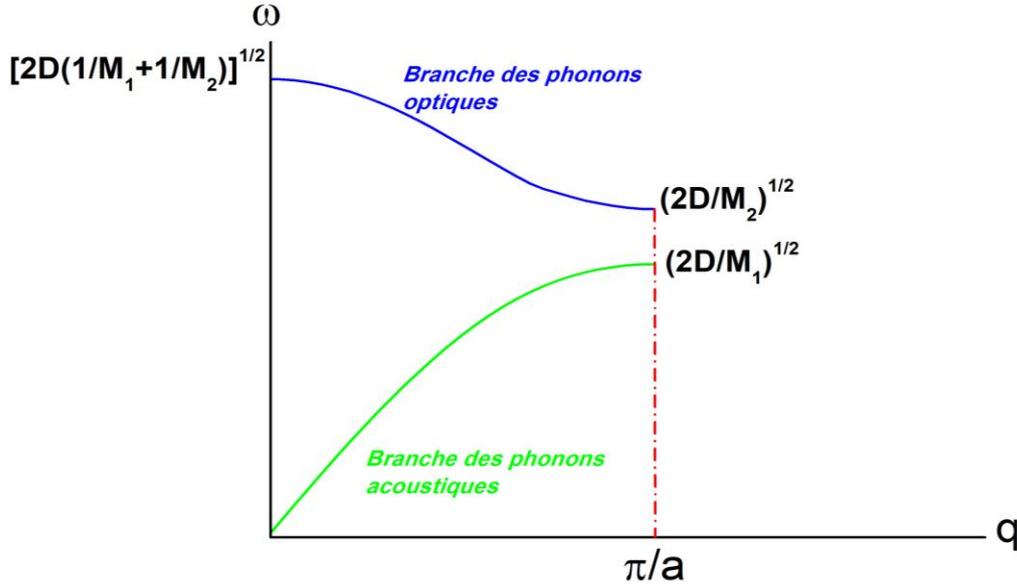
On obtient alors une équation:

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2D(M_1 + M_2) \omega^2 + 2D^2(1 - \cos qa) = 0 \quad (\text{VI.20})$$

Les fréquences de vibrations sont alors:

$$\omega^2 = D \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm D \sqrt{\left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2 \left( \frac{qa}{2} \right)} \quad (\text{VI.21})$$

Contrairement au mode longitudinal unique dans la chaîne monoatomique, il existe maintenant deux modes de fréquences différentes. Les relations de dispersion correspondantes sont représentées sur la Figure VI.4.



**Figure VI.4:** Branches optique et acoustique pour une chaîne linéaire diatomique.

La relation de dispersion d'un type de vibration ( $\omega(q)$ ) est très similaire à celle des vibrations acoustiques dans une chaîne monoatomique. Il s'annule pour  $q = 0$ , et croît linéairement pour un les faibles valeurs de  $q$  :

$$\omega_- = \frac{1}{2} \sqrt{2D \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \left( \frac{M_2 + M_1}{M_1 M} \right)} qa \quad (\text{VI.22})$$

L'autre branche de la relation de dispersion commence à une fréquence finie:

$$\omega_+(q \rightarrow 0) = \sqrt{2D \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} = \omega_0 \quad (\text{VI.23})$$

Dans la branche de fréquence ( $\omega_-$ ) les deux atomes de la maille primitive oscillent avec des amplitudes presque égales et ils sont en phase dans la limite de la longueur d'onde, juste comme dans une onde sonore. Pour cette raison, cette branche inférieure des vibrations est appelée branche acoustique dans ce cas aussi. Dans la branche avec fréquence ( $\omega_+$ ) les deux atomes oscillent dans des directions opposées autour de leur centre de masse dans la limite de la longueur d'onde. Les amplitudes d'oscillation sur les deux sous-réseaux sont inversement proportionnelles aux masses. Lorsque la chaîne diatomique est un cristal ionique composé d'ions chargés de manière opposée, de telles vibrations peuvent être excitées par des champs électromagnétiques à haute fréquence (lumière) ; ils sont donc appelés vibrations optiques.

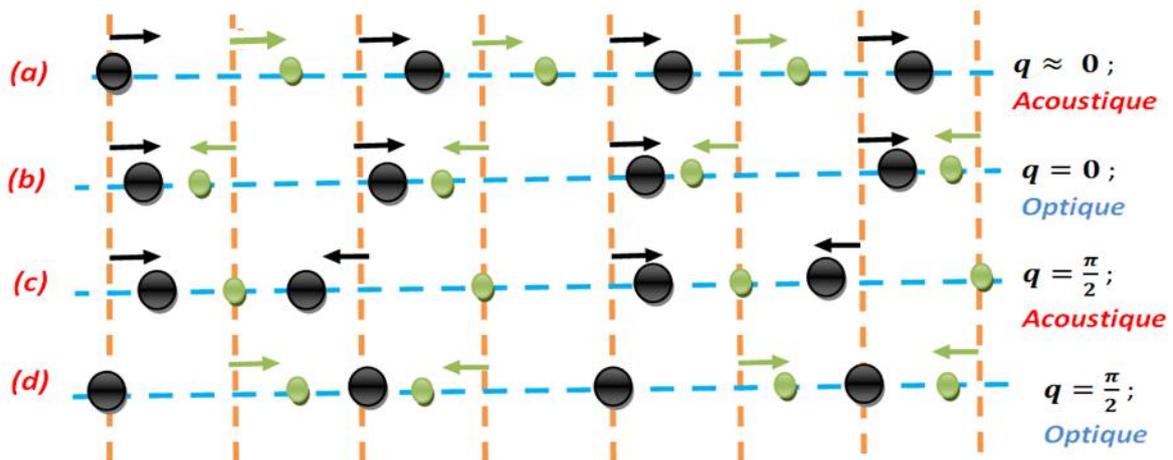
Dans la branche acoustique, à la limite de la zone Brillouin, où ( $q = \pi/a$ ):

$$\omega_-^2 = 2D \left( \frac{1}{M_1} \right) \tag{VI.24}$$

Dans la branche optique, à la limite de la zone de Brillouin, on a  $q = \pi/a$ :

$$\omega_+^2 = 2D \left( \frac{1}{M_2} \right) \tag{VI.25}$$

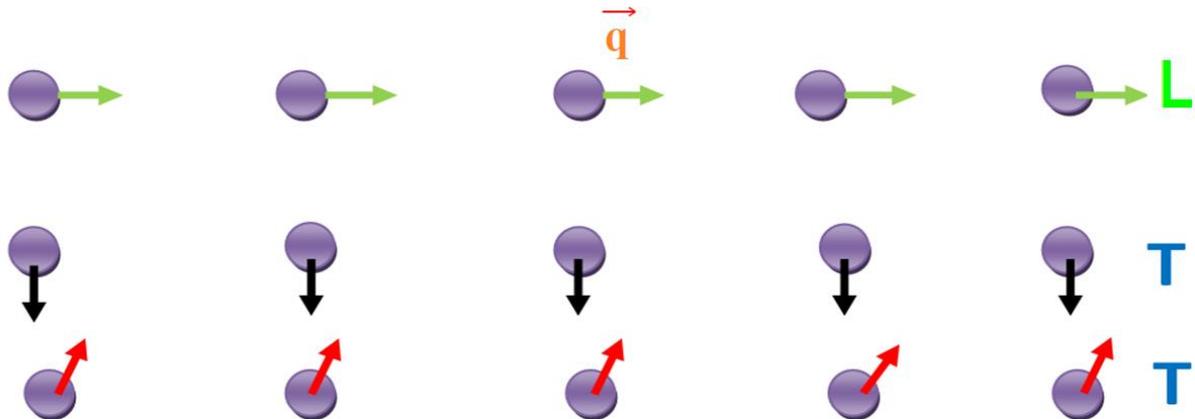
Où le gap de fréquence situé en ( $q = \pi/a$ ) augmente avec la différence relative entre  $M_1$  et  $M_2$ . On peut noter qu'à la limite de la zone de Brillouin, la fréquence de la branche acoustique (optique) dépend uniquement de la masse de l'atome le plus lourd (plus léger). Ceci peut être facilement compris en prenant le rapport des deux amplitudes de vibration à la limite de la zone de Brillouin, il est soit zéro soit l'infini, ce qui implique qu'un seul type d'atome participe à l'une ou à l'autre vibration. La Figure VI.5 montre les déplacements atomiques dans les branches acoustiques et optiques pour les nombres d'ondes au centre et à la limite de la zone de Brillouin.



**Figure VI.5:** Déplacements atomiques dans les modes acoustiques et optiques d'une chaîne linéaire diatomique dans la limite de longueur d'onde ( $q \approx 0$ ) et pour un nombre d'onde à la limite de la zone de Brillouin. Dans une branche acoustique, les deux atomes de la même maille oscillent dans le même sens ; par contre pour une branche optique, les deux atomes de la même maille oscillent dans des sens opposés avec des amplitudes dépendant de leurs masses.

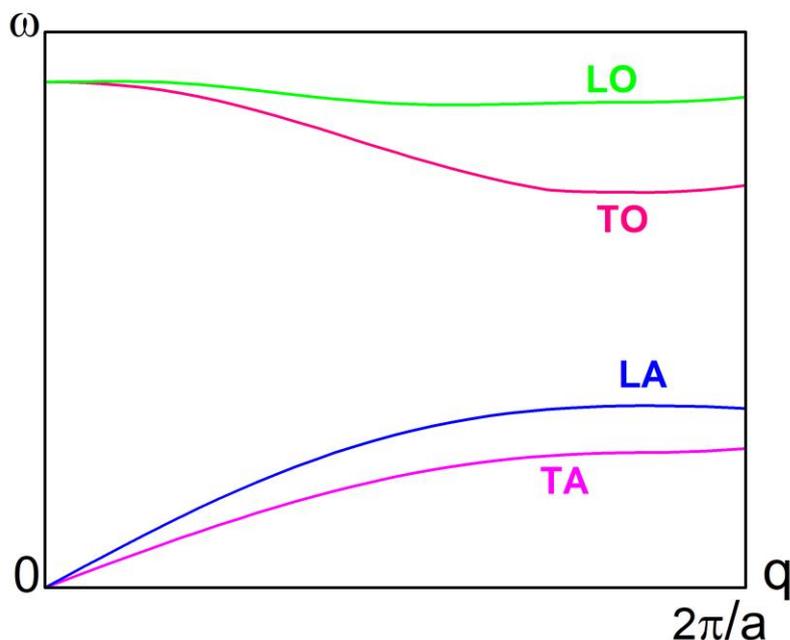
## VI.2.1.3 Vibration dans à un cristal 3 démontions

Dans un cristal tridimensionnel (3D), l'espace réciproque devient également tridimensionnel et aux modes longitudinaux (acoustiques et optiques) que l'on a en 1D s'ajoutent dans chaque cas 2 modes transversaux polarisés à  $90^\circ$  l'un de l'autre, comme illustré sur la Figure VI.6.



**Figure IV.6:** Le mode de vibration longitudinal (L) et les 2 modes transversaux (T) d'un réseau 3D.

On montre d'une manière générale que si la maille élémentaire contient  $p$  atomes, les courbes de dispersion sont constituées de  $3p$  branches, dont 3 branches acoustiques et  $3p-3$  branches optiques. Cela donne bien, pour  $p=2$ , 3 branches acoustiques et 3 branches optiques. Les courbes de dispersion dépendent maintenant de la direction de propagation. Une allure typique est représentée sur la Figure VI.7, dans la direction  $[100]$ . En raison de la symétrie cristalline dans cette direction, les modes transversaux sont dégénérés ; aussi l'on ne voit que 4 branches: longitudinale optique (LO), transverse optique (TO), longitudinale acoustique (LA) et transverse acoustique (TA).



**Figure VI.7:** Allure des courbes de dispersion dans un cristal pour des vibrations se propageant dans la direction [100].

## VI.2.2 Propriétés dynamiques des composés $M_2Te$ (M: Li, Na, K, Rb)

### VI.2.2.1 Dispersions des phonons et la densité des états phononiques

Les phonons sont des excitations élémentaires qui influencent certaines propriétés physiques, en particulier le comportement thermodynamique. Par conséquent, une caractérisation systématique de la densité d'états phononiques et des relations de dispersion pour les tellures de métaux alcalins est hautement souhaitable. Les courbes de dispersion des phonons calculées le long de plusieurs directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin (BZ) et les correspondantes densités d'états phononiques totales et partielles (TDOS et PDOS) pour les composés  $Li_2Te$ ,  $Na_2Te$ ,  $K_2Te$  et  $Rb_2Te$  aux paramètres de réseau optimisés sont représentées sur la Figure I.1. La maille primitive de la structure cubique anti- $Ca_2F$  contient trois atomes qui donnent naissance à neuf modes de vibrations pour un vecteur d'onde donné  $q$  ; trois sont des modes acoustiques et six sont optiques. L'analyse des courbes de dispersion des phonons calculées et des spectres de DOS nous permet de tirer les conclusions suivantes:

1. Aucune fréquence négative n'est observée dans l'ensemble de la première zone de Brillouin, démontrant que les tellurures de métal alcalin étudiés sont dynamiquement stables.
2. Les caractéristiques principales des courbes de dispersion des phonons obtenues sont très proches de celles rapportées précédemment pour  $\text{Li}_2\text{Te}$  [5] et  $\text{Na}_2\text{Te}$  [6, 7], qui ont été obtenues en utilisant la méthode PP-PW avec l'approximation de la densité locale (LDA). Nous notons ici que les courbes de dispersion des phonons ne sont disponibles dans la littérature scientifique que pour les composés  $\text{Li}_2\text{Te}$  et  $\text{Na}_2\text{Te}$ . Par conséquent, notre présente étude est la première prédiction théorique des propriétés vibrationnelles des systèmes  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ .
3. Les courbes des modes acoustiques longitudinaux (LA) et transversaux acoustiques (TA) ont un comportement linéaire dans le voisinage du point  $\Gamma$ .
4. A partir de la Figure VI.8, on peut observer que l'écart entre les branches acoustiques et optiques diminue en passant de  $\text{Li}_2\text{Te}$  à  $\text{Na}_2\text{Te}$  à  $\text{K}_2\text{Te}$  à  $\text{Rb}_2\text{Te}$  dans la série  $\text{M}_2\text{Te}$ . Il existe un écart clair entre les branches acoustiques et optiques dans les courbes de dispersion des phonons des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$  et  $\text{Na}_2\text{Te}$ , qui reflète simplement la grande différence de masse entre l'anion Te et les cations Li et Na. Les spectres de dispersion des phonons de  $\text{Li}_2\text{Te}$  et  $\text{Na}_2\text{Te}$  présentent de grandes similitudes ; les principales différences sont dans les valeurs des fréquences et l'écart séparant les branches optiques et acoustiques. Cet écart n'apparaît pas du tout dans les composés  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ . En outre, dans le spectre de dispersion des phonons de  $\text{Rb}_2\text{Te}$ , il existe un chevauchement entre les branches acoustique et optique.
5. La branche optique longitudinale (LO) présente une dispersion vers le haut dans  $\text{Li}_2\text{Te}$  et  $\text{Na}_2\text{Te}$ , une dispersion plate dans  $\text{K}_2\text{Te}$  et une dispersion descendante dans  $\text{Rb}_2\text{Te}$  le long de la direction  $\Gamma$ -X, alors qu'elle montre une dispersion vers le haut le long de la direction L- $\Gamma$  dans les quatre composés considérés et cette dispersion augmente de  $\text{Li}_2\text{Te}$  à  $\text{Rb}_2\text{Te}$ .
6. Les fréquences de phonons calculées pour les composés considérés aux points de haute symétrie X et L sont résumées dans le Tableau VI.1. En comparant les fréquences de phonons aux points  $k$  mentionnés, on peut apprécier que la substitution du métal alcalin dans la série  $\text{M}_2\text{Te}$  dans la séquence:  $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb}$  cause une réduction de toutes les fréquences de phonons. La largeur de la bande des fréquences de phonons est d'environ  $381 \text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $201 \text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $140 \text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $110 \text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{Rb}_2\text{Te}$ . La valeur de  $1/\sqrt{m_{re}}$  où  $m_{re}$  est la masse réduite de tous les atomes impliqués dans la vibration, est égale à environ 0.3897 dans  $\text{Li}_2\text{Te}$ , 0.2266 dans  $\text{Na}_2\text{Te}$ , 0.1828 dans  $\text{K}_2\text{Te}$  et 0.1388 dans  $\text{Rb}_2\text{Te}$ . Ces résultats indiquent que la largeur de bande des fréquences de phonons est proportionnelle à

$1/\sqrt{m_{re}}$  cette tendance peut être attribuée au fait que la fréquence d'un oscillateur harmonique est inversement proportionnelle à la racine carrée de la masse:  $\omega = \sqrt{\frac{2k}{m}}$  où  $k$  est la constante de force de la liaison.

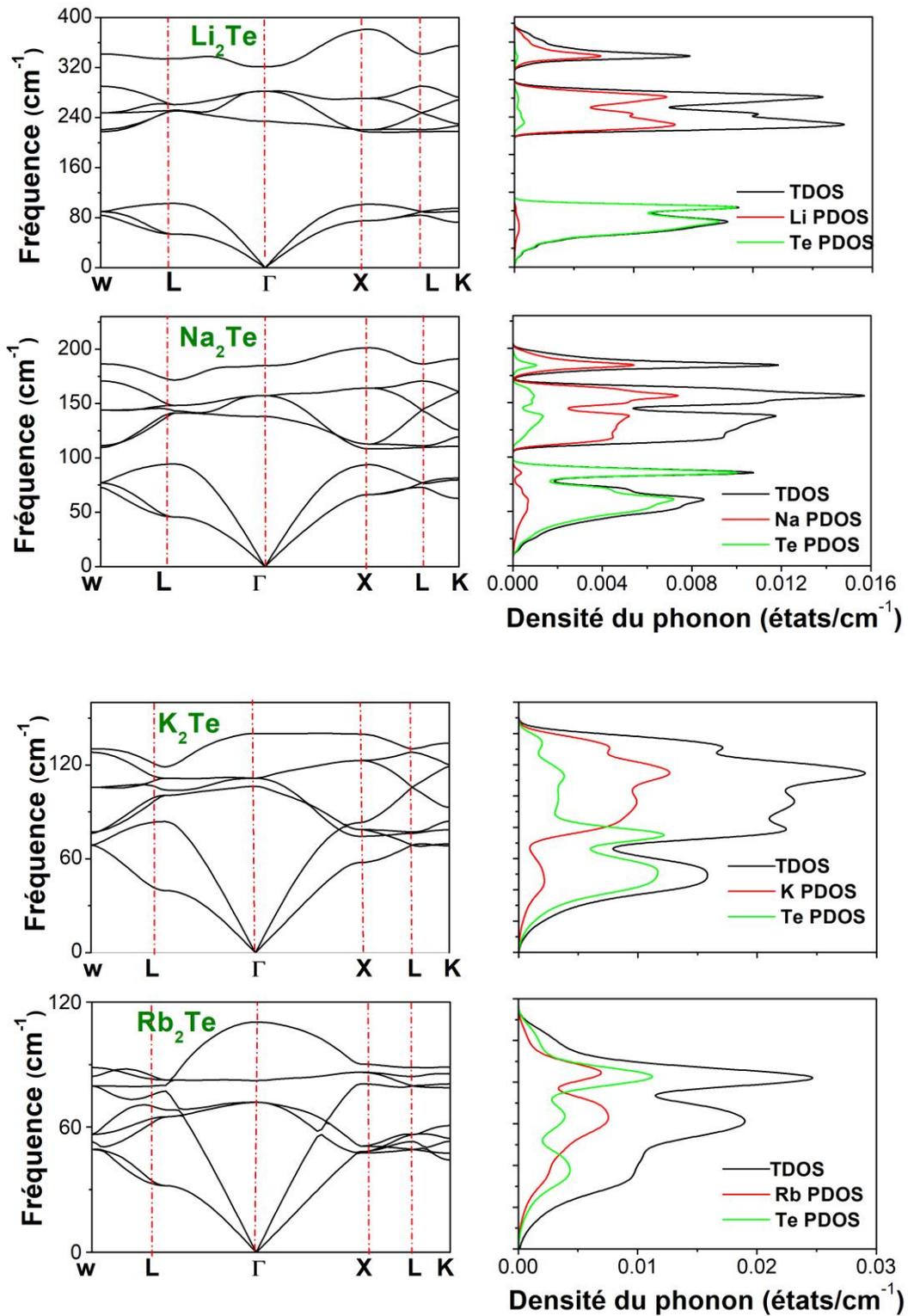
7. Les densités d'états phononiques totales et partielles (TDOS et PDOS) sont représentées dans les panneaux droits de la Figure VI.8. Les spectres des DOS obtenus sont en accord avec ceux disponibles dans la littérature scientifique pour les composés  $\text{Li}_2\text{Te}$  [5] et  $\text{Na}_2\text{Te}$  [6, 7]. Le caractère du spectre vibratoire des atomes du solide est régi par les masses des atomes constitutifs et les forces de liaisons chimiques. On peut facilement observer que les spectres des phonons des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$  et  $\text{Na}_2\text{Te}$  sont divisés en deux intervalles de fréquences autorisées séparés par une bande interdite. L'intervalle des basses fréquences, contenant uniquement les modes acoustiques, est attribué aux vibrations de l'atome Te, tandis que l'intervalle des hautes fréquences, contenant uniquement les modes optiques, est due aux mouvements de l'atome M (M: Li, Na). Les atomes les plus légers, c'est-à-dire Li et Na, se déplacent avec des fréquences hautes et l'atome la plus lourd, c'est-à-dire Te, se déplace avec des fréquences basses. Dans le cas de  $\text{K}_2\text{Te}$ , on peut observer que les modes de phonons optiques de faibles fréquences ont une interaction avec les modes de phonons acoustiques, mais la contribution du mouvement d'atome de Te (K) est principalement dans les branches acoustiques (branches optiques) et sa contribution aux branches optiques (branches acoustiques) est plutôt faible. Dans le cas de  $\text{Rb}_2\text{Te}$ , ces deux intervalles de fréquence se chevauchent et les vibrations des atomes Rb et Te contribuent avec des intensités comparables aux branches acoustiques et optiques. A partir de la Figure VI.8, on peut voir que les contributions de l'atome M (M: Li, Na, K, Rb) dans l'intervalle de basses fréquences et celui de l'atome Te dans l'intervalle de hautes fréquences augmentent en passant de  $\text{Li}_2\text{Te}$  à  $\text{Rb}_2\text{Te}$ . Ceci indique que le caractère des spectres vibratoires du réseau des solides considérés est régi par les masses des atomes constitutifs.

**Tableau IV.1:** Fréquences des phonons (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  aux points de haute symétrie X et L.

Systems	$\text{Li}_2\text{Te}$	$\text{Na}_2\text{Te}$	$\text{K}_2\text{Te}$	$\text{Rb}_2\text{Te}$
$L_{TA}$	53.52 <sup>a</sup> , 50.93 <sup>b</sup>	45.72 <sup>a</sup> , 46.29 <sup>c</sup>	39.73 <sup>a</sup>	31.95 <sup>a</sup>
$L_{LA}$	102.80 <sup>a</sup> , 103.28 <sup>b</sup>	94.30 <sup>a</sup> , 94.83 <sup>c</sup>	83.92 <sup>a</sup>	64.94 <sup>a</sup>
$L_{TO1}$	250.62 <sup>a</sup> , 284.57 <sup>b</sup>	141.32 <sup>a</sup> , 153.12 <sup>c</sup>	100.50 <sup>a</sup>	68.26 <sup>a</sup>
$L_{LO1}$	252.04 <sup>a</sup> , 287.56 <sup>b</sup>	143.14 <sup>a</sup> , 154.10 <sup>c</sup>	103.94 <sup>a</sup>	77.30 <sup>a</sup>
$L_{TO2}$	260.78 <sup>a</sup> , 295.62 <sup>b</sup>	148.29 <sup>a</sup> , 162.60 <sup>c</sup>	111.57 <sup>a</sup>	80.00 <sup>a</sup>
$L_{LO2}$	334.25 <sup>a</sup> , 356.65 <sup>b</sup>	171.73 <sup>a</sup> , 179.38 <sup>c</sup>	118.77 <sup>a</sup>	82.66 <sup>a</sup>
$X_{TA}$	75.34 <sup>a</sup> , 71.91 <sup>b</sup>	66.43 <sup>a</sup> , 66.93 <sup>c</sup>	57.65 <sup>a</sup>	47.60 <sup>a</sup>
$X_{LA}$	101.47 <sup>a</sup> , 105.52 <sup>b</sup>	93.78 <sup>a</sup> , 96.30 <sup>c</sup>	74.46 <sup>a</sup>	48.16 <sup>a</sup>
$X_{TO1}$	217.35 <sup>a</sup> , 253.77 <sup>b</sup>	108.37 <sup>a</sup> , 124.95 <sup>c</sup>	78.78 <sup>a</sup>	50.87 <sup>a</sup>
$X_{LO1}$	220.52 <sup>a</sup> , 251.72 <sup>b</sup>	112.65 <sup>a</sup> , 120.74 <sup>c</sup>	83.25 <sup>a</sup>	80.78 <sup>a</sup>
$X_{TO2}$	270.86 <sup>a</sup> , 308.98 <sup>b</sup>	164.23 <sup>a</sup> , 177.94 <sup>c</sup>	122.89 <sup>a</sup>	86.35 <sup>a</sup>
$X_{LO2}$	381.47 <sup>a</sup> , 407.17 <sup>b</sup>	201.29 <sup>a</sup> , 209.89 <sup>c</sup>	139.79 <sup>a</sup>	90.24 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Nos calculs (PP-PW, GGA-PBEsol)

<sup>b</sup> Ref. [5] (PP-PW, LDA), <sup>c</sup> Ref. [6] (PP-PW, LDA)



**Figure IV.8:** Les courbes de dispersion et les densités totales (TDOS) et partielles (PDOS) des phonons des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ .

### VI.2.2.2 Phonons du centre de la zone de Brouillon

Les modes de vibration du réseau cristallin jouent un rôle dominant dans la diffusion Raman et l'absorption infrarouge. Selon l'analyse de la théorie des groupes, les représentations irréductibles des modes de phonons optiques au centre de la zone de Brillouin, point  $\Gamma$ , des composés  $M_2Te$  [M: Li, Na, K, Rb] sont:

$$\Gamma_{optical} = E_u(IR) + T_g(R) + A_{2u}(IR) \quad (VI.26)$$

Les symboles  $IR$  et  $R$  indiquent respectivement que le mode de vibration est actif dans l'infrarouge et actif en Raman. Le symbole  $A_{2u}$  indique que le mode est de fréquence unique (non dégénérée),  $E_u$  indique que la fréquence du mode est doublement dégénérée et  $T_g$  indique que le mode est de fréquence triplement dégénérée. Les indices  $u$  et  $g$  indiquent respectivement que le mode est symétrique ou antisymétrique. Les fréquences de phonons calculées de ces modes vibratoires sont données dans le Tableau VI.2 avec leurs activités optiques et comparées aux résultats théoriques disponibles dans la littérature scientifique. Malheureusement, aucun résultat expérimental n'est disponible dans la littérature scientifique pour être comparé à nos résultats.

Les résultats obtenus sont en accord raisonnable avec les données théoriques disponibles pour les composés  $Li_2Te$  [5] et  $Na_2Te$  [6, 7]. Le mode de phonon  $T_{1g}$ , un mode trois fois dégénéré (sans le split LO-TO), se divise par le champ de Coulomb macroscopique en les modes de phonon  $E_u(TO)$  et  $A_{2u}(LO)$ . La valeur de l'éclatement  $\omega_{LO} - \omega_{TO}$  est donnée dans le Tableau IV.2. On peut observer que l'éclatement  $\omega_{LO} - \omega_{TO}$  diminue en passant de  $Li_2Te$  à  $Rb_2Te$  dans la série  $M_2Te$ , ce qui indique que la force de l'oscillateur diminue dans la même séquence. Généralement, il existe deux facteurs qui peuvent contrôler les positions relatives des fréquences LO et TO dans les matériaux, l'ionicité et le rapport de masses entre l'anion et le cation. L'éclatement  $\omega_{LO} - \omega_{TO}$ , qui est égal à environ  $87 \text{ cm}^{-1}$  dans  $Li_2Te$ ,  $47 \text{ cm}^{-1}$  dans  $Na_2Te$ ,  $34 \text{ cm}^{-1}$  dans  $K_2Te$  et  $28 \text{ cm}^{-1}$  dans  $Rb_2Te$ , présente une caractéristique linéaire lorsqu'il est tracé en fonction de  $\sqrt{m_{Te}/m_M}$  où  $m_{Te}$  est la masse de l'atome Te et  $m_M$  est la masse de l'atome M (M: Li, Na, K, Rb). La valeur du paramètre  $\sqrt{m_{Te}/m_M}$  est approximativement égale à 4.29 dans  $Li_2Te$ , 2.35 dans  $Na_2Te$ , 1.80 dans  $K_2Te$  et 1.22 dans  $Rb_2Te$ . Ainsi, nous concluons que l'éclatement  $\omega_{LO} - \omega_{TO}$  est principalement influencé par le rapport de masse entre le cation et l'anion. On constate que les matériaux étudiés ont 3 modes

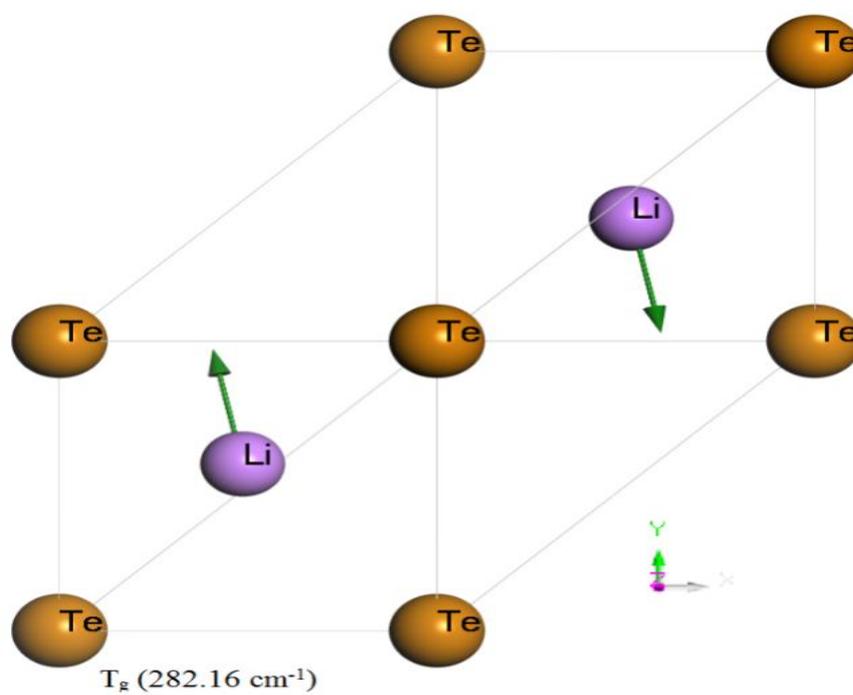
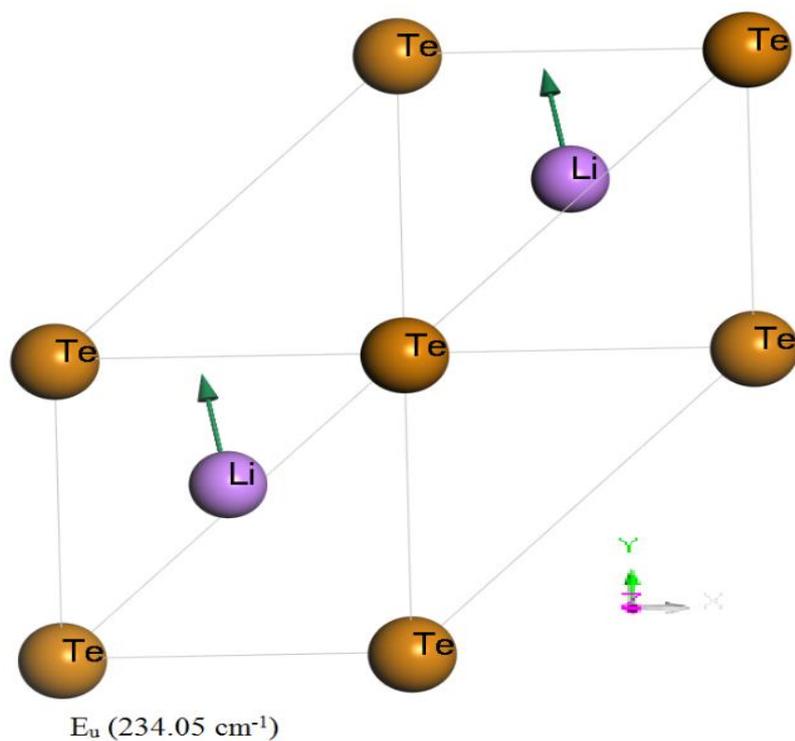
actifs dans l'infrarouge et 3 modes actifs en Raman. A partir du Tableau VI.2, nous pouvons noter que les valeurs obtenues par nos calculs sont légèrement inférieures à celles rapportées dans la littérature scientifique [5, 6, 7]. Cette légère différence peut être attribuée au fait que nous avons utilisé la fonctionnelle GGA-PBEsol alors que la LDA a été utilisée dans les calculs antérieurs ; chaque potentiel de corrélation d'échange est connu par ses propres défauts inhérents. La Figure VI.9 montre une représentation schématique des modes de phonons optiques  $E_u$  ( $234 \text{ cm}^{-1}$ ) et ( $282 \text{ cm}^{-1}$ ) dans  $\text{Li}_2\text{Te}$  comme représentatifs pour les composés  $\text{M}_2\text{Te}$  (M: Li, Na) ainsi que les déplacements atomiques au point  $\Gamma$ . La Figure VI.10 montre une représentation schématique des modes de phonons optiques  $E_u$  ( $71.94 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $T_g$  ( $82.83 \text{ cm}^{-1}$ ) dans  $\text{Rb}_2\text{Te}$  en tant que représentant du  $\text{M}_2\text{Te}$  (M: K, Rb) ainsi que les déplacements atomiques au point  $\Gamma$ . Seules les vibrations des atomes Li contribuent aux modes optiques dans  $\text{Li}_2\text{Te}$  tandis que les atomes Rb et Te contribuent aux modes optiques  $T_g$ . Les directions de vibration des atomes de Li voisins sont opposées dans le mode  $T_g$ , mais elles se déplacent dans la même direction dans le mode  $E_u$ .

**Tableau IV.2:** L'éclatement des modes vibratoires, leurs fréquences (en  $\text{cm}^{-1}$ ) et leurs activités au centre de la zone de Brillouin des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  ainsi que les résultats théoriques disponibles.

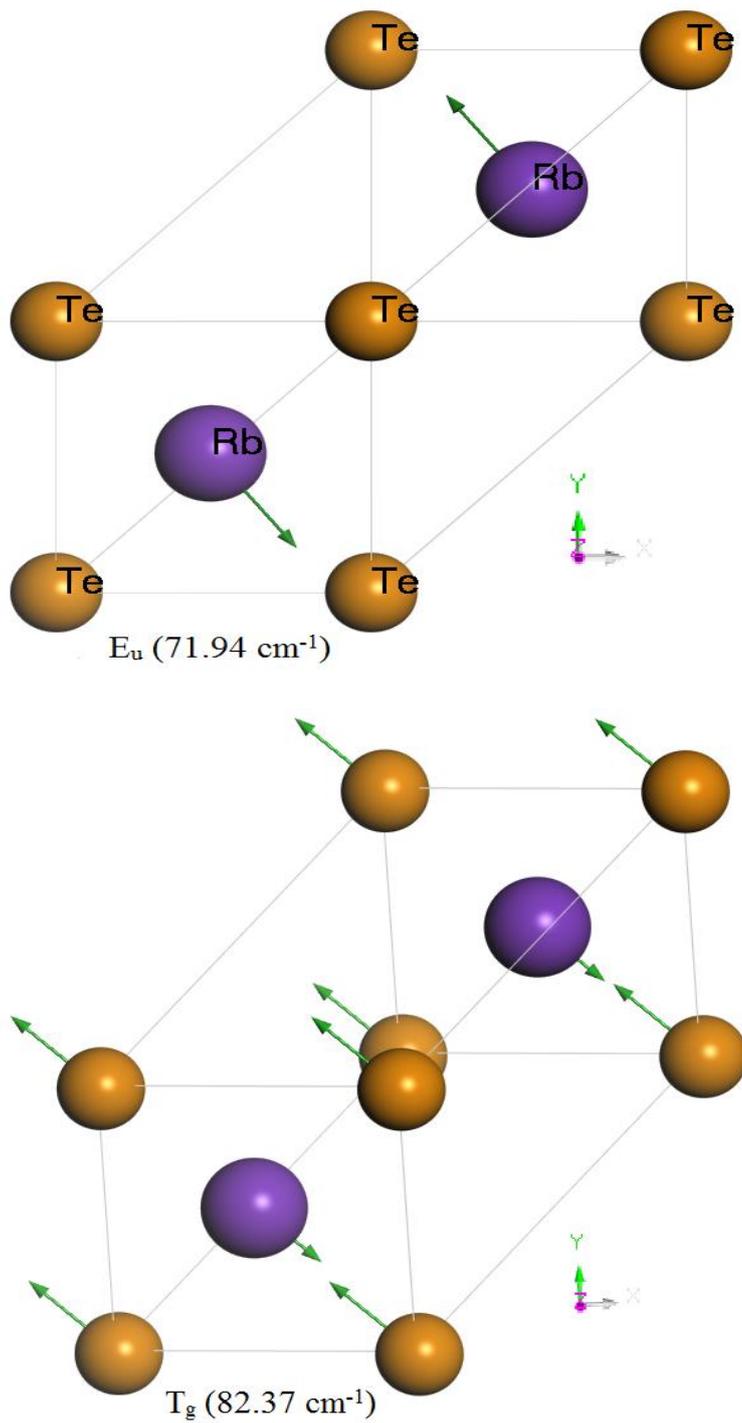
Symétrie	$\text{Li}_2\text{Te}$	$\text{Na}_2\text{Te}$	$\text{K}_2\text{Te}$	$\text{Rb}_2\text{Te}$	Activité
$T_g$	282.16 <sup>a</sup>	157.31 <sup>a</sup>	111.60 <sup>a</sup>	82.37 <sup>a</sup>	Raman
	317.27 <sup>b</sup>	169 <sup>c</sup> , 168 <sup>d</sup>			
$E_u(\text{TO})$	234.05 <sup>a</sup>	138.10 <sup>a</sup>	106.36 <sup>a</sup>	71.94 <sup>a</sup>	Infrarouge
	270.47 <sup>b</sup>	152 <sup>c,d</sup>			
$A_{2u}(\text{LO})$	321.24 <sup>a</sup>	185.09 <sup>a</sup>	140.17 <sup>a</sup>	110.42 <sup>a</sup>	Infra rouge
	335.84 <sup>b</sup>	190 <sup>c,d</sup>			
$\omega_{\text{LO}} - \omega_{\text{TO}}$	87.19	46.99	34.81	28.05	

<sup>a</sup> Nos calculs (PP-PW, GGA-PBEsol)

<sup>b</sup> Ref. [5] (PP- PW, LDA), <sup>c</sup> Ref. [6] (PP PW, LDA), <sup>d</sup> Ref. [7] (PP PW, LDA)



**Figure IV.9:** Représentation schématique des modes de phonons optiques  $E_u$  ( $234.05 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $T_g$  ( $282.16 \text{ cm}^{-1}$ ) dans  $\text{Li}_2\text{Te}$  ; les flèches indiquent les déplacements atomiques au point  $\Gamma$ .



**Figure VI.10:** Représentation schématique des modes de phonon optique  $E_u$  ( $71.94 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $T_g$  ( $82.37 \text{ cm}^{-1}$ ) dans  $\text{Rb}_2\text{Te}$  ; les flèches indiquent les déplacements atomiques au point  $\Gamma$ .

## IV.2.2.3 Les propriétés diélectriques

La fonction diélectrique électronique à basse fréquence  $\varepsilon_{\alpha,\beta}(\infty)$  et les charges effectives de Born  $Z_{\alpha,\beta}^*$  sont définis par les relations suivantes:

$$\varepsilon_{\alpha,\beta}(\infty) = 1 + 4\pi \frac{\partial P_\alpha}{\partial E_\beta} \quad (\text{VI.27})$$

$$Z_{\alpha,\beta}^*(k) = \frac{V}{e} \frac{\partial P_\alpha}{\partial u_\beta(k)} \quad (\text{VI.28})$$

Où  $P$  est la polarisation macroscopique électronique par le champ électrique induit  $E$  et  $u_\beta(k)$  est le déplacement de l'atome  $k$ . En raison de la symétrie cubique des composés considérés, la polarisation diélectrique et les charges effectives de Born sont isotropes et par conséquent la fonction diélectrique électronique macroscopique  $\varepsilon_{\alpha,\beta}(\infty)$  et les charges effectives de Born  $Z_{\alpha,\beta}^*$  ont des tenseurs diagonaux avec un seul composant indépendant non nul. Les valeurs de la fonction diélectrique électronique  $\varepsilon_\infty$  et des charges effectives  $Z^*$  pour les anions et les cations des systèmes examinés ont été calculées et listées dans le Tableau VI.3. Les résultats disponibles dans la littérature scientifique sont aussi listés dans le Tableau IV.3. Nos résultats sont en bon accord avec les données disponibles dans la littérature scientifique [6]. Nos valeurs obtenues pour les charges effectives de Born sont très proches de la valeur ionique nominale -2 pour l'atome Te et +1 pour l'atome alcalin M (M: Li, Na, K, Rb). Ces résultats démontrent le caractère ionique fort des liaisons M-Te et la faiblesse des contributions du caractère covalent dans ces liaisons.

**Tableau IV.3:** Constantes diélectriques électroniques et statiques  $\varepsilon_\infty$  ( $\varepsilon_0$ ) et charges effectives ( $Z^*$ ) pour les cations M (M: Li, Na, K, Rb) et les anions Te des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ .

Systems	$\varepsilon_\infty$	$\varepsilon_0$	$Z^*$ (M)	$Z^*$ (Te)
<b><math>\text{Li}_2\text{Te}</math></b>	4.97 <sup>a</sup>	9.36 <sup>a</sup>	1.023 <sup>a</sup>	-2.04 <sup>a</sup>
<b><math>\text{Na}_2\text{Te}</math></b>	4.26 <sup>a</sup>	7.65 <sup>a</sup>	1.031 <sup>a</sup>	-2.06 <sup>a</sup>
	4.45 <sup>b</sup>		0.954 <sup>b</sup>	-1.908 <sup>b</sup>
<b><math>\text{K}_2\text{Te}</math></b>	3.53 <sup>a</sup>	6.14 <sup>a</sup>	0.97 <sup>a</sup>	-1.95 <sup>a</sup>
<b><math>\text{Rb}_2\text{Te}</math></b>	3.43 <sup>a</sup>	6.16 <sup>a</sup>	1.01 <sup>a</sup>	-2.03 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Nos calculs

<sup>b</sup> Ref. [5] (PP-PW, LDA)

#### IV.2.2.4 Réponse infrarouge

Habituellement, seule la contribution des polarisations électroniques à la fonction diélectrique est prise en compte lors de l'étude des propriétés optiques des matériaux. Cependant, dans la région infrarouge du spectre de la lumière, c'est-à-dire champ électrique à basse fréquence, les matériaux ioniques absorbent et réfléchissent fortement la lumière en raison de l'interaction entre le champ électrique et les phonons optiques longitudinaux actifs dans l'infrarouges [6, 8]. Par conséquent, dans l'état du champ électrique à basse fréquence, nous devons prendre en compte à la fois les polarisations électroniques et ioniques. Dans ce cas, la fonction diélectrique est donnée par la relation suivante [9]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + j\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_\infty + \varepsilon_\infty \sum_m \frac{\omega_{LO,m}^2 - \omega_{TO,m}^2}{\omega_{TO,m}^2 - \omega^2 - j\gamma\omega} \quad (\text{VI.29})$$

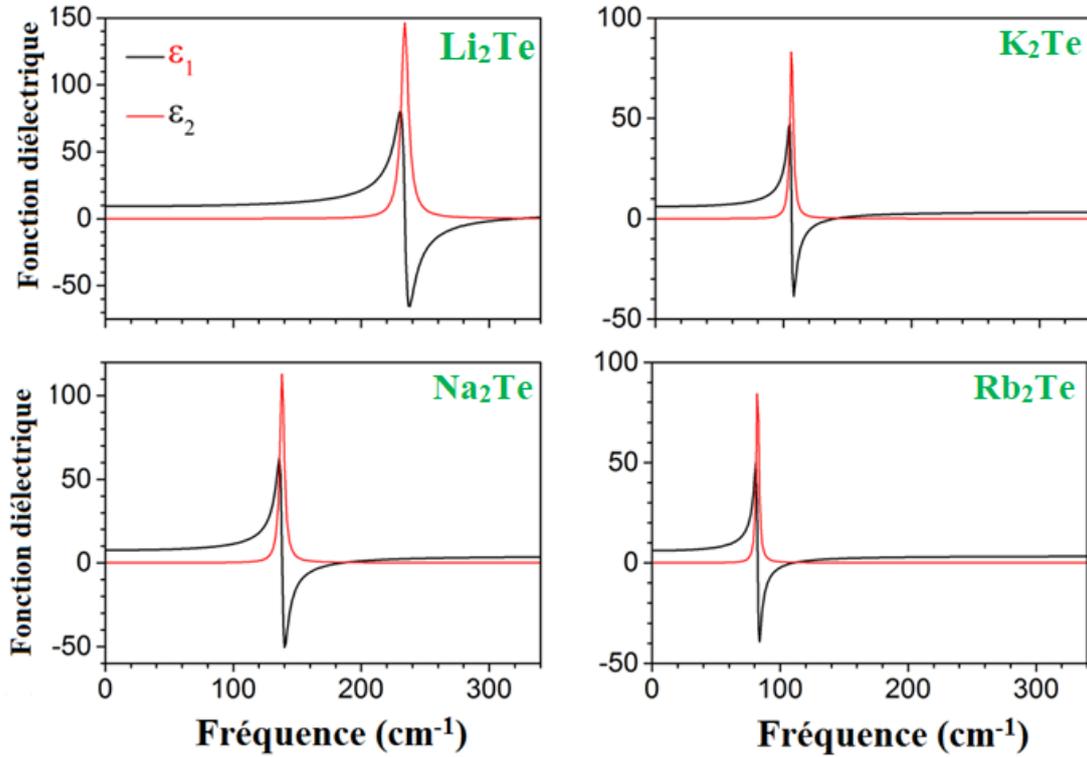
Où  $\varepsilon(\omega)$  est la fonction diélectrique complexe,  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$  sont les parties réelles et imaginaires dépendantes de la fréquence, respectivement, ils sont définis comme suit:

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_\infty + \varepsilon_\infty \sum_m \frac{(\omega_{LO,m}^2 - \omega_{TO,m}^2)(\omega_{TO,m}^2 - \omega^2)}{(\omega_{TO,m}^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (\text{VI.30})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_\infty \sum_m \frac{\gamma \omega (\omega_{LO,m}^2 - \omega_{TO,m}^2)}{(\omega_{TO,m}^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (\text{VI.31})$$

Où  $\omega_{TO,m}$  et  $\omega_{LO,m}$  sont respectivement les fréquences des modes opératoires transversal et longitudinal, et  $\gamma$  est le coefficient d'amortissant. En optique, la partie imaginaire du spectre diélectrique est liée à l'absorption de la lumière. Ainsi, un fort pic dans les spectres infrarouges signifie une forte interaction (absorption) entre la vibration du réseau correspondant et le champ électrique appliqué.

Les parties réelles et imaginaires des spectres diélectriques de  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  calculés dans la gamme  $0\text{-}350\text{ cm}^{-1}$  sont représentées sur la Figure VI.11. A partir de cette Figure, nous pouvons noter que la partie réelle de la fonction diélectrique  $\varepsilon_1(\omega)$  atteint un maximum à la fréquence  $234.03\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $138.08\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $106.34\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $72.92\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{Rb}_2\text{Te}$ , tandis que le maximum de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  est atteint à la fréquence  $234.10\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $138.09\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $106.36\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $71.94\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{Rb}_2\text{Te}$ . Autour de ces maxima, il y a une perte diélectrique en raison de l'éclatement des fréquences transversale optique et longitudinale optique ( $\omega_{LO} - \omega_{TO}$ ). Il est à noter que le pic de la partie réelle du constant diélectrique apparaît légèrement plus tôt que celui de la partie imaginaire dans tous les composés, ce qui signifie que la perte diélectrique nécessite des fréquences électromagnétiques externes plus élevées. Il est bien connu que  $\varepsilon_1$  caractérise la capacité à stocker de l'énergie d'un champ électromagnétique externe, tandis que  $\varepsilon_2$  caractérise l'effet de la consommation d'énergie résultant de la vibration du réseau et la partie imaginaire reflète aussi l'effet de l'énergie absorbée sur la vibration du réseau où les atomes en mouvement doivent surmonter une barrière d'énergie plus élevée.



**Figure IV.11:** La partie réel ( $\epsilon_1$ ) et imaginaire ( $\epsilon_2$ ) de la fonction diélectrique des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ . L'amortissant a été choisi égale à 3%.

Dans le cas d'un champ électrostatique, la constant diélectrique statique  $\epsilon_0$  ( $\epsilon_0 = \epsilon(0)$ ) est donnée par l'expression suivante:

$$\epsilon_0 = \epsilon_\infty + \epsilon_\infty \sum_m \frac{\omega_{LO,m}^2 - \omega_{TO,m}^2}{\omega_{TO,m}^2} \quad (\text{VI.32})$$

La constante diélectrique statique  $\epsilon_0$  peut être calculée à l'aide de la relation Lyddane-Sachs-Teller [8]:

$$\epsilon_0 = \epsilon_\infty \prod_m \frac{\omega_{LO,m}^2}{\omega_{TO,m}^2} \quad (\text{VI.33})$$

La contribution des modes de phonons actifs dans l'infrarouge  $\epsilon_0(\epsilon_0^{lat})$  sont listées dans le Tableau VI.4. A partir de ces résultats obtenus (voir Tableau VI.3), nous pouvons noter que les composés  $\text{M}_2\text{Te}$  étudiés ont des constantes diélectriques électroniques légèrement supérieure à celle de la contribution du réseau.

**Tableau VI.4:** Contribution à la constante diélectrique des modes de phonons actifs dans l'infrarouge ( $\varepsilon_0^{lat}$ ) des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ .

Systems	$\text{Li}_2\text{Te}$	$\text{Na}_2\text{Te}$	$\text{K}_2\text{Te}$	$\text{Rb}_2\text{Te}$
$\varepsilon_0^{lat}$	4.39	3.39	2.61	2.73

#### IV.2.2.5 Indice de réfraction, coefficient d'extinction et coefficient de réflectivité

L'indice de réfraction est un facteur important influençant l'adaptation de phase pour produire la lumière infrarouge moyenne dans les lasers à l'état solide, tandis que le coefficient d'extinction est lié à la perte diélectrique. A partir de la dispersion de la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + j\varepsilon_2(\omega)$  nous pouvons calculer les relations de dispersion pour l'indice de réfraction  $n(\omega)$  le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  et le coefficient de réflectivité  $R(\omega)$  en utilisant les relations suivantes [10]:

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{1}{2} \varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}} \quad (\text{VI.34})$$

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{1}{2} (-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)})} \quad (\text{VI.35})$$

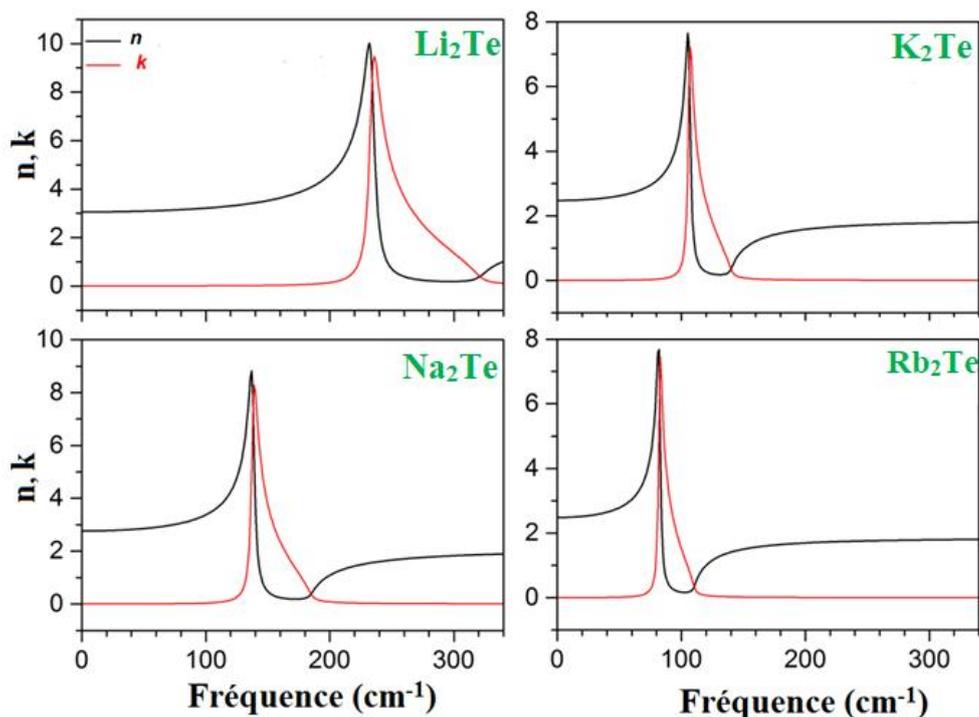
$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 = \frac{(n(\omega) - 1)^2 + k^2(\omega)}{(n(\omega) + 1)^2 + k^2(\omega)} \quad (\text{VI.36})$$

Les spectres de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction de  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  sont représentés sur la Figure VI.12. A partir de cette Figure, nous constatons que les spectres de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et le coefficient d'extinction sont très similaires. Il est à noter que la valeur maximale de l'indice de réfraction est approximativement égale à 10 à la fréquence  $234.04 \text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{Li}_2\text{Te}$ , 9 à la fréquence  $138.09 \text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{Na}_2\text{Te}$ , 7.90 à la fréquence  $106.39 \text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{K}_2\text{Te}$  et 7.99 à la fréquence  $71.96 \text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{Rb}_2\text{Te}$ . Le maximum du coefficient d'extinction est de 9 à la fréquence  $234.06 \text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{Li}_2\text{Te}$ , 8.5 à la fréquence  $138.11 \text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{Na}_2\text{Te}$ , 7 à la fréquence  $106.39 \text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{K}_2\text{Te}$  et 7.5 à la fréquence  $71.98 \text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{Rb}_2\text{Te}$ .

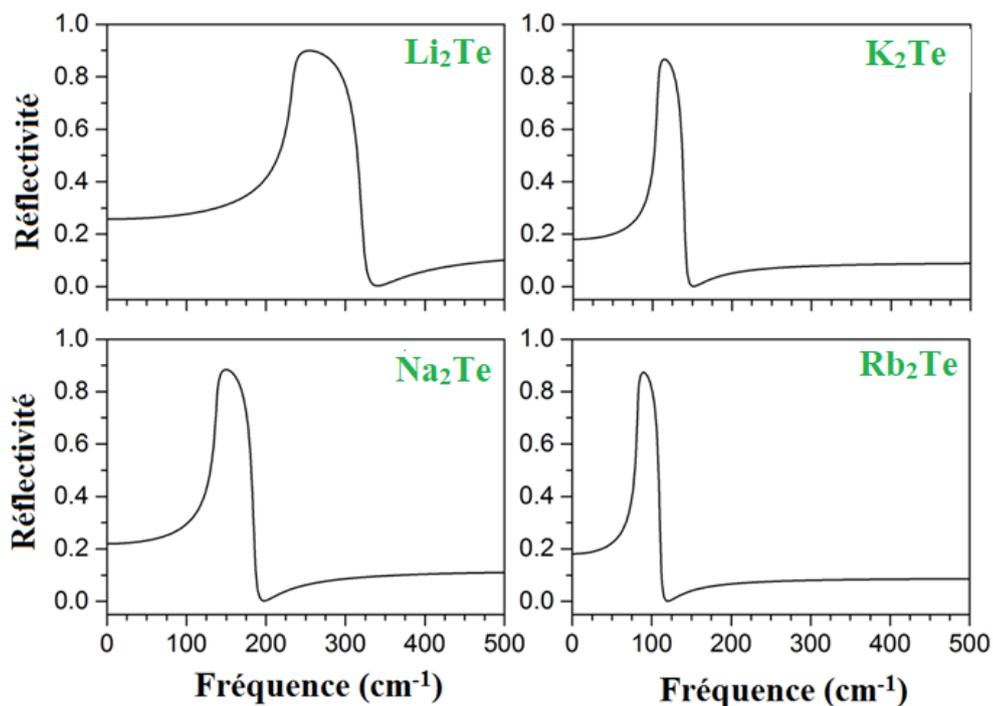
Les spectres de réflectivité sont représentés sur la Figure VI.13. Cette Figure montre que la réflexion dans la zone de l'infrarouge est forte ; supérieure à 40%, se situe dans la range 215-262  $\text{cm}^{-1}$  dans  $\text{Li}_2\text{Te}$ , 121-183  $\text{cm}^{-1}$  dans  $\text{Na}_2\text{Te}$ , 97-139  $\text{cm}^{-1}$  dans  $\text{K}_2\text{Te}$  et 76-110  $\text{cm}^{-1}$  dans  $\text{Rb}_2\text{Te}$ . Comme les modes de vibrations sont actifs dans l'infrarouge, la propriété de transmission serait mauvaise dans cette gamme. La réflectivité atteint son maximum de 98 % à 234.06  $\text{cm}^{-1}$  dans  $\text{Li}_2\text{Te}$ , à 138.11  $\text{cm}^{-1}$  dans  $\text{Na}_2\text{Te}$ , à 106.39  $\text{cm}^{-1}$  dans  $\text{K}_2\text{Te}$  et à 71.96  $\text{cm}^{-1}$  dans  $\text{Rb}_2\text{Te}$ . L'indice de réfraction statique  $n(0)$  et la réflectivité statique  $R(0)$  sont listés dans le Tableau VI.5.

**Tableau VI.5:** Indice de réfraction statique  $n(0)$  et réflectivité statique  $R(0)$  des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ .

Systems	$\text{Li}_2\text{Te}$	$\text{Na}_2\text{Te}$	$\text{K}_2\text{Te}$	$\text{Rb}_2\text{Te}$
$n(0)$	3.06	2.77	2.48	2.48
$R(0)$	0.26	0.22	0.18	0.18



**Figure IV.12:** Spectres de l'indice de réfraction ( $n$ ) du coefficient d'extinction ( $k$ ) dans la zone des fréquences infrarouges pour les composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ . L'amortissant a été choisi égale à 3%.



**Figure IV.13:** Spectres de la réflectivité  $R(\omega)$  es composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ . L'amortissant a été choisi égale à 3%.

## Références

- [1] K. Refson, P.R. Tulip, S.J. Clark, *Variational density-functional perturbation theory for dielectrics and lattice dynamics*, Physical Review B 73 (2006) 1-12.
- [2] W.E. Pickett, *Pseudopotential Methods in Condensed Matter Applications*, Computer Physics Reports, 9 (1989) 115-198.
- [3] A. Sutka, G. Mezinskis, D. Jakovlevs, V. Korsaks, *Sol-gel combustion synthesis of CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite by using various reducing agents*, Journal of the Australain Ceramic Society, 49 (2013) 136-140.
- [4] A.F. Bakuzis, K.S. Neto, P.P. Gravina, L.C. Figueiredo, P.C. Morais, L.P. Silva, R.B. Azevedo, O. Silva, *Magneto-optical properties of a highly transparent cadmium ferrite-based magnetic fluid*, Applied Physics Letters, 84 (2004) 2355-2357.
- [5] X.D. Zhang, H.F. Shi, *Lattice dynamics, thermodynamics and elastic properties of Li<sub>2</sub>Te under high pressure: first principles study*, Materials Science and Technology, 30 (2014) 732-738.
- [6] F. Kalarasse, B. Bennecer, *Elastic properties and lattice dynamics of alkali chalcogenide compounds Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>Se and Na<sub>2</sub>Te*, Computational Materials Science, 50 (2011) 1806-1810.
- [7] X. Zhang, C. Hing, H. Ma, G. Shi, Z. Li, *First-principles study on lattice dynamics, thermodynamics and elastic properties of Na<sub>2</sub>Te under high pressure*, Physica Scripta 88 (2013) 1-7.
- [8] X. Zhang, W. Wang, Q. Zeng, H. Li, *First-principles study of the dielectric properties and infrared reflectance spectrum of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Solid State Communications, 150 (2010) 360-363.
- [9] M.S. Dresselhaus, SOLID STATE PHYSICS, PART II, *Optical Properties of Solids*, (2001) 1-198.
- [10] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Department of Physics and Astronomy, University of Sheffield, (2001) 1-262.

---

# *Chapitre VII*

*Propriétés optoélectroniques*

---

### VII.1 Détails des calculs

Dans le présent travail, les propriétés électroniques et optiques ont été calculées via la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2k [1]. En plus de la fonctionnelle GGA-PBEsol [2], le potentiel de Becke-Johnson modifiée par Tran et Blaha (TB-mBJ: *Tran-Blaha-modified Becke-Johnson*) [3] a été utilisée pour le traitement du potentiel d'échange. La TB-mBJ a été développée spécialement pour corriger la sous-estimation du gap d'énergie par la GGA et la LDA standards. L'approximation du potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran et Blaha (TB-mBJ) produit des gaps d'énergie qui sont généralement en bon accord avec les résultats expérimentaux [4, 5, 6]. Vu la présence d'atomes lourds dans les composés étudiés, l'effet du couplage-spin orbite a été pris en compte. Pour estimer l'effet du couplage spin-orbite sur les propriétés électroniques, les calculs ont été effectués avec et sans inclusion de couplage spin-orbite. Le calcul avec couplage spin-orbite sera désigné par le label SOC (SOC: *spin-orbit coupling*) et le calcul sans couplage spin-orbite par le label SR (SR: *scalar relativistic*).

Les rayons des sphères Muffin-tin sont choisis aussi grands que possible mais sans chevauchement:  $R_{\text{MT}}^{\text{Li}} = 2.17 \text{ u.a.}$ ,  $R_{\text{MT}}^{\text{Na}} = 2.5 \text{ u.a.}$ ,  $R_{\text{MT}}^{\text{K}} = 2.5 \text{ u.a.}$ ,  $R_{\text{MT}}^{\text{Rb}} = 2.5 \text{ u.a.}$  et  $R_{\text{MT}}^{\text{Te}} = 2.5 \text{ u.a.}$  La valeur maximale du moment angulaire  $l_{\text{max}}$ , qui détermine le nombre des harmoniques sphériques utilisées pour le développement des fonctions d'ondes à l'intérieur des sphères muffin-tin, a été choisie égale à 10. La taille de la base d'ondes planes, utilisée pour le développement des fonctions d'ondes dans la zone interstitielle, a été déterminée par un paramètre de coupure  $R_{\text{MT}}^{\text{min}} K_{\text{max}} = 10$ , où  $R_{\text{MT}}^{\text{min}}$  est le plus petit rayon des sphères Muffin-tin et  $K_{\text{max}}$  est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour l'expansion des fonctions d'ondes en ondes planes dans les régions interstitielles. L'intégration sur la première zone de Brillouin (BZ) a été remplacée par un échantillonnage de  $15 \times 15 \times 15$  selon la méthode de Monkhorst-Pack (MP) [7]. Cette grille de points  $k$  correspond à un nombre de points  $k$  égale à 4000 points. Pour le calcul des propriétés optiques et des densités d'états, qui nécessitent une grille de points  $k$  plus dense, nous avons utilisé un nombre de points  $k$  égale à 125000 points, qui correspond à un échantillonnage  $50 \times 50 \times 50$  de la première zone de Brillouin. Les états électroniques suivants: Li:  $1s^2 2s^1$ , Na:  $2s^2 2p^6 3s^1$ , K:  $3s^2 3p^6 4s^1$ , Rb:  $3s^2 3p^6 5s^1$  et Te:  $5s^2 5p^4$  ont été traités comme des électrons de valences. La procédure auto cohérente a été poursuivie

jusqu'à ce que la différence entre les énergies totales de deux itérations successives soit inférieure à  $10^{-5}$  eV.

## VII.2 Structure de bande

Dans un système périodique, les niveaux d'énergie électronique sont décrits en termes de fonctions continues  $E_n(k)$  ayant la périodicité du réseau réciproque ;  $n$  est l'indice de la bande d'énergie et  $k$  est une variable continue de l'espace réciproque limitée à la première zone de Brillouin. Ces fonctions  $E_n(k)$  définissent la dispersion des bandes d'énergie (structure de bande). Pour simplifier les calculs, seule la dispersion le long des lignes de hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. La Figure VII.1 représente la première zone de Brillouin des composés étudiés et les points et lignes de haute symétrie. Cette première zone de Brillouin est distinctive par les points de haute symétrie suivants:  $W(0.5, 0.25, 0.75)$ ,  $L(0.5, 0.5, 0.5)$ ,  $\Gamma(0, 0, 0)$ ,  $X(0.5, 0, 0)$  et  $K(0.375, 0.375, 0.750)$ . Les structures de bandes d'énergie des composés  $Li_2Te$ ,  $Na_2Te$ ,  $K_2Te$  et  $Rb_2Te$  calculées en adoptant l'approximation du potentiel TB-mBJ avec et sans le couplage spin-orbite sont représentées sur la Figure VII.2. A partir de la Figure VII.2, nous pouvons noter les observations suivantes:

(i) La bande d'énergie interdite (gap d'énergie) fondamental du composé  $Na_2Te$  est direct (le minimum de la bande de conduction (MBC) et le maximum de la bande de valence (MBV) dans l'espace  $k$  sont au même point de la ZB) de type  $\Gamma-\Gamma$ . Le composé  $Li_2Te$  possède un gap fondamental indirect (le minimum de la bande de conduction (MBC) et le maximum de la bande de valence (MBV) dans l'espace  $k$  ne sont pas au même point de la ZB) de type  $\Gamma-X$ . Le composé  $K_2Te$  a un gap indirect de type  $L-\Gamma$ . Le composé  $Rb_2Te$  possède un gap d'énergie indirect de type  $X-\Gamma$ . Il y a quelques divergences dans la littérature scientifique concernant le type de gap des composés  $Li_2Te$  et  $K_2Te$ . Alaye-Abbas et ses collègues [8-9] ont étudié les propriétés électroniques de la série  $M_2Te$  [M: Li, Na, K, Rb] en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet (FP-LAPW: *Full potential Linearized Augmented Plane Wave*), ils ont rapporté que  $Na_2Te$  possède un gap direct ( $\Gamma-\Gamma$ ) et que  $Li_2Te$ ,  $K_2Te$  et  $Rb_2Te$  ont des gaps d'énergie indirects de type  $X-\Gamma$ , Eithiraj et ses collègues [10] ont étudié la structure électronique des composés  $M_2Te$  [M: Li, Na, K] en utilisant la méthode des liaisons fortes-orbitales muffin-tin linéaires (TB-LMTO: *Tight-Binding Linear Muffin-Tin Orbitals*), leur étude a montré que  $Na_2Te$

possède un gap direct  $\Gamma-\Gamma$  et que  $\text{Li}_2\text{Te}$  et  $\text{K}_2\text{Te}$  sont des semi-conducteurs de gaps indirects  $X-\Gamma$  et  $L-\Gamma$ , respectivement, Seifert-Lorentz et Hafner [11] ont également étudié les propriétés électroniques de  $\text{K}_2\text{Te}$  en utilisant l'approche des pseudopotentiels-ondes planes (PP-PW: *Pseudopotential-Plane Wave*) basée sur la DFT. Ils ont montré que  $\text{K}_2\text{Te}$  a un gap direct  $L-\Gamma$  égale à 2.16 eV

Dans le composé  $\text{K}_2\text{Te}$ , les énergies des états électroniques aux points X et L de la plus haute bande de valence sont très proches (voir Figure VII.2) et sont très sensibles à la valeur du paramètre du réseau ainsi qu'à la méthode de calcul utilisée, ce qui explique ces divergences concernant la localisation du maximum de la bande de valence du composé  $\text{K}_2\text{Te}$ .

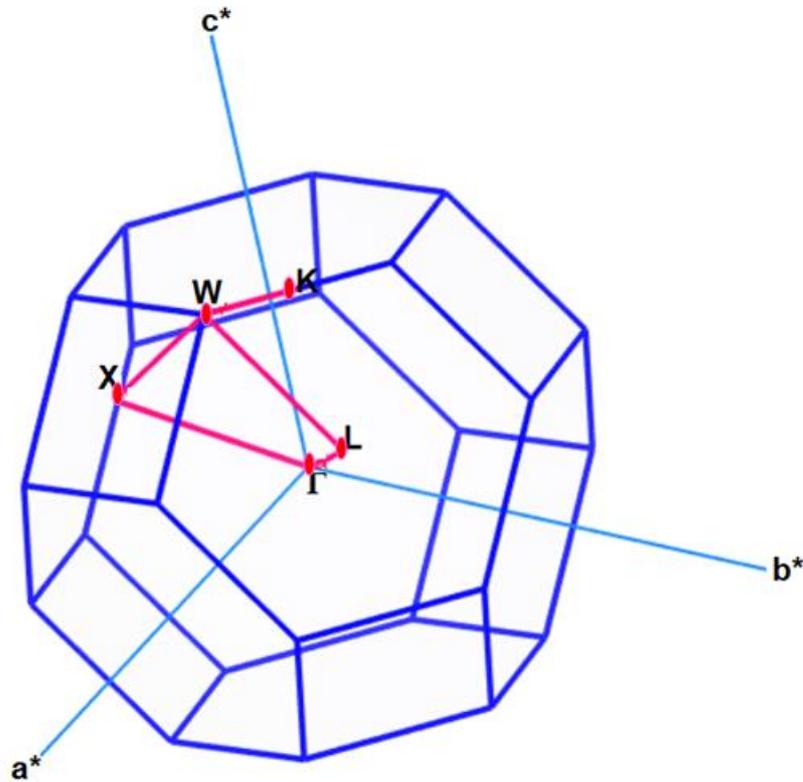
(ii) D'après la Figure VII.3, nous pouvons facilement observer qu'en l'absence du couplage spin-orbite, il y a une dégénérescence triple de la bande de valence au point  $\Gamma$  et une dégénérescence double aux points L et X et que le couplage spin-orbite lève la dégénérescence des bandes de valence en ces points.

(iii) Le couplage spin-orbite réduit la valeur du gap d'énergie comparativement à sa valeur obtenue sans tenir compte du couplage spin-orbite. La différence entre le gap d'énergie calculé via la TB-mBJ-SOC et la TB-mBJ-SR (GGA-PBEsol-SOC et GGA-PBEsol-SR) est égale à 0.251 eV (0.269 eV) pour  $\text{Li}_2\text{Te}$ , 0.224 eV (0.197 eV) pour  $\text{Na}_2\text{Te}$ , 0.202 eV (0.200 eV) pour  $\text{K}_2\text{Te}$  et 0.19 eV (0.199 eV) pour  $\text{Rb}_2\text{Te}$ . Pour faciliter la comparaison entre les valeurs des gaps fondamentaux obtenues via différentes fonctionnelles avec et sans le couplage spin-orbite, nous les avons représentées sur la Figure VII.4.

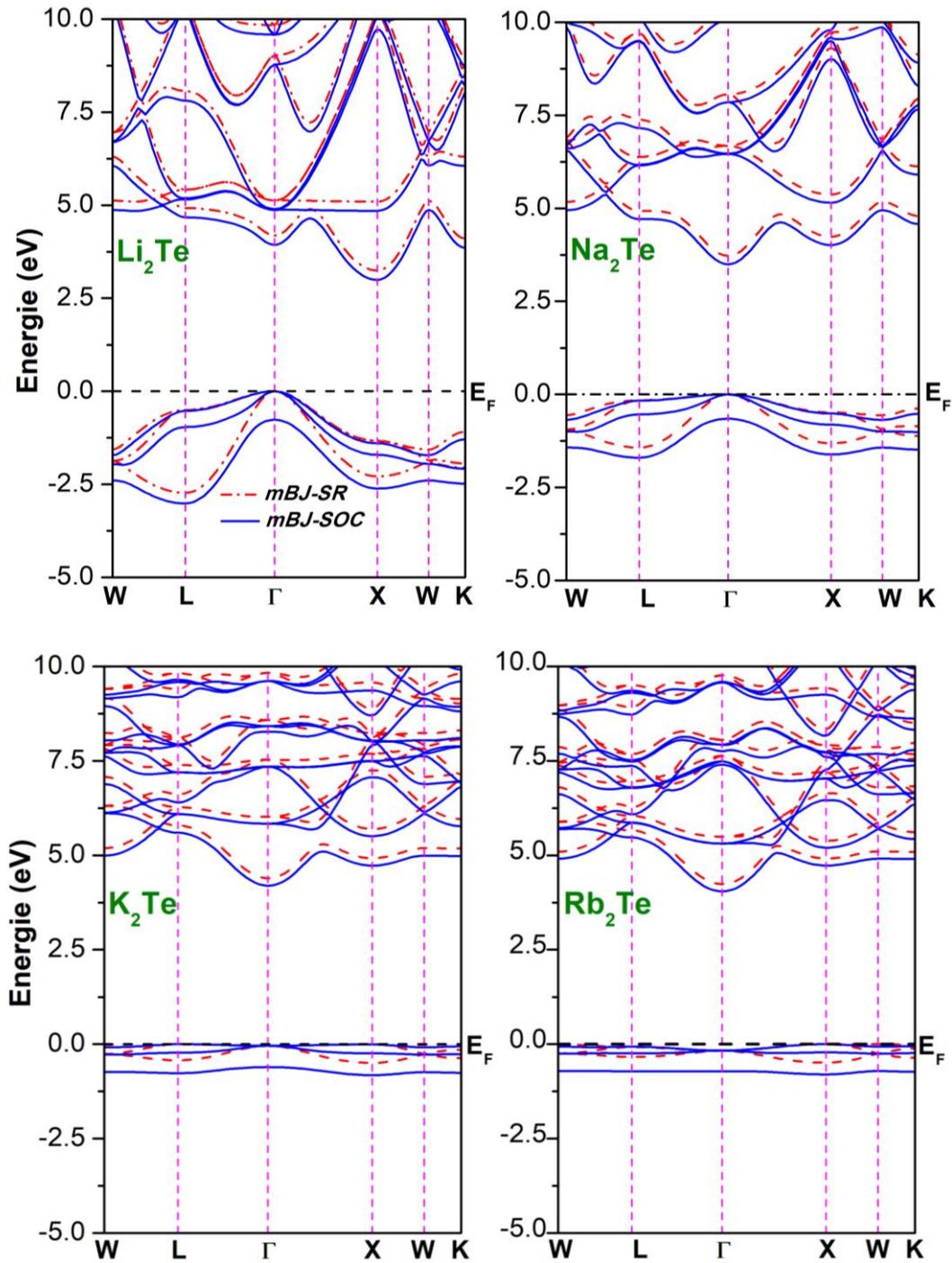
Les valeurs calculées des gaps d'énergie  $\Gamma-\Gamma$ ,  $\Gamma-X$ ,  $\Gamma-L$ ,  $X-\Gamma$  et  $L-\Gamma$  sont données au Tableau VII.1 et comparées aux valeurs théoriques disponibles dans la littérature scientifique [8-9, 10, 11]. D'après le Tableau VII.1, les valeurs des gaps calculées via la GGA-PBEsol sont inférieures à celles calculées via la TB-mBJ par environ 27-55%. Sachant que la GGA est connue par sa sous-estimation des gaps d'énergie par rapport aux valeurs mesurées par environ 30-50% [4, 5, 6], nous pouvons donc dire que la TB-mBJ a nettement amélioré les valeurs calculées des gaps d'énergie. Nous ne disposons pas de données expérimentales pour pouvoir estimer la précision des résultats obtenus via la TB-mBJ. D'après le Tableau VII.1, nous pouvons noter que nos valeurs des gaps d'énergie obtenues en adoptant la fonctionnelle GGA sont en bon accord avec les résultats théoriques antérieurs obtenus en utilisant la même fonctionnelle [8-9, 10, 11]. D'autre part, nous notons la variation non monotone de la valeur du gap en passant de  $\text{Li}_2\text{Te}$  à  $\text{Rb}_2\text{Te}$ . En utilisant l'approximation du potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran et Blaha (TB-mBJ), la valeur du gap d'énergie fondamentale

augmente en allant de  $\text{Li}_2\text{Te}$  à  $\text{Na}_2\text{Te}$  à  $\text{K}_2\text{Te}$  ( $E_{g_{\text{Li}_2\text{Te}}} < E_{g_{\text{Na}_2\text{Te}}} < E_{g_{\text{K}_2\text{Te}}}$ ) puis elle diminue en allant de  $\text{K}_2\text{Te}$  à  $\text{Rb}_2\text{Te}$  ( $E_{g_{\text{Rb}_2\text{Te}}} < E_{g_{\text{K}_2\text{Te}}}$ ).

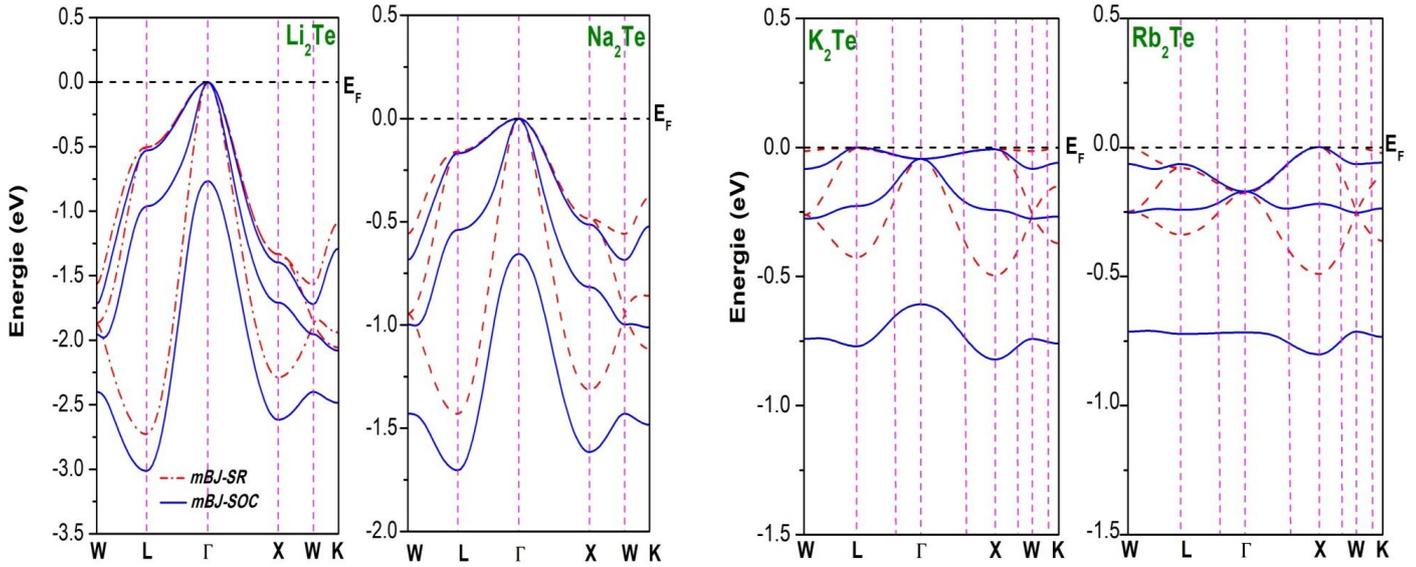
Pour valider notre travail nous citons l'étude qui a été réalisée par Roshan Ali et ses collègues [12] qui ont étudié la structure électronique des sulfures de métaux alcalins en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec le potentiel complet (FP-LAPW: *Full potential Linearized Augmented Plane Wave*). Ils ont montré que  $\text{Na}_2\text{Se}$  a un gap direct  $\Gamma-\Gamma$ ,  $\text{Li}_2\text{Se}$  a un gap indirect  $\Gamma-X$ ,  $\text{K}_2\text{Se}$  et  $\text{Rb}_2\text{Se}$  ont des gaps indirects  $X-\Gamma$  respectivement. En utilisant la fonctionnelle TB-mBJ, ils ont trouvé que les valeurs du gap d'énergie fondamentale augmentent en allant de  $\text{Li}_2\text{Se}$  à  $\text{Na}_2\text{Se}$  à  $\text{K}_2\text{Se}$  ( $E_{g_{\text{Li}_2\text{Se}}} < E_{g_{\text{Na}_2\text{Se}}} < E_{g_{\text{K}_2\text{Se}}}$ ) puis elle diminue en allant de  $\text{K}_2\text{Se}$  à  $\text{Rb}_2\text{Se}$  ( $E_{g_{\text{Rb}_2\text{Se}}} < E_{g_{\text{K}_2\text{Se}}}$ ). D'autre part lorsqu'ils ont utilisé l'approximation WC-GGA, ils ont trouvé que les valeurs de gap d'énergie fondamentale subissent les changements suivants: ( $E_{g_{\text{Li}_2\text{Se}}} > E_{g_{\text{Na}_2\text{Se}}} < E_{g_{\text{K}_2\text{Se}}} > E_{g_{\text{Rb}_2\text{Se}}}$ ), et c'est ainsi que l'avons trouvé en utilisant l'approximation GGA-PBESol.



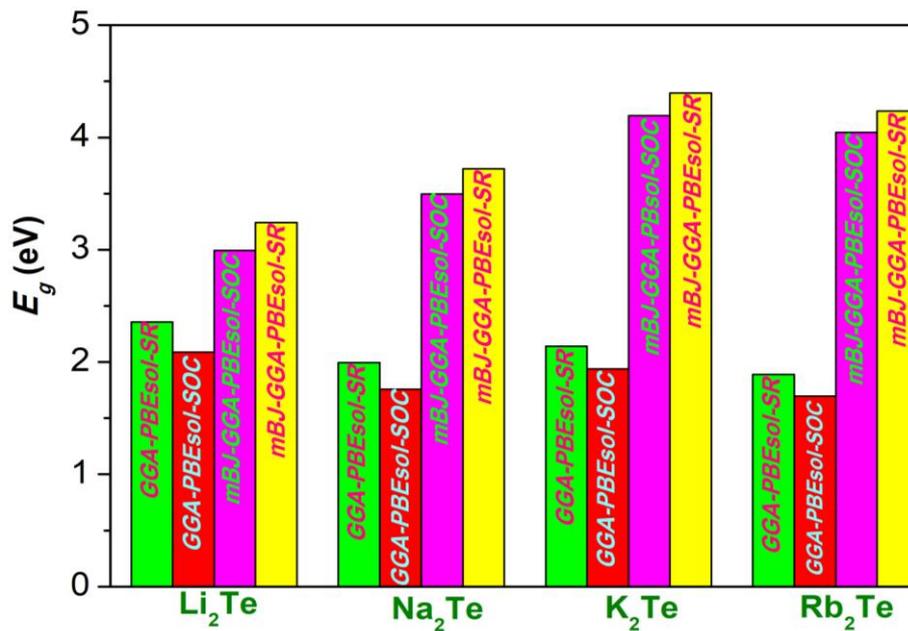
**Figure VII.1:** La première zone de Brillouin d'un réseau cristallin cubique à faces centrées.



**Figure VII.2:** Structures des bandes d'énergie des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ , calculées en adoptant la fonctionnelle TB-mBJ en tenant compte du couplage spin-orbite (ligne continue) et sans tenir compte du couplage spin-orbite (ligne discontinue). Le niveau zéro correspond au niveau de Fermi.



**Figure VII.3:** Représentation schématique montre l'effet de couplage spin orbite sur les structures des bandes d'énergie des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ , calculées en adoptant la fonctionnelle TB-mBJ en tenant compte du couplage spin-orbite (ligne continue) et sans tenir compte du couplage spin-orbite (ligne discontinue).



**Figure VII.4:** Valeurs calculées des bandes d'énergie interdites fondamentales ( $E_g$ , en eV) des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  en utilisant les fonctionnelles TB-mBJ et GGA PBEsol avec et sans couplage spin-orbite

**Tableau VII.1:** Valeurs de quelques gaps d'énergie ( $E_g$ , en eV) des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  obtenues en utilisant les fonctionnelles: TB-mBJ-SOC, TB-mBJ-SR, GGA-PBEsol-SOC et GGA-PBEsol-SR, comparées aux données disponibles dans la littérature scientifique. Le gap fondamental est écrit en gras.

Nature du gap	$E_g$ (eV)			
	$\text{Li}_2\text{Te}$	$\text{Na}_2\text{Te}$	$\text{K}_2\text{Te}$	$\text{Rb}_2\text{Te}$
$\Gamma$ - $\Gamma$	4.185 <sup>1</sup> , 3.93 <sup>2</sup> , 2.841 <sup>3</sup> , 3.109 <sup>4</sup> , 3.07 <sup>a</sup> , 4.41 <sup>b</sup> , 3.289 <sup>c</sup>	<b>3.721<sup>4</sup>, 3.497<sup>2</sup>,</b> <b>1.758<sup>3</sup>, 1.996<sup>4</sup>,</b> 2.01 <sup>a</sup> , 2.96 <sup>b</sup> , 2.176 <sup>c</sup>	4.436 <sup>1</sup> , 4.238 <sup>2</sup> , 2.200 <sup>3</sup> , 2.002 <sup>4</sup> , 1.42 <sup>a</sup> , 2.88 <sup>b</sup> , 2.163 <sup>c</sup> , 2.166 <sup>d</sup>	4.412 <sup>1</sup> , 4.213 <sup>2</sup> , 1.921 <sup>3</sup> , 2.113 <sup>4</sup> , 2.17 <sup>a</sup> , 2.73 <sup>b</sup>
$\Gamma$ - $X$	<b>3.243<sup>1</sup>, 2.992<sup>2</sup>,</b> <b>2.089<sup>3</sup>, 2.358<sup>4</sup></b>	4.236 <sup>1</sup> , 4.014 <sup>2</sup> , 2.708 <sup>3</sup> , 2.942 <sup>4</sup>	4.968 <sup>1</sup> , 4.570 <sup>2</sup> , 2.934 <sup>3</sup> , 3.13 <sup>4</sup>	5.093 <sup>1</sup> , 4.745 <sup>2</sup> , 2.997 <sup>3</sup> , 3.189 <sup>4</sup>
$\Gamma$ - $L$	4.925 <sup>1</sup> , 4.675 <sup>2</sup> , 3.865 <sup>3</sup> , 4.133 <sup>4</sup>	4.236 <sup>1</sup> , 4.712 <sup>2</sup> , 3.216 <sup>3</sup> , 3.453 <sup>4</sup>	5.836 <sup>1</sup> , 5.643 <sup>2</sup> , 3.842 <sup>3</sup> , 4.040 <sup>4</sup>	5.827 <sup>1</sup> , 5.635 <sup>2</sup> , 3.852 <sup>3</sup> , 4.043 <sup>4</sup>
$X$ - $\Gamma$	5.518 <sup>1</sup> , 5.331 <sup>2</sup> , 4.433 <sup>3</sup> , 4.620 <sup>4</sup> , 2.39 <sup>a</sup> , 3.49 <sup>b</sup> , 2.258 <sup>c</sup>	4.205 <sup>1</sup> , 4.010 <sup>2</sup> , 2.604 <sup>3</sup> , 2.363 <sup>4</sup> , 2.91 <sup>a</sup> , 3.49 <sup>b</sup> , 2.782 <sup>c</sup>	4.398 <sup>1</sup> , 4.201 <sup>2</sup> , 2.160 <sup>3</sup> , 1.963 <sup>4</sup> , 1.98 <sup>a</sup> , 2.81 <sup>b</sup> ,	<b>4.235<sup>1</sup>, 4.045<sup>2</sup>,</b> <b>1.698<sup>3</sup>, 1.889<sup>4</sup>,</b> 1.95 <sup>a</sup> , 2.51 <sup>b</sup>
$L$ - $\Gamma$	4.689 <sup>1</sup> , 4.463 <sup>2</sup> , 3.450 <sup>3</sup> , 3.684 <sup>4</sup>	3.881 <sup>1</sup> , 3.669 <sup>2</sup> , 1.968 <sup>3</sup> , 2.193 <sup>4</sup> , 3.669 <sup>b</sup>	<b>4.395<sup>1</sup>, 4.193<sup>2</sup>,</b> <b>1.940<sup>3</sup>, 2.140<sup>4</sup>,</b> 2.136 <sup>d</sup> , 2.160 <sup>d</sup>	5.669 <sup>1</sup> , 4.107 <sup>2</sup> , 1.920 <sup>3</sup> , 1.974 <sup>4</sup>

Nos résultats: <sup>1</sup> TB- mBJ-SR; <sup>2</sup> TB-mBJ -SOC; <sup>3</sup> GGA-PBEsol -SOC; <sup>4</sup> GGA-PBEsol -SR

<sup>a</sup> Ref. [6-7]: (FP- LAPW , WC-GGA)

<sup>b</sup> Ref. [6-7]: (FP- LAPW, EV-GGA)

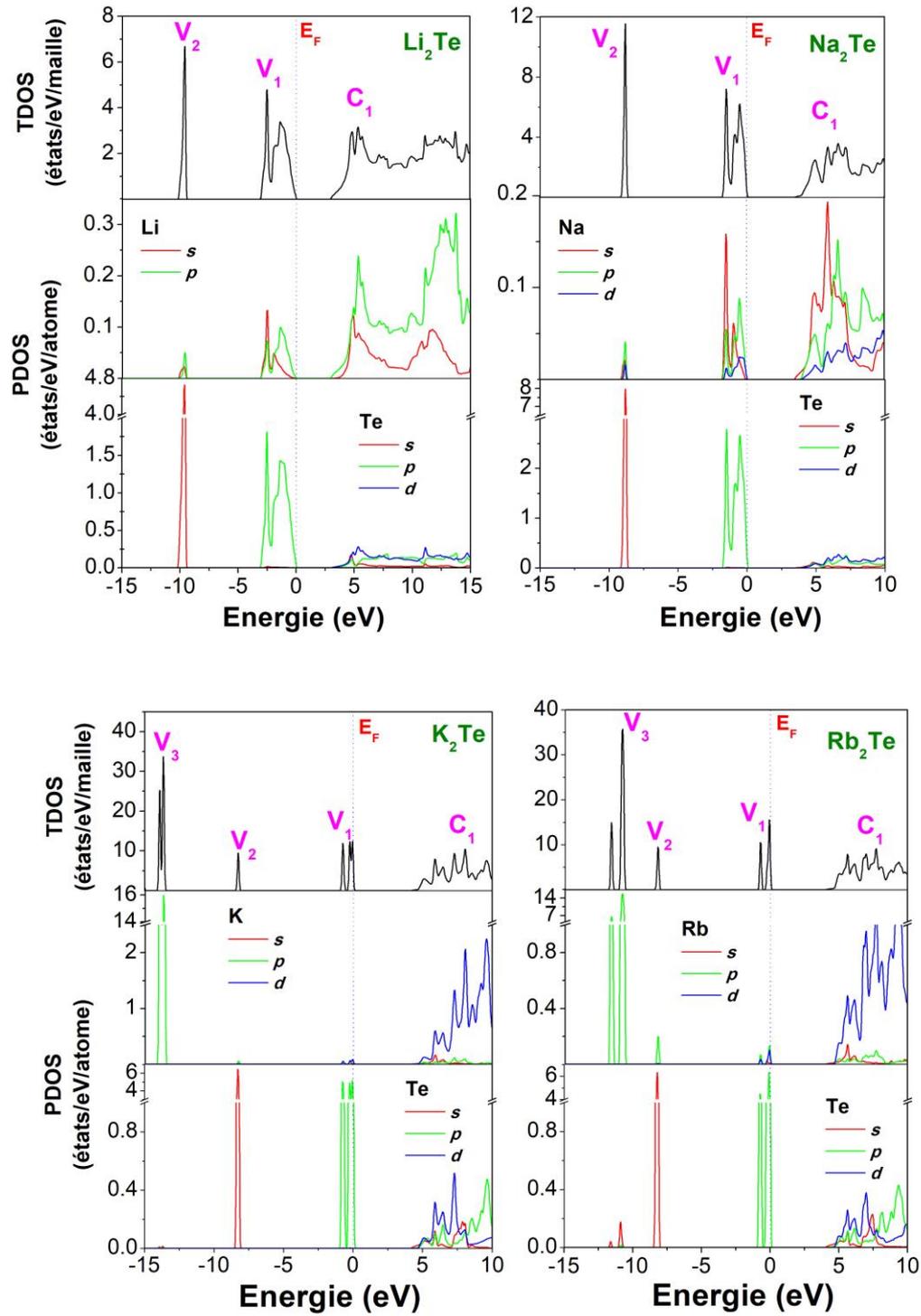
<sup>c</sup> Ref. [8]: (TB-LMTO, LDA)

<sup>d</sup> Ref. [10]: (PP-PW, LDA)

### VII.2.2 Densités d'états électroniques

La densité d'états d'un solide définit le nombre d'états par unité d'énergie, autrement dit la distribution des nombres d'états électroniques du système considéré en fonction de l'énergie. Il est intéressant de déterminer les spectres des densités d'états totales et partielles pour comprendre la structure de bande, connaître la nature des états électroniques formant les bandes d'énergie et la nature des liaisons chimiques. A partir des courbes des densités d'états partielles (PDOS), on peut déterminer le caractère prédominant des orbitales de chaque région énergétique.

Afin de déterminer la distribution des états électroniques en fonction de l'énergie et d'identifier le caractère angulaire des états électroniques qui composent les bandes d'énergie des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ , les diagrammes des densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS) sont calculés en utilisant TB-mBJ en tenant compte du couplage spin-orbite et représentés sur la Figure VII.3. La Figure VII.5 montre que les bandes de valence de  $\text{Li}_2\text{Te}$  et  $\text{Na}_2\text{Te}$  sont regroupées en deux groupes appelés VB1 et VB2 et celles de  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  sont regroupées en trois groupes appelés VB1, VB2 et VB3. Le groupe de bandes de valence VB1, s'étalant sur un intervalle d'énergie allant de -3.161 eV au niveau de Fermi (0 eV) dans  $\text{Li}_2\text{Te}$ , de -1.847 eV au niveau de Fermi dans  $\text{Na}_2\text{Te}$ , de -0.968 eV au niveau de Fermi dans  $\text{K}_2\text{Te}$  et de -0.410 eV au niveau de Fermi dans  $\text{Rb}_2\text{Te}$ , est constitué principalement des états électroniques Te:  $5p$ . La structure VB2, centrée approximativement à -9.611 eV dans  $\text{Li}_2\text{Te}$ , -8.813 eV dans  $\text{Na}_2\text{Te}$ , -8.288 eV dans  $\text{K}_2\text{Te}$  et -0.737 eV dans  $\text{Rb}_2\text{Te}$ , est formée principalement des états électroniques Te:  $5s$ . La structure VB3, s'étalant de -14.112 eV à -13.459 eV dans  $\text{K}_2\text{Te}$  et de -8.519 eV à -8.03008 eV dans  $\text{Rb}_2\text{Te}$  est composée des états électroniques K:  $4p$  dans le composé  $\text{K}_2\text{Te}$  et Rb:  $4p$  dans le composé  $\text{Rb}_2\text{Te}$ . La bande de conduction BC est constituée d'un mélange de plusieurs états électroniques ; de Li:  $sp$  et Te:  $spd$  dans  $\text{Li}_2\text{Te}$ , de Na:  $spd$  et Te:  $spd$  dans  $\text{Na}_2\text{Te}$ , de K:  $d$  et Te:  $spd$  dans  $\text{K}_2\text{Te}$  et de Rb:  $d$  et Te:  $spd$  dans  $\text{Rb}_2\text{Te}$ . Les formes des diagrammes de nos TDOS et PDOS ressemblent à celles des études précédentes rapportées dans la littérature scientifique [8].



**Figure VII.5:** Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) de  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  respectivement, ont été calculées en utilisant la fonctionnelle mBJ-GGA-PBEsol-SOC.

### VII.3 Propriétés optiques

#### VII.3.1 Fonction diélectrique

Au sens large du terme, les propriétés optiques d'un solide sont les propriétés dues à l'interaction d'un solide avec une onde électromagnétique de fréquence variable. La réponse linéaire d'un matériau à l'onde électromagnétique incidente est décrite par la fonction diélectrique. La fonction diélectrique joue un rôle très important dans l'étude des propriétés optiques ; le reste des fonctions optiques peuvent être calculées à partir de la fonction diélectrique complexe:  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ . La partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique (appelée aussi la partie absorbante) caractérise l'absorption des radiations électromagnétiques par le milieu. Elle peut être calculée à partir des bandes d'énergie en additionnant toutes les transitions directes possibles entre les états occupés des bandes de valence et les états inoccupés des bandes de conduction en tenant compte des probabilités de transitions interbandes et en respectant les règles de sélection [13]:

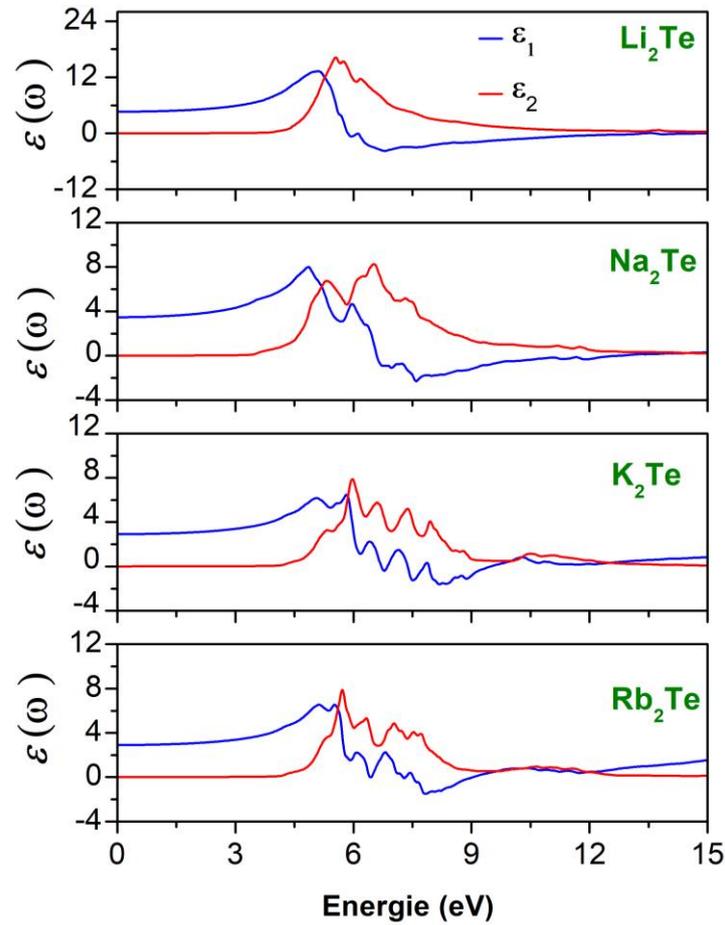
$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3k \sum_{nn'} |\langle kn | P | kn' \rangle|^2 f(kn) [1 - f(kn')] \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega) \quad (\text{VII.1})$$

Où  $\hbar\omega$  est l'énergie du phonon incident,  $\langle kn | P | kn' \rangle$  est l'élément de la matrice du moment dipolaire  $P$ ,  $|kn\rangle$  est la fonction propre de valeur propre  $E_{nk}$ ,  $f(kn)$  est la fonction de distribution de Fermi. Le produit  $|\langle kn | P | kn' \rangle|^2 f(kn)(1 - f(kn'))$  est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre l'état  $|kn\rangle$  (état initiale) de la bande de valence et l'état  $|kn'\rangle$  (état final) de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours de la transition est représentée par la fonction de Dirac:  $\delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega)$ . Il est à noter qu'il existe deux genres de contributions à  $\varepsilon_2(\omega)$ : (i) les transitions interbande (transitions "bande à bande") directes et indirectes et (ii) les transitions intra-bande (transitions électroniques au sein de la même bande) qui ne sont importantes que dans le cas des métaux. La partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique (appelée la partie dispersive) caractérise la dispersion des radiations électromagnétiques par le matériau. Cette partie peut être calculée à partir de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  via la relation de Kramers-Kronig [13]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{VII.2})$$

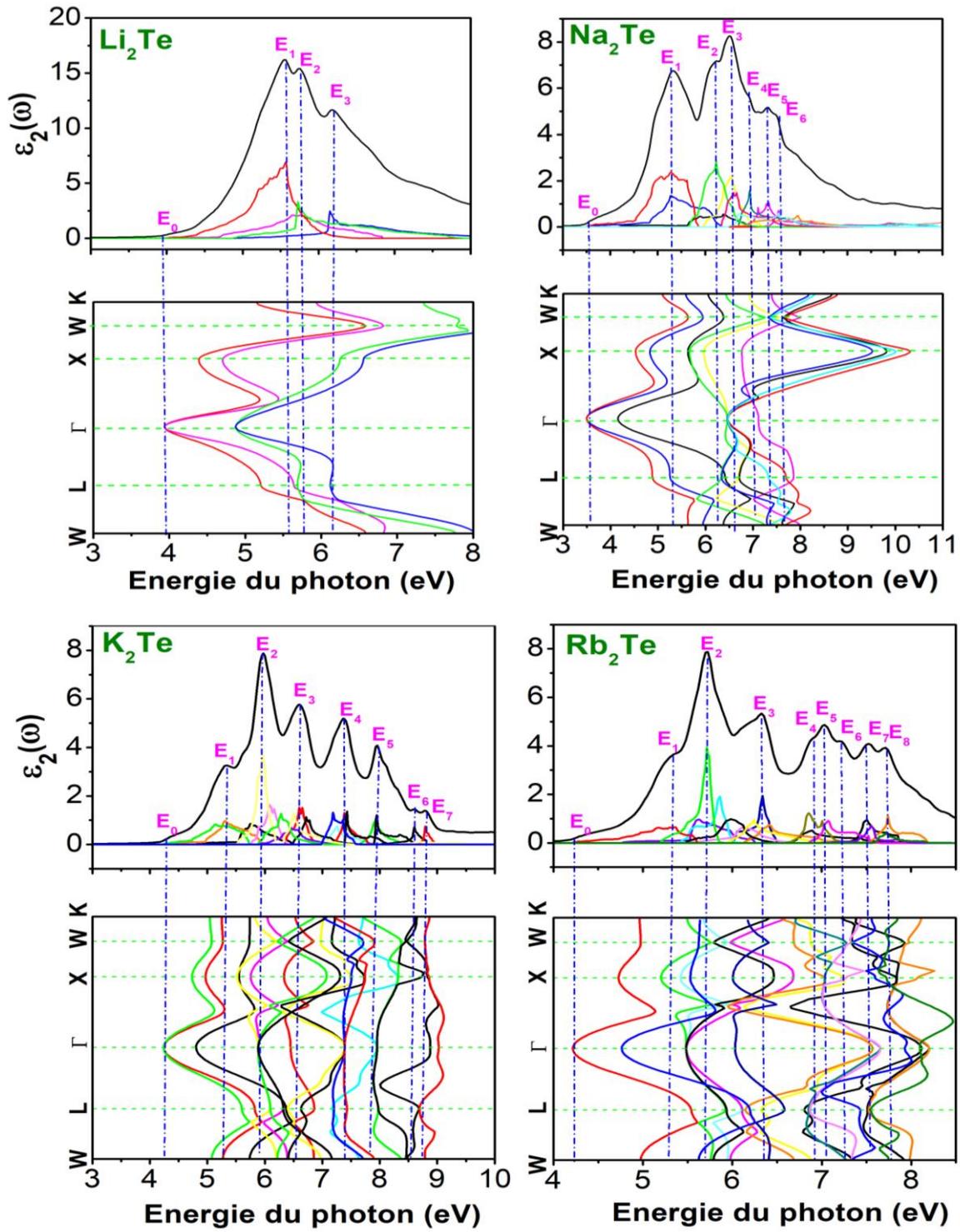
D'autres fonctions optiques macroscopiques importantes, telles que l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , le coefficient d'extinction  $k(\omega)$ , la réflectivité optique  $R(\omega)$ , le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  et la fonction de la perte d'énergie électronique  $L(\omega)$ , peuvent être calculées à partir de la fonction diélectrique complexe  $\varepsilon(\omega)$  en utilisant des relations correspondantes bien connues.

La Figure VII.6 illustre les spectres des parties réelles ( $\varepsilon_1(\omega)$ ) et des parties imaginaires ( $\varepsilon_2(\omega)$ ) des fonctions diélectriques des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  en fonction de l'énergie des photons incidents.



**Figure VII.6:** Parties réelles ( $\varepsilon_1(\omega)$ ) et parties imaginaires ( $\varepsilon_2(\omega)$ ) des fonctions diélectriques des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  calculées en utilisant la fonctionnelle mBJ-GGA-PBEsol-SOC.

Le spectres de  $\varepsilon_2(\omega)$  de chaque composé montre un certain nombre de pics ( $E_i$ ). Les propriétés optiques des solides sont liées à leurs structures de bandes, par conséquent, il est d'un grand intérêt fondamental d'identifier l'origine des transitions électroniques interbandes qui sont responsables des structures des spectres optiques. Afin de déterminer les bandes d'énergies impliquées dans les structures des spectres optiques, nous décomposons le spectre  $\varepsilon_2(\omega)$  aux contributions individuelles des transitions directes autorisée entre les paires formés de la bande de valence occupée  $V_i$  et la bande de conduction inoccupée  $C_j$  ( $V_i \rightarrow C_j$ ). Afin de déterminer les états électroniques impliqués de ce paire de bandes, nous traçons l'énergie de la transition interbande correspondante  $E(k) = E_{C_j}(k) - E_{V_i}(k)$  le long des lignes de haute symétrie de ZB. Les principales transitions électroniques interbandes qui contribuent efficacement aux structures optiques de  $\varepsilon_2(\omega)$  de chaque composé étudié et leurs énergies correspondantes le long des directions de haute symétrie de ZB sont représentées sur la Figure VII.7. Le pic  $E_0$  dans la Figure VII.7 indique le seuil d'absorption optique directe (le seuil de la transition optique directe entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction). Le point  $E_0$  est suivi par un certain nombre de structures et de pics  $E_i$  ( $i=1, 2, 3, \dots$ ) L'énergie du sommet de chaque pic principal  $E_i$  du spectre de  $\varepsilon_2(\omega)$  et les transitions électroniques interbandes correspondantes responsables de ces structures et leurs positions dans ZB sont données dans les Tableaux VII.2, VII.3, VII.4 et VII.5. Notons que pour les bandes de valence, le comptage commence à partir de la bande la plus haute tandis que pour les bandes de conduction il commence à partir de la bande la plus basse.



**Figure VII.7:** Décomposition de la partie imaginaire ( $\varepsilon_2(\omega)$ ) de la fonction diélectrique en des contributions des transitions de bande à bande (panneau supérieur) et la structure de bande d'énergie de transition (panneau inférieur) pour les composés  $\text{M}_2\text{Te}$  (M: Li, Na, K et Rb).

**Tableau VII.2:** Positions (en eV) des pics du spectre de  $\varepsilon_2(\omega)$ , les paires de bandes de contributions dominantes impliqués dans chaque structure et les états électroniques impliqués dans ces transitions directes interbandes pour le composé  $\text{Li}_2\text{Te}$ .

Structures optiques		Transitions interbandes de contributions dominantes		
Structure	Position du pic	Transition	Etat électronique	Energie (eV)
$E_0$	3.96	$V_2 - C_1$	$\Gamma$	4.47
$E_1$	5.55	$V_2 - C_1$	$W - L, X - W - K$	5.56
$E_2$	5.74	$V_3 - C_1$	$L - \Gamma, X - W$	5.76
		$V_2 - C_3$	$L - \Gamma, \Gamma - X$	5.72
$E_3$	6.15	$V_3 - C_3$	$L - \Gamma, \Gamma - X$	6.16

**Tableau VII.3:** Positions (en eV) des pics du spectre de  $\varepsilon_2(\omega)$ , les paires de bandes de contributions dominantes impliqués dans chaque structure et les états électroniques impliqués dans ces transitions directes interbandes pour le composé Na<sub>2</sub>Te.

Structures optiques		Transitions interbandes de contributions dominantes		
Structure	Position du pic	Transition	Etat électronique	Energie (eV)
$E_0$	3.52	$V_4 - C_1, V_2 - C_1$	L- $\Gamma$ -X	3.75
$E_1$	5.32	$V_4 - C_1$	L, X-W	5.26
		$V_2 - C_1$	W-L, X-W	5.28
		$V_5 - C_1$	L- $\Gamma$ -X, X	5.61
$E_2$	6.22	$V_2 - C_3$	W-L, $\Gamma$ -X-W	6.24
$E_3$	6.50	$V_4 - C_3$	W-L, $\Gamma$ , X-W	6.55
		$V_2 - C_5$	W-L, $\Gamma$	6.58, 6.68
$E_4$	6.90	$V_4 - C_5$	W-L- $\Gamma$	6.93
$E_5$	7.32	$V_5 - C_3$	W-L, $\Gamma$ -X	7.33
$E_6$	7.51	$V_4 - C_3$	W-L, $\Gamma$ -X, W	7.54

**Tableau VII.4:** Positions (en eV) des pics du spectre de  $\varepsilon_2(\omega)$ , les paires de bandes de contributions dominantes impliqués dans chaque structure et les états électroniques impliqués dans ces transitions directes interbandes pour le composé  $K_2Te$ .

Structures optiques		Transitions interbandes de contributions dominantes		
Structure	Position du pic	Transition	Etat électronique	Energie (eV)
$E_0$	4.30	$V_4 - C_1$	L- $\Gamma$ -X	3.78
$E_1$	5.34	$V_4 - C_1$	W-L- $\Gamma$	5.29
		$V_2 - C_1$	L- $\Gamma$ -X, W	5.14
$E_2$	5.93	$V_5 - C_1$	L- $\Gamma$ -X, W, K	5.76
		$V_4 - C_3$	L-L, $\Gamma$ -X, W-W	6.08
		$V_2 - C_3$	W-L, $\Gamma$ -X-W-K	5.98
		$V_5 - C_3$	W-L- $\Gamma$ -X-K	6.60, 6.62
$E_3$	6.61	$V_3 - C_5$	W-L, W	6.45
		$V_3 - C_7$	W-L, $\Gamma$ -X	6.08, 6.17
		$V_5 - C_5$	W-L	6.28
		$V_5 - C_7$	W-L	6.51
		$V_3 - C_7$	W-L, $\Gamma$ -X	7.26
$E_4$	7.37	$V_4 - C_5$	$\Gamma$ - $\Gamma$ , L-L	6.92
		$V_4 - C_9$	$\Gamma$ , L	6.91
		$V_2 - C_9$	W-L, L, $\Gamma$ , X	6.92, 7.37
		$V_5 - C_9$	W-L- $\Gamma$ , W-K	7.92
$E_5$	7.95	$V_5 - C_{11}$	L- $\Gamma$	7.92
		$V_5 - C_{13}$	W, W-L- $\Gamma$	8.57
$E_6$	8.61	$V_5 - C_{14}$	L, X-W-K	8.80
$E_7$	8.79	$V_5 - C_{14}$	L, X-W-K	8.80

**Tableau VII.5:** Positions (en eV) des pics du spectre de  $\varepsilon_2(\omega)$ , les paires de bandes de contributions dominantes impliqués dans chaque structure et les états électroniques impliqués dans ces transitions directes interbandes pour le composé  $\text{Rb}_2\text{Te}$ .

Structures optiques		Transitions interbandes de contributions dominantes		
Structure	Position du pic	Transition	Etat électronique	Energie (eV)
$E_0$	4.24	$V_4 - C_3$	$L - \Gamma - X$	4.53
$E_1$	5.37			
		$V_4 - C_3$	$W - L - \Gamma$	5.59
$E_2$	5.71			
		$V_5 - C_1$	$W, L - \Gamma - X$	5.62
		$V_4 - C_3$	$W - L, \Gamma - X - W - K$	5.87
		$V_2 - C_3$	$W - L - \Gamma - X - W$	5.71
$E_3$	6.35			
		$V_5 - C_3$	$\Gamma - X$	6.35
		$V_4 - C_7$	$W - L - \Gamma - X$	6.40
		$V_2 - C_7$	$\Gamma - X$	6.23
$E_4$	6.88			
		$V_2 - C_9$	$W - L, \Gamma - X, K$	6.86
$E_5$	7.03			
		$V_5 - C_7$	$W - L, L - \Gamma$	6.94
		$V_2 - C_9$	$W - L$	6.89
		$V_2 - C_{11}$	$\Gamma - X$	7.03
$E_6$	7.25			
		$V_2 - C_{11}$	$L - \Gamma, X - W$	7.24
		$V_4 - C_7$	$W - K$	7.26
$E_7$	7.51			
		$V_5 - C_9$	$L, W - K$	7.50
		$V_4 - C_{13}$	$W - L, K$	7.54
$E_8$	7.73			
		$V_5 - C_{11}$	$W - L - \Gamma - X$	7.74

La Figure VII.5 montre que  $\varepsilon_1(\omega)$  s'annule à l'énergie 5.78 eV pour  $\text{Li}_2\text{Te}$ , à 6.63 eV pour  $\text{Na}_2\text{Te}$ , à 7.40 eV pour  $\text{K}_2\text{Te}$  et à 7.43 eV pour  $\text{Rb}_2\text{Te}$ . Quand  $\varepsilon_1(\omega)$  est nulle, la dispersion de la lumière devient nulle. A partir du spectre de  $\varepsilon_1(\omega)$ , on peut obtenir la valeur de la partie électronique de la constante diélectrique statique  $\varepsilon(0)$  qui est égale à la valeur de  $\varepsilon_1(\omega \rightarrow 0)$ . La constante diélectrique statique  $\varepsilon(0)$  est un paramètre d'une importance fondamentale pour certaine application des matériaux dans dispositifs optiques. Les valeurs obtenues des constantes diélectriques statiques  $\varepsilon_1(0)$  des composés étudiés sont données dans le Tableau VII.6 et comparées aux résultats antérieurs. Nos résultats pour  $\varepsilon_1(0)$  sont en accord avec ceux rapportés par Alay-E-Abbas et ses collègues [8]. Nous constatons que la valeur de  $\varepsilon_1(0)$  diminue avec l'augmentation du gap d'énergie  $E_g$ . Ce résultat est en accord avec le modèle de Penn [14, 5] donné par l'expression suivante:

$$\varepsilon_1(0) = 1 + \left( \frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2 \quad (\text{VII.3})$$

Où  $\hbar\omega_p$  est l'énergie du plasma,  $\omega_p$  est la fréquence du plasma et  $E_g$  est le gap d'énergie.

**Tableau VII.6:** Constantes diélectriques statiques ( $\varepsilon_1(0)$ ) et indices de réfraction statiques ( $n(0)$ ) des composés  $\text{M}_2\text{Te}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ).

	$\text{Li}_2\text{Te}$	$\text{Na}_2\text{Te}$	$\text{K}_2\text{Te}$	$\text{Rb}_2\text{Te}$
$\varepsilon_1(0)$	4.632 <sup>a</sup>	3.470 <sup>a</sup>	2.909 <sup>a</sup>	2.910 <sup>a</sup>
$n(0)$	2.152 <sup>a</sup>	1.863 <sup>a</sup>	1.705 <sup>a</sup>	1.705 <sup>a</sup>

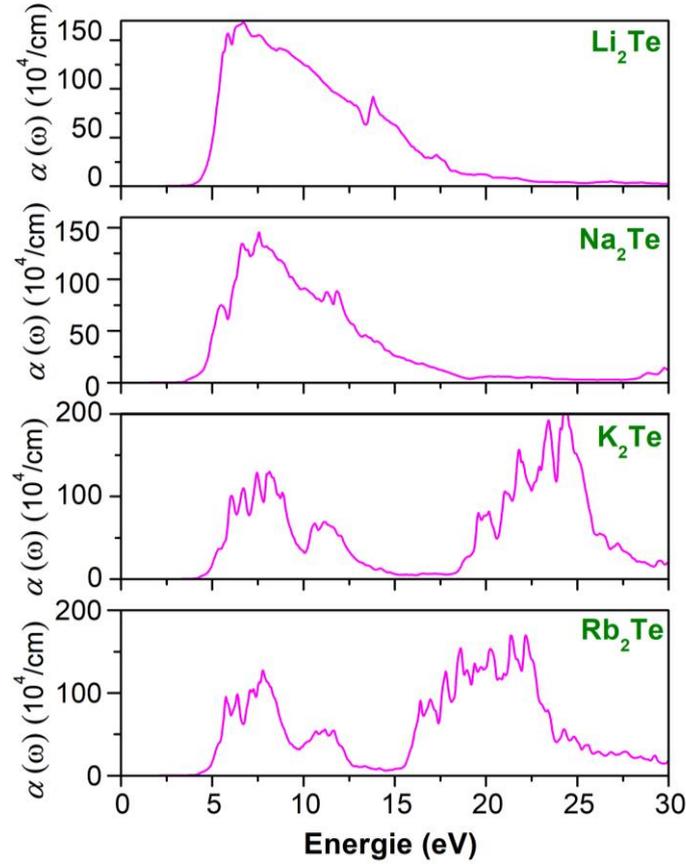
<sup>a</sup> Nos résultats

### VII.3.2 Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption optique  $\alpha(\omega)$  est l'un des critères essentielles pour l'évaluation d'une éventuelle application d'un matériau dans un dispositif photo-électronique. Le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  caractérise la fraction d'énergie perdue par le rayonnement incident par unité de longueur lorsqu'elle traverse un milieu. Le coefficient d'absorption optique  $\alpha(\omega)$  peut être calculé à partir de la fonction diélectrique via l'expression suivante [5, 13]:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[ \left\{ \varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2 \right\}^{1/2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} = 2k\omega/c = 4\pi k/c \quad (\text{VII.4})$$

La Figure VII.8 montre les spectres des coefficients d'absorption  $\alpha(\omega)$  des composés des composées  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ . On note que ces matériaux ont un coefficient d'absorption très élevé ( $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) dans un large intervalles d'énergie allant de 5.4 eV à 18.40 eV dans  $\text{Li}_2\text{Te}$ , de 3.91 eV à 18.88 eV dans  $\text{Na}_2\text{Te}$ , de 4.36 eV à 28.81 eV dans  $\text{K}_2\text{Te}$  et de 4.81 eV à 27.38 eV dans  $\text{Rb}_2\text{Te}$ . Les quatre composés présentent une absorption notable dans la gamme des ultraviolets, suggèrent que ces matériaux peuvent trouver des applications dans différents dispositifs optoélectroniques.



**Figure VII.8:** Coefficients d'absorption optiques  $\alpha(\omega)$  des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  calculés en utilisant la fonctionnelle mBJ-GGA-PBEsol-SOC.

### VII.3.3 Indice de réfraction et coefficient d'extinction

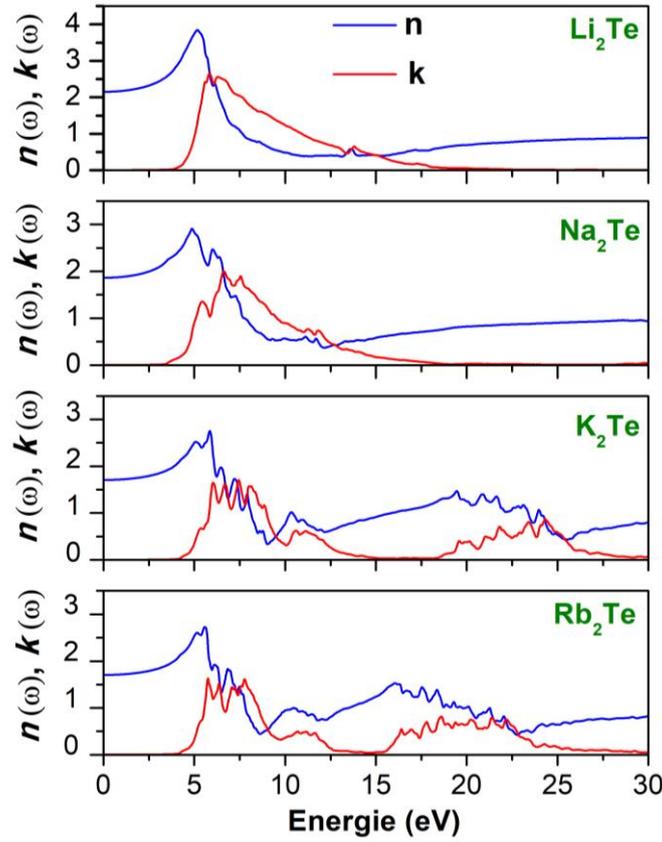
Une des constantes optiques la plus importante est l'indice de réfraction complexe:  $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ . La partie réelle de l'indice de réfraction complexe ( $n(\omega)$ : indice de réfraction) caractérise la diffraction des ondes électromagnétiques en traversant le milieu et sa partie imaginaire ( $k(\omega)$ : coefficient d'extinction) caractérise la perte d'énergie du rayonnement électromagnétique en traversant le milieu. L'indice de réfraction  $n(\omega)$  et le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  peuvent être calculés à partir de  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$  en utilisant les expressions suivantes [5, 15]:

$$n(\omega) = \left[ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{VII.5})$$

$$k(\omega) = \left[ -\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{VII.6})$$

L'indice de réfraction statique d'un milieu peut être calculé de la constante diélectrique statique via l'expression suivante [5, 15]:  $n(0) = \sqrt{\varepsilon(0)}$  (VII.7)

La Figure VII.9 illustre les spectres des indices de réfraction  $n(\omega)$  et le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  des composés  $M_2\text{Te}$  ( $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ ) dans un large intervalle d'énergie allant de 0 eV à 30 eV. On constate que le spectre de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  suit de près le spectre de  $\varepsilon_1(\omega)$ , tandis que le spectre du coefficient d'extinction  $k(\omega)$  suit le profil du spectre de  $\varepsilon_2(\omega)$ . Le maximum de l'indice de réfraction  $n$  est égale à 3,91 à l'énergie 5.18 eV dans  $\text{Li}_2\text{Te}$ , 2.73 à 5.86 eV dans  $\text{Na}_2\text{Te}$ , 2.69 à 5.78 eV dans  $\text{K}_2\text{Te}$  et 2.75 à 5.56 dans  $\text{Rb}_2\text{Te}$ . L'indice de réfraction statique  $n(0)$  est une grandeur physique très importante pour les semiconducteurs. Les valeur de l'indice de réfraction statique  $n(0)$  des composés étudiés en utilisant la mBJ-GGA-SOC sont rapportées dans le Tableau.VII.2 et comparées aux résultats antérieurs disponibles dans la littérature scientifique [8]. Le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  atteint un maximum de 2.59 dans  $\text{Li}_2\text{Te}$ , de 1.98 dans  $\text{Na}_2\text{Te}$ , de 1.69 dans  $\text{K}_2\text{Te}$  et de 1.63 dans  $\text{Rb}_2\text{Te}$ . La capacité d'atténuation de ces matériaux des rayonnements ultraviolets diminuent selon la séquence suivante:  $\text{Li}_2\text{Te} \rightarrow \text{Na}_2\text{Te} \rightarrow \text{K}_2\text{Te} \rightarrow \text{Rb}_2\text{Te}$ .



**Figure VII.9:** Indice de réfraction  $n(\omega)$  de  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  respectivement, ont été calculées en utilisant la fonctionnelle mBJ-GGA-PBESol-SOC.

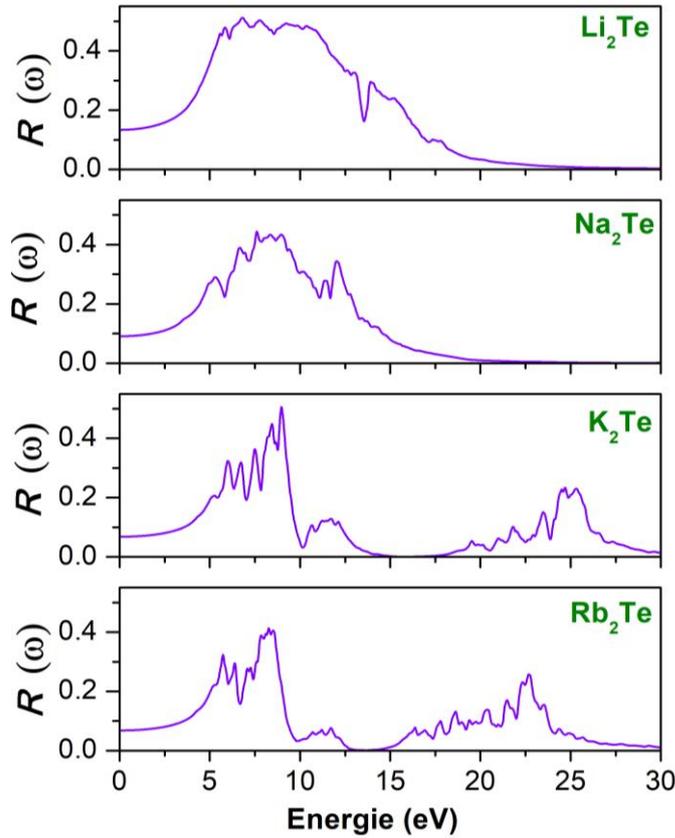
### VII.3.4 Réflectivité

La réflectivité est la proportion d'énergie électromagnétique réfléchi à la surface d'un matériau ayant une épaisseur telle que ce facteur de réflexion ne change pas en augmentant son épaisseur. La connaissance des deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet de calculer la réflectivité en incidence normale en utilisant l'expression suivante [5, 15]:

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + (k)^2}{(n + 1)^2 - (k)^2} \quad (\text{VII.8})$$

Les spectres de réflectivité des composés étudiés sont illustrés dans la Figure VII.10. Nous constatons que la proportion d'énergie électromagnétique réfléchi à la surface  $R(\omega)$  augmente à partir de sa valeur statique  $R(0)$  avec l'augmentation de l'énergie du photon pour

atteindre une valeur maximale d'environ 50% à 6.79 eV dans  $\text{Li}_2\text{Te}$ , 44% à 7.61 eV dans  $\text{Na}_2\text{Te}$ , 49% à 9.02 eV dans  $\text{K}_2\text{Te}$  et 40% à 8.21 eV dans  $\text{Rb}_2\text{Te}$ . Il est intéressant de noter que la réflectivité maximale se produit lorsque  $\varepsilon_1(\omega)$  devient négatif car dans ce cas le composé présente un comportement métallique dans cette gamme d'énergie.



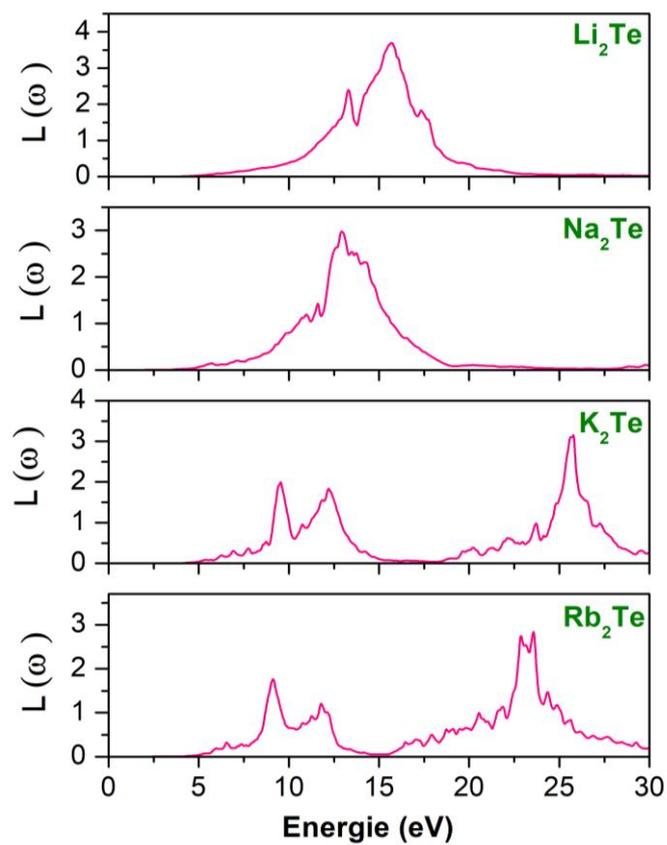
**Figure VII.10:** Spectres de réflectivité  $R(\omega)$  des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ , calculées en utilisant la fonctionnelle mBJ-GGA-PBEsol-SOC.

### VII.3.5 La fonction de perte d'énergie

La fonction de perte d'énergie  $L(\omega)$  est un facteur important décrivant la perte d'énergie d'un électron rapide traversant la matière. Elle peut être calculée à partir de la fonction diélectrique via l'expression suivante [16]:

$$L(\omega) = \left| \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \right| \quad (\text{VII.9})$$

Les pics qui apparaissent dans le spectre de  $L(\omega)$  représentent une propriété associée à la résonance du plasma (une oscillation collective des électrons de valence) et les fréquences correspondantes sont désignées comme les fréquences de plasma  $\omega_p$ . La Figure.VII.11 illustre les spectres des fonctions de perte d'énergie  $L(\omega)$  des composés considérés. Les pics importants du spectre  $L(\omega)$  sont situés à 15.38 pour  $\text{Li}_2\text{Te}$ , 12.42 pour  $\text{Na}_2\text{Te}$ , 25.21 pour  $\text{K}_2\text{Te}$  et 22.48 pour  $\text{Rb}_2\text{Te}$ . Les pics du spectre  $L(\omega)$  correspondent aux bords de la réduction brusque du spectre de réflexion.



**Figure VII.11:** Spectres des fonctions de perte d'énergie  $L(\omega)$  des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  calculés en utilisant la fonctionnelles mBJ-GGA-PBEsol-SOC.

## Références

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, *An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties*, Vienna University of Technology, Austria, Kvasnicka D and Luitz. J. WIEN2k. (2001).
- [2] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces*, Physical Review Letters, 10 (2008) 1-4.
- [3] T.P. Blaha, *Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential*, Physical Review Letters, 102 (2009) 1-4.
- [4] H. Zaari, These de doctorat, *Etude ab initio des propriétés optiques des matériaux: Cas de ZnTe, CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et MgB*, Université Mohammed VI Faculté des sciences rabat, (2015).
- [5] H. Jiang, *Band gaps from the Tran-Blaha modified Becke-Johnson approach: A systematic investigation*, JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, 138 (2013) 134115-1-134115-7.
- [6] D.P. Rai, M.P. Ghimire, R.K. Thapa, *A DFT study of BeX (X = S, Se, Te) semiconductor: modified Becke Johnson (mBJ) potential*, Физика и техника полупроводников, 2014, том 48, вып. 11.
- [7] J.D. Pack, H.J. Monkhorst, *Special points for Brillouin-zone integrations*, Physical Review B 16 (1977) 1748-1749.
- [8] S.M. Alay-E-Abbas, N. Sabir, Y. Saeed, A. Shaukat, *First-principles study of structural and electronic properties of alkali metal chalcogenides: M<sub>2</sub>Ch [M: Li, Na, K, Rb ; Ch: O, S, Se, Te]*, International Journal of Modern Physics B 25 (2011) 3911-3925.
- [9] S.M. Alay-E-Abbas, A. Shaukat, *FP-LAPW calculations of structural, electronic and optical properties of alkali metal tellurides: M<sub>2</sub>Te [M: Li, Na, K and Rb]*, Journal of Materials Science 46 (2011) 1027-1037.
- [10] R.D. Eithiraj, G. Jaiganesh, G. Kalpana, M. Rajagopalan, *First-principles study of electronic structures and ground-state properties of alkali-metal selenides and tellurides (M<sub>2</sub>A) [M: Li, Na, K; A: Se, Te]*, International Journal of Modern Physics B 23 (2009) 5027-5037.
- [11] K. Seifert-Lorentz, J. Hafner, *Crystalline intermetallic compounds in the K-Te system: The Zintl-Klemm principle revisited*, Physical Review B 66 (2002) 094105-1,094105-15.
- [12] H. Dixit, R. Saniz, S. Cottenier, D. Lamoen, B. Partoens, *Electronic structure of transparent oxides with the Tran-Blaha modified Becke-Johnson potential*, Journal of Physics: Condensed Matter, 24 (2012) 1-9.

- 
- [13] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, *Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented plane wave method*, Computer Physics Communications, 175 (2006) 1-14.
- [14] D.R. Penn, *Wavenumber-Dependent Dielectric Function of Semiconductors*, Physical Review, 128 (1962) 2093-2097.
- [15] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Department of Physics and Astronomy University of Sheffield, (2001) 1-262.
- [16] F. Zerarga, These de Doctorat en Sciences, *Etude ab-initio des propriétés structurales, élastiques, thermodynamiques, électroniques et optiques des spinelles  $ZnX_2O_4$  ( $X=Al, Ga$  et  $In$ )*, (2017).

---

# *Chapitre VIII*

*Propriétés thermodynamiques*

---

### VIII.1 Détails des calculs

Les propriétés thermodynamiques des systèmes  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  ont été étudiées via le modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le code GIBBS [1]. Le point de départ d'un calcul de propriétés thermodynamiques moyennant GIBBS est un ensemble de valeurs de l'énergie totale du système en fonction du volume de la maille unitaire ;  $E(V)$ , obtenues via un calcul *ab initio*. Dans le présent travail, les données initiales ont été obtenues via la méthode FP-LAPW. Nous avons étudié les effets de la température et de la pression sur le paramètre de maille, le module de compressibilité, le coefficient de dilatation thermique, la température de Débye et les chaleurs spécifiques  $C_V$  et  $C_p$  dans un intervalle de température allant de 0 à 500 K et un intervalle de pression variant entre 0 et 6 GPa.

### VIII.2 Modèle quasi harmonique de Debye

Dans le modèle harmonique, les vibrations d'un cristal sont traitées comme un gaz de  $3Nn$  oscillateurs ; des vibrations non interactives avec des fréquences indépendantes du volume, où  $n$  est le nombre d'atomes par maille primitive et  $N$  le nombre de mailles dans le solide macroscopique. L'absence totale d'anharmonicité dans ce modèle conduit à un comportement non-physique bien connu [2] : dilatation thermique nulle, conductivité thermique infinie et les chaleurs spécifiques à volume et à pression constants sont identiques mêmes aux hautes températures. Pour rendre compte des effets anharmoniques tout en conservant la simplicité du modèle harmonique, on a introduit l'approximation quasi harmonique en supposant que les mouvements de vibration dans le solide sont ceux de  $3Nn$  oscillateurs harmoniques indépendants dont les fréquences changent avec le volume de la maille élémentaire (adopter l'approximation harmonique à n'importe quelle géométrie cristalline donnée, même si elle ne correspond pas à la structure d'équilibre). Pour remédier à ce problème, il est nécessaire d'introduire une interdépendance entre  $T$  et  $V$  dans ce modèle. Parmi les modèles suggérés, le modèle quasi harmonique de Debye s'impose. Ce dernier garde la simplicité du comportement harmonique, tout en introduisant des effets anharmoniques à travers des effets externes, tel que la pression. Celle-ci agit comme une force généralisée sur le cristal, déplaçant ainsi la géométrie de l'équilibre.

Le modèle quasi-harmonique permet d'obtenir la fonction de Gibbs non équilibre  $G^*$  [1], qui est donnée sous la forme:

$$G^*(V, T, P) = E(V) + PV + A_{vib}(T; \theta(V)) \quad (\text{VIII.1})$$

Où  $E$  représente l'énergie totale du cristal calculée pour un volume  $V$  donné à la température  $T = 0 \text{ K}$  et  $A_{vib}$  représente l'énergie vibrationnelle libre d'Helmholtz donnée par le modèle de Debye comme suit [1]:

$$A_{vib}(T, \theta(V)) = nkT \left[ \frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln \left( 1 - e^{-\frac{\theta}{T}} - D \left( \frac{\theta}{T} \right) \right) \right] \quad (\text{VIII.2})$$

En effet, étant donné que la température influe seulement sur la fonction de Helmholtz à travers le terme vibrationnel, et ceci dépend à son tour des constantes de la force.

$D(\theta/T)$  représente le volume de Debye définie par [1]:

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx ; x = \frac{\omega \hbar}{k_B T} \quad (\text{VIII.3})$$

La température de Debye d'un solide est reliée à la vitesse moyenne du son puisque dans la théorie de Debye les vibrations d'un solide sont considérées comme des ondes élastiques. Pour un solide isotrope ayant un coefficient de Poisson  $\sigma$  [1], la température de Debye peut être définie comme suit [4]:

$$\theta_D = \hbar (6\pi^2 V^{\frac{1}{3}} n)^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{B_r^2 M}} \quad (\text{VIII.4})$$

Où  $V$  est le volume,  $M$  est la masse molaire,  $n$  est le nombre d'atome et  $B_s$  est le module de compressibilité adiabatique. La fonction  $f(\sigma)$  est une fonction scalaire dépendante du coefficient de Poisson  $\sigma$ . Pour un solide isotrope  $f(\sigma)$  est donnée par [4, 5]:

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[ 2 \left( \frac{2(1+\sigma)}{3(1-2\sigma)} \right)^{\frac{3}{2}} + \left( \frac{(1+\sigma)}{3(1-\sigma)} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right\}^{1/3} \quad (\text{VIII.5})$$

Le module de compressibilité adiabatique est égal au module de compressibilité iso-thermique  $B(V)$ , ce qui donne [4]:

$$B_s \approx B(V) = V \left( \frac{d^2 E}{dV^2} \right) \quad (\text{VIII.6})$$

La minimisation de la fonction de Gibbs  $G^*$  par rapport au volume à pression et température constantes permet d'obtenir l'équation d'état thermique EOS [6] (EOS: *Equation Of State*)  $V(P, T)$ . Cette équation d'état permet de déduire le module de compressibilité comme suit [5]:

$$B_T(P, T) = V \left( \frac{d^2 G^*(V, T, P)}{dV^2} \right)_{P, T} \quad (\text{VIII.7})$$

La capacité calorifique à volume constant  $C_V$  et le coefficient de la dilatation thermique  $\alpha$  sont définies respectivement comme suit [1]:

$$C_V = nk_B T \left[ 4D \left( \frac{\theta}{T} \right) - \frac{3 \frac{\theta}{T}}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1} \right] \quad (\text{VIII.8})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{VIII.9})$$

Où  $\gamma$  est le paramètre de Grüneisen. Pour un mode  $j$  de fréquence  $\omega$ , le paramètre de Grüneisen est donné par [7, 2]:

$$\gamma_j = - \frac{d \ln \omega_j}{d \ln V} \Big|_{V=V_0} = B \frac{d \ln \omega_j}{d \ln V} \Big|_P \quad (\text{VIII.a.10})$$

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta}{d \ln V} \quad (\text{VIII.b.10})$$

La capacité calorifique à pression constante  $C_P$  est différente de celle à volume constant  $C_V$ . la relation entre  $C_P$  et  $C_V$  est [8]:

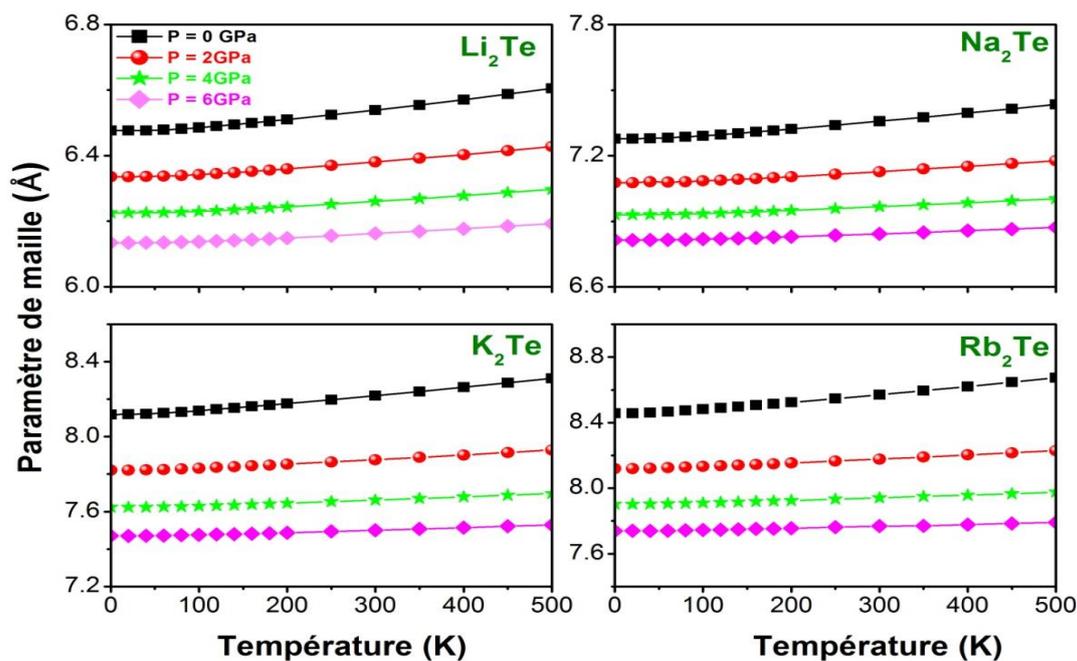
$$C_P - C_V = \alpha^2(T) B V T \quad (\text{VIII.11})$$

Où  $\alpha$  est le coefficient de la dilatation thermique,  $B$  est le module de compressibilité,  $V$  est le volume et  $T$  est la température.

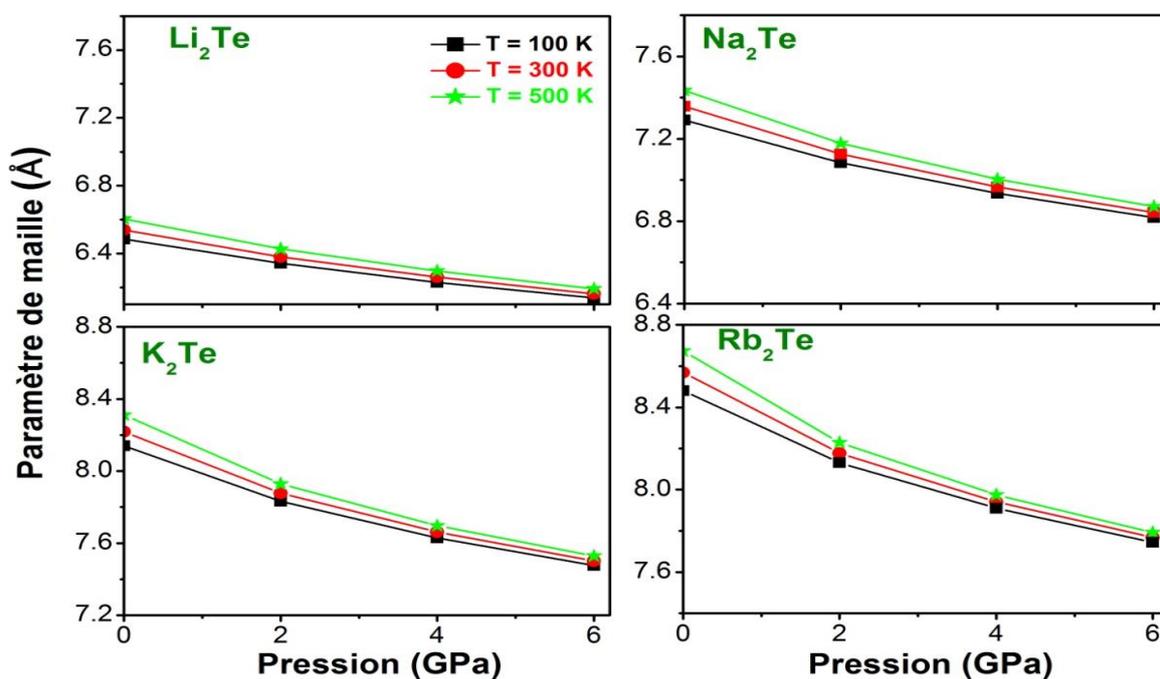
### VIII.3 Les effets de la température et de la pression sur le paramètre de maille

La compréhension des caractéristiques structurales est très importante pour interpréter les propriétés physiques à l'échelle microscopique et pour cela nous sommes intéressés dans

cette partie à déterminer les effets de la température et de la pression sur le paramètre de maille. Sur la Figure VIII.1, nous avons représenté la variation du paramètre de maille  $a$  en fonction de la température à des pressions fixes (0, 2, 4 et 6 GPa) pour les composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ . Ces Figures montrent que le paramètre de maille augmente avec la température. L'effet de la température sur le paramètre de maille des  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  est quasi-linéaire. Les courbes  $a(T)$  commencent avec une pente nulle, puis augmente fortement entre 150 et 250 K, et au-dessus de 250 K, la variation de la température passe à un régime linéaire. La Figure VIII.2, présente la variation du paramètre de maille en fonction de la pression à des températures fixes (100, 200 et 500 K) pour les composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ . Ces Figures montrent qu'à une température donnée, quand la pression augmente le paramètre du réseau diminue. A température ambiante et à pression nulle, les valeurs obtenues pour les paramètres de maille sont égales à 6.539 Å, 7.357 Å, 8.218 Å et 8.569 pour  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  respectivement. Les résultats obtenus sont en accord raisonnable avec les données théoriques disponibles pour les composés  $\text{Li}_2\text{Te}$  [9],  $\text{Na}_2\text{Te}$  [10] et  $\text{K}_2\text{Te}$  [11].



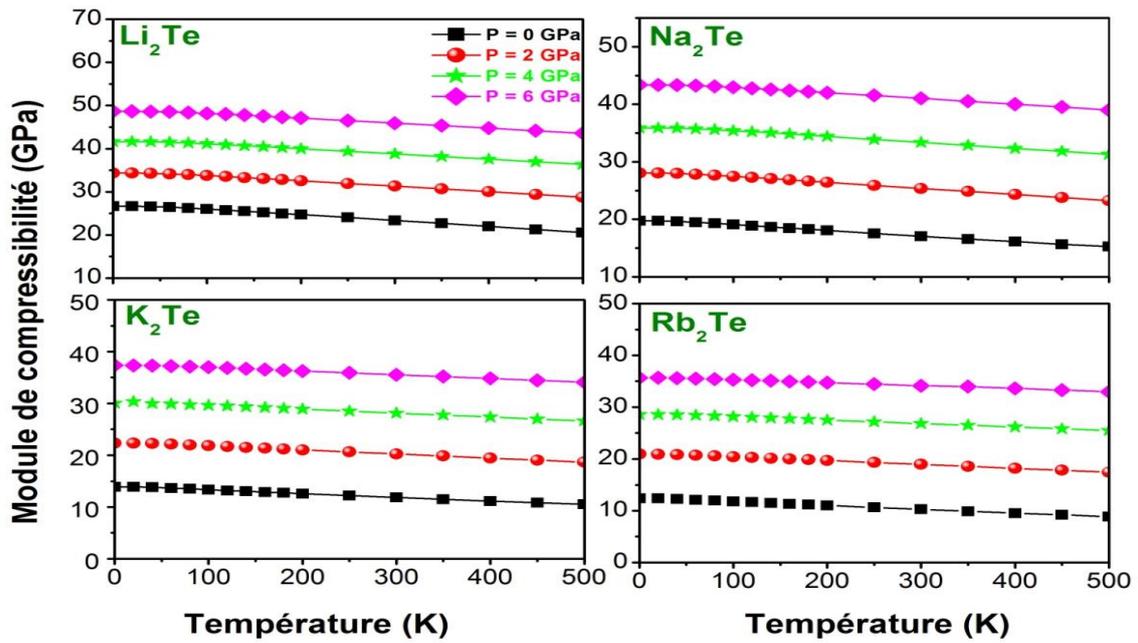
**Figure VIII.1:** Variation du paramètre de maille des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  en fonction de la température à des pressions fixes.



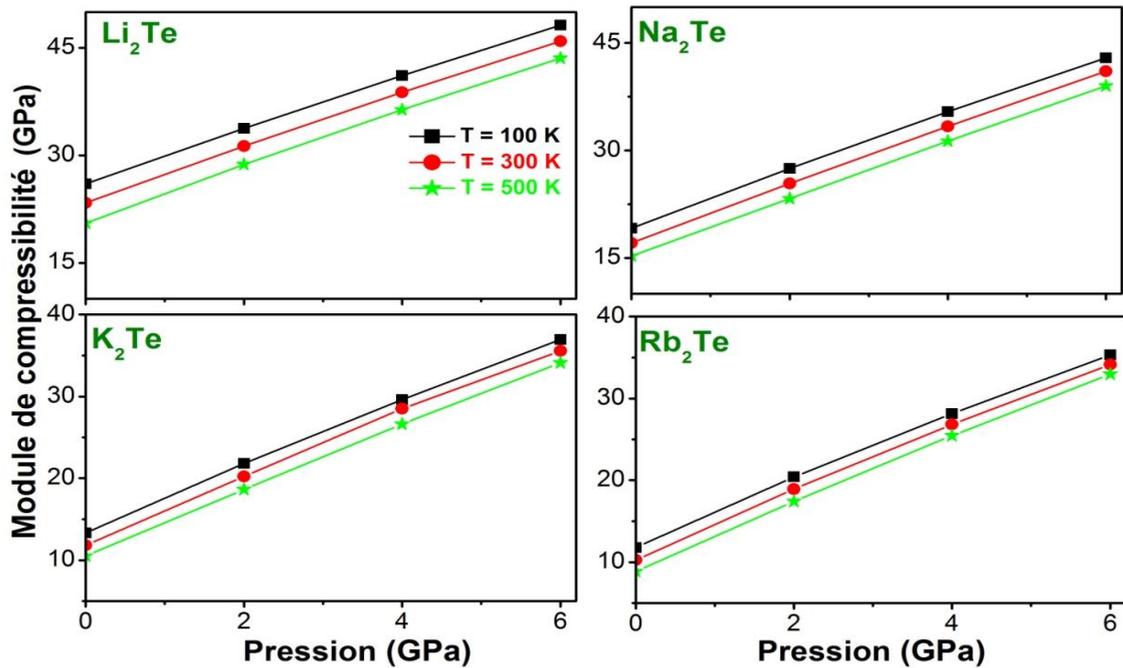
**Figure VIII.2:** Variation du paramètre de maille des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  en fonction de la pression à des températures fixes.

**VIII.4 Les effets de la température et de la pression sur le module de compressibilité**

Le module de compressibilité mesure la résistance du solide à la compression. La Figure VIII.3 représente la variation du module de compressibilité des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  en fonction de la température à des pressions fixes (0, 2, 4 et 6 GPa). Les courbes montrent que le module de compressibilité diminue avec l'augmentation de la température. La Figure VIII.4 illustre la variation de B en fonction de la pression à des températures fixes (100, 300 et 500 K). Le module de compressibilité augmente linéairement avec l'accroissement de la pression. L'augmentation du paramètre de maille et la diminution du module de compressibilité sont justifiés par le fait que le matériau perd sa résistance quand il est chauffé à une température proche de la température de fusion. Sachant que la température de fusion des quatre matériaux étudiés dépasse les 500 K. A 300 K et à 0 GPa, le module de compression est égal à 23.37 GPa, 17.07 GPa, 11.84 GPa et 10.27 GPa pour  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ , respectivement. Les résultats obtenus sont en accord raisonnable avec les données théoriques disponibles pour les composés  $\text{Li}_2\text{Te}$  [9],  $\text{Na}_2\text{Te}$  [10] et  $\text{K}_2\text{Te}$  [11].



**Figure VIII.3:** Variation du module de compression des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  en fonction de la température à des pressions fixes.



**Figure VIII.4:** Variation du module de compression des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  en fonction de la pression à des températures fixes.

**VIII.5 Les effets de la température et de la pression sur le coefficient de dilatation****thermique**

La dilatation thermique est un paramètre très important pour l'interprétation du comportement thermodynamique et thermoélastique des solides à haute température. La dilatation thermique dans les solides entraîne des changements dans le déplacement des atomes à partir des positions d'équilibre à haute température. Les déplacements dépendent d'un certain nombre de considérations, y compris l'influence frontière anharmonique sur l'énergie des atomes. Le modèle de Debye, traitant les vibrations du réseau de manière harmonique, est inadéquat pour calculer ce coefficient. Néanmoins, la dilatation thermique dépend des effets anharmoniques. L'introduction de l'approximation quasi-harmonique qui inclue à certain degré des contributions anharmoniques, donne un accès au coefficient de dilatation thermique  $\alpha(T)$ . Dans cette approche,  $\alpha(T)$  n'est pas purement anharmonique puisqu'il comprend un terme harmonique ( $B_T$ ) et un autre anharmonique (paramètre de Grüneisen  $\gamma$ ) [12]. Dans le modèle de Debye, le coefficient de dilatation thermique évolue de la même manière que la chaleur spécifique.

Les variations des coefficients de dilatation thermique des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  en fonction de la température à des pressions fixes sont représentées sur la Figure VIII.5. Pour des températures inférieures à 100 K, le coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) croît fortement pour toutes les valeurs de pression ; il croît comme  $T^3$ . Au-dessous de 100 K, le coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) augmente de façon linéaire avec la température et la propension de l'augmentation devient modérée, ce qui signifie que la dépendance en température du coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) est très faible à haute température. Le coefficient de dilatation thermique de volume ( $\alpha$ ) diminue fortement avec la pression croissante. A partir de la Figure VIII.5 on peut observer que pour  $P = 6$  GPa et  $T > 100$  K, le coefficient de dilatation ( $\alpha$ ) change faiblement, ce qui signifie qu'à haute pression les effets de la température sur le coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) sont supprimés. Ces résultats indiquent que les effets anharmoniques sont importants à basse température et à fortes pressions. D'autre part, à température constante, le coefficient de dilatation  $\alpha$  diminue quasi-linéairement avec l'augmentation de la pression (voir Figure VIII.6). Il est bien connu que le coefficient de dilatation thermique est inversement proportionnel au module de compressibilité d'un matériau. Les résultats obtenus sont en accord raisonnable avec les données théoriques disponibles pour les composés  $\text{Li}_2\text{Te}$  [9],  $\text{Na}_2\text{Te}$  [10] et  $\text{K}_2\text{Te}$  [11].

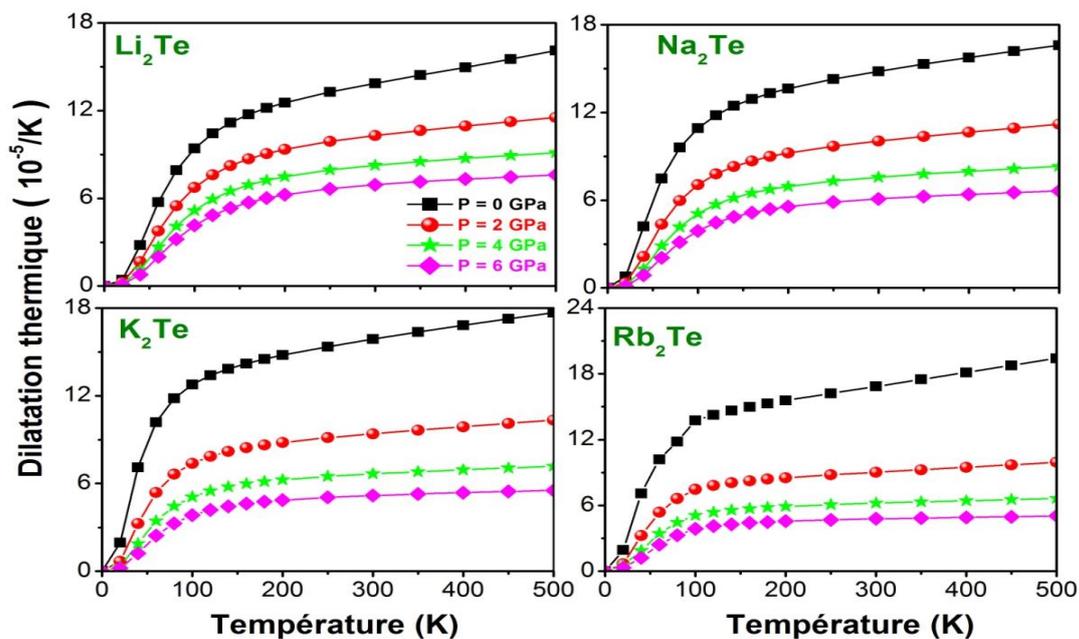


Figure VIII.5: Variation du coefficient de dilatation thermique des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  en fonction de la température à des pressions constantes.

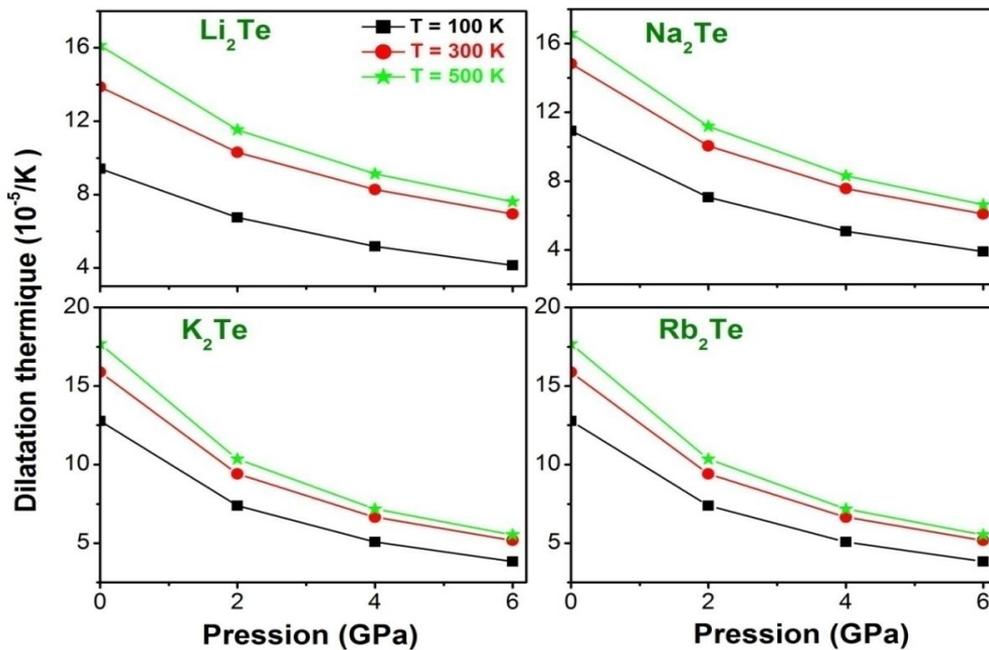


Figure VIII.6: Variation de la dilatation des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  en fonction de la pression à des températures fixes.

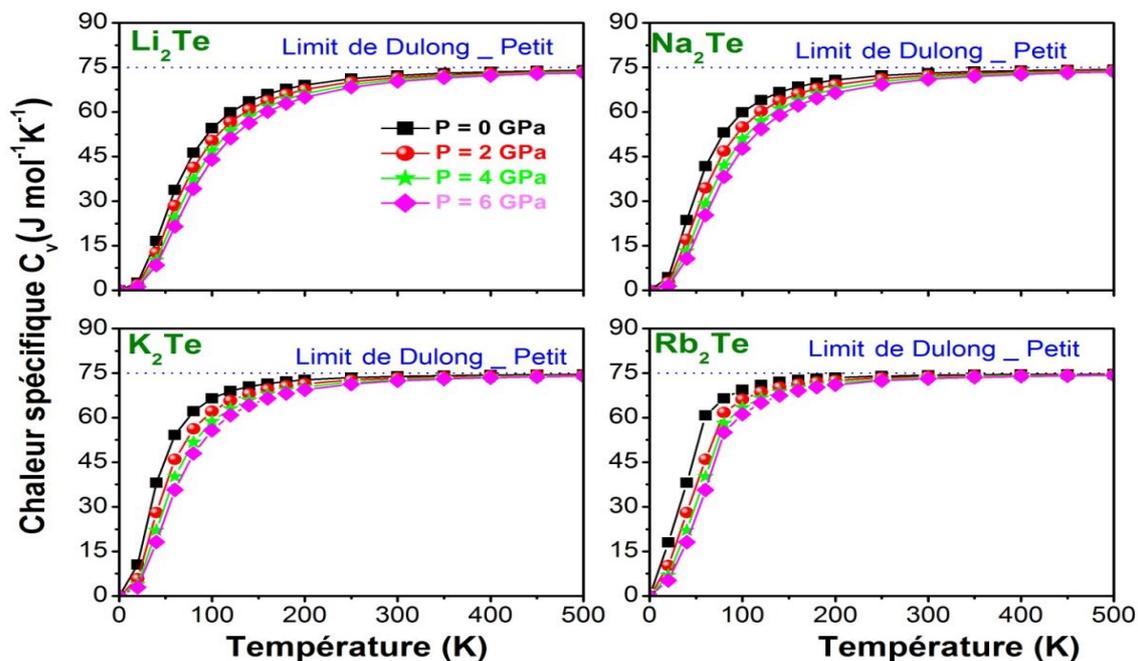
### VIII.6 Les effets de la température et de la pression sur la chaleur spécifique

La chaleur spécifique exprime l'énergie ou le nombre de phonons nécessaires pour augmenter la température d'un matériau d'un degré de Kelvin. Du point de vue expérimental, c'est la chaleur spécifique à pression constante  $C_p$  qui est déterminée pour les solides. Cependant elle diffère légèrement de la chaleur spécifique à volume constant  $C_v$  qui est une grandeur fondamentale. La chaleur spécifique à volume constant  $C_v$ , qui est capitale pour les propriétés thermiques, est reliée aux forces intermoléculaires, la stabilité des phases, la conductivité thermique et le stockage d'énergie. Nous avons calculé la capacité de chaleur spécifique à volume constant  $C_v$  en utilisant deux codes différents : le premier code est Gibbs et le deuxième est le code CASTEP à partir du calcul de phonons, sachant que dans les deux codes la méthode de calcul est basée sur la méthode quasi harmonique. Les variations de la capacité de chaleur spécifique à volume constant  $C_v$  et la capacité de chaleur spécifique à pression constante  $C_p$  des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  en fonction de la température sont représentés sur les Figures VIII.7-VIII.9. A partir de ces Figures, nous remarquons qu'à basse température les chaleurs spécifiques  $C_v$  et  $C_p$  des quatre composés sont proportionnelles à  $T^3$  [12] comme le stipule le modèle de Debye où  $C_v$  est défini comme

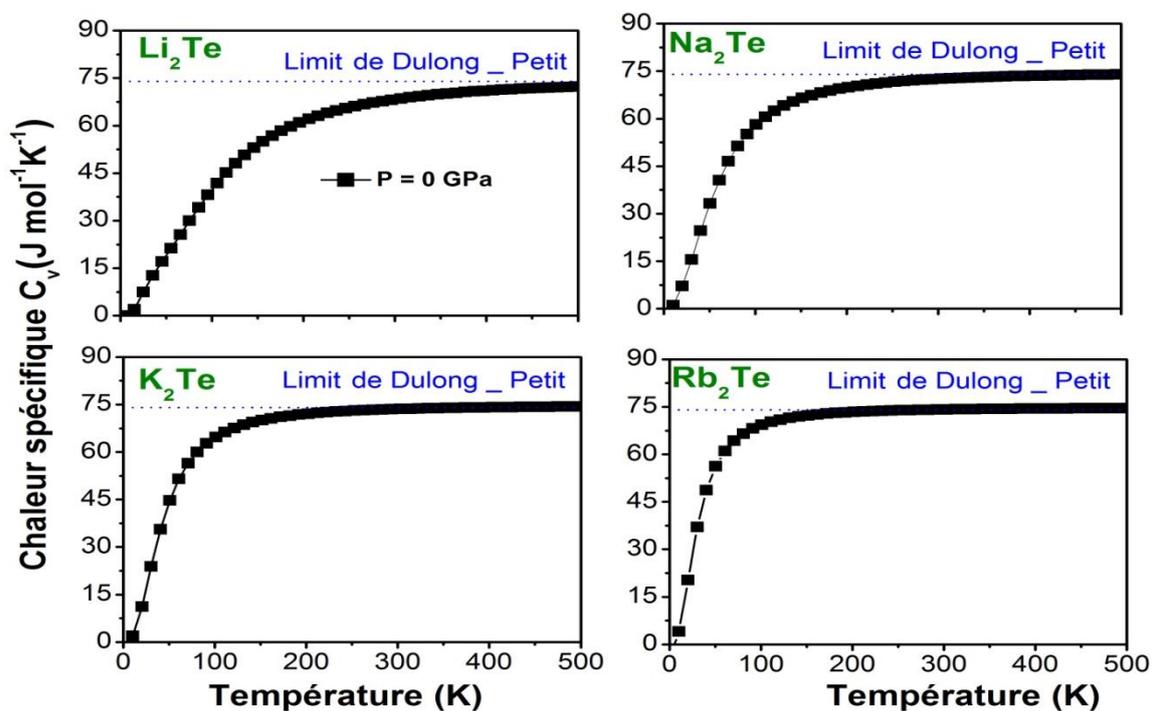
suit:  $C_v = \frac{12\pi^4}{5} Nk \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 = aT^3$ , où  $N = nN_A$ ,  $n$  est le nombre d'atomes dans la formule

chimique,  $N_A$  est le nombre d'Avogadro et  $k_B$  est la constante de Boltzmann. Le terme en  $T^3$  décrit la contribution des phonons à la chaleur spécifique. A basses températures, la chaleur spécifique augmente avec l'augmentation de la température à cause de l'excitation de nouveaux modes de phonons de fréquences plus élevées avec l'augmentation de la température. Nous pouvons résumer que lorsque la température augmente dans la basse gamme le nombre de modes de phonons augmente (densité des phonons  $N$  croît en  $T^3$  et l'énergie moyenne des phonons  $\varepsilon$  augmente en  $T$ ). Par contre, à haute températures ( $T > \theta_D$ ) le comportement de  $C_p$  sous température diffère de celui de  $C_v$  ;  $C_p$  augmente graduellement avec la température, mais la chaleur spécifique  $C_v$  à hautes températures devient une constante égale à ( $\approx 75 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ). Cette valeur est proche de la limite classique de Dulong- Petit,  $C_v = 3nR$ , où  $R$  est la constante du gaz parfait et  $n$  est le nombre d'atomes dans la maille unitaire. A hautes températures l'effet anharmonique sur la capacité

calorifique  $C_v$  est supprimé. À ( $T > \theta_D$ ) tous les modes vibratoires du réseau sont excités et par conséquent toute augmentation de la température n'augmentera pas le nombre de modes. L'augmentation de l'énergie moyenne du corps solide dans cette plage est due à l'augmentation de l'intensité des modes de vibration. Comme l'énergie moyenne est proportionnelle à la température, la variation de l'énergie totale sera également proportionnelle à la température, c'est-à-dire ( $T \propto E$ ) et par conséquent la capacité calorifique ne dépend pas de la température dans cette plage.  $C_v$  augmente en passant de  $\text{Li}_2\text{Te}$  à  $\text{Na}_2\text{Te}$  à  $\text{K}_2\text{Te}$  à  $\text{Rb}_2\text{Te}$  ;  $C_v$  est proportionnel au volume. Les valeurs de  $C_v$  obtenues en utilisant le code Gibbs à  $T = 300 \text{ K}$  et  $P = 0 \text{ GPa}$  sont égales à 72.32, 73.11, 73.94 et 74.27  $\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  pour  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ , respectivement, les valeurs correspondantes obtenues en utilisant le code CASTEP sont égales à 68.19, 72.51, 73.55, 74.16  $\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  pour  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ , respectivement. Les valeurs de  $C_v$  obtenues via les deux codes sont très proches et sont en accord raisonnable avec les données théoriques disponibles pour les composés  $\text{Li}_2\text{Te}$  [9],  $\text{Na}_2\text{Te}$  [10] et  $\text{K}_2\text{Te}$  [11]. Pour des températures fixes,  $C_v$  des quatre matériaux étudiés diminue linéairement avec l'accroissement de la pression (voir, Figure VIII.10).



**Figure VIII.7:** Variation de la capacité calorifique  $C_v$  des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  en fonction de la température à des pressions fixes en utilisant le code Gibbs.



**Figure VIII.8:** Variation de la capacité calorifique  $C_v$  des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  en fonction de la température à pression nulle en utilisant le code CASTEP.

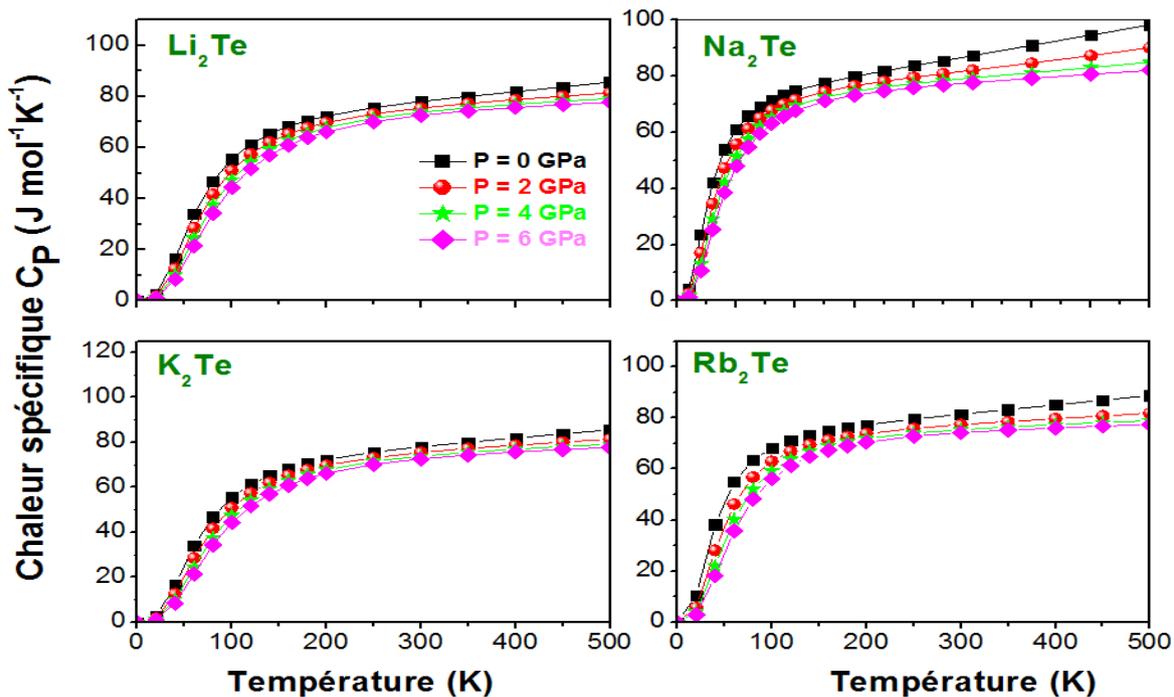


Figure VIII.9: Variation de la capacité calorifique  $C_p$  des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  en fonction de la température à des pressions fixes.

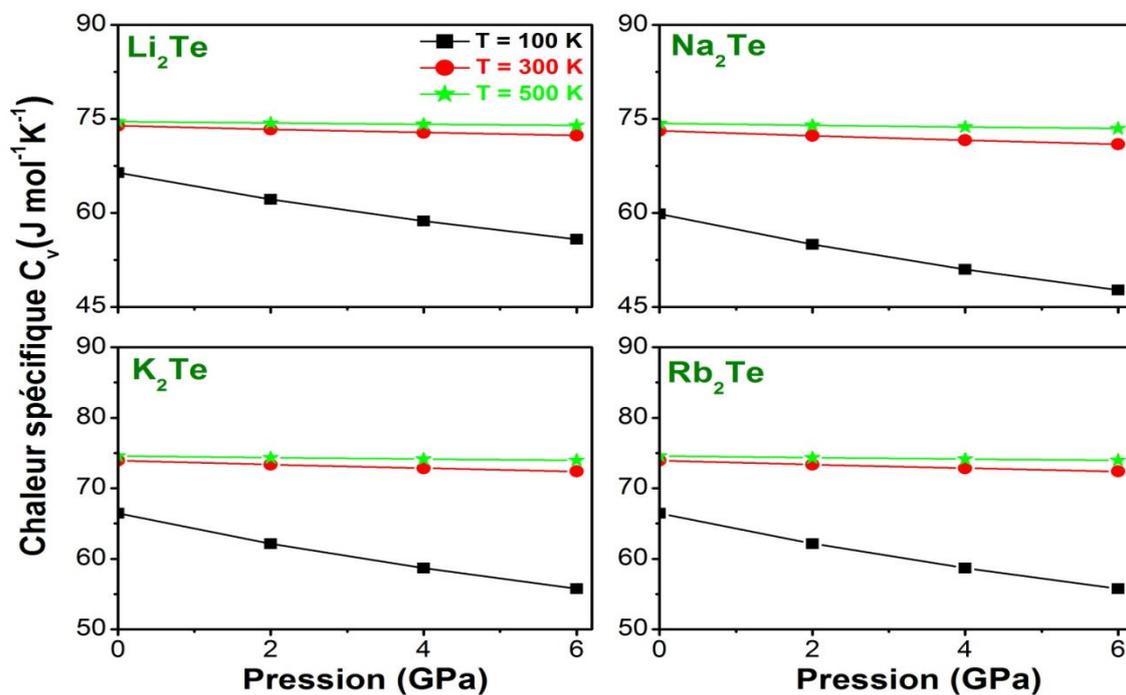


Figure VIII.10: Variation de la capacité calorifique  $C_v$  des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  en fonction de la pression à des températures fixes.

### VIII.7 Les effets de la température et de la pression sur la température de Debye

La température de Debye est un autre paramètre thermodynamique fondamental essentiel, qui est directement lié à de nombreuses propriétés physiques des solides, telles que les constantes élastiques, la température de fusion et la chaleur spécifique. La température de Debye est généralement liée à la force des liaisons chimiques et est proportionnelle à la vitesse du son, qui augmente avec la dureté du matériau. La Figure VII.11 donne l'évolution de la température de Debye des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  en fonction de la température à des pressions constantes. La température de Debye est presque constante pour des températures inférieures à 100 K et elle diminue linéairement avec l'augmentation de la température pour des températures supérieures à 100 K. Pour des températures fixes, la température de Debye des quatre matériaux étudiés augmente linéairement avec l'augmentation de la pression (voir, Figure VIII.11). L'augmentation de la pression conduit à une augmentation de la température de Debye, ce résultat est en accord avec le fait que la température de Debye est proportionnelle au module de compressibilité. Les variations de  $\Theta_D$  avec la pression et la température révèlent que la fréquence de vibration thermique des atomes dans les composés considérés change avec la pression et la température. À 0 GPa et 0 K, la température de Debye prend les valeurs suivantes : 262.01, 219.04, 158.77 et 126.1 K pour  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$ , respectivement. Ces résultats sont proches de celles calculées précédemment à partir des modules d'élasticité (voir Tableau V.5). Les valeurs de la température de Debye obtenues à température ambiante et 0 GPa pour  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  sont égales à 248.3, 204.98, 146.98 et 115.68K, respectivement. Les résultats obtenus sont en accord raisonnable avec les données théoriques disponibles pour le composé  $\text{K}_2\text{Te}$  [11].

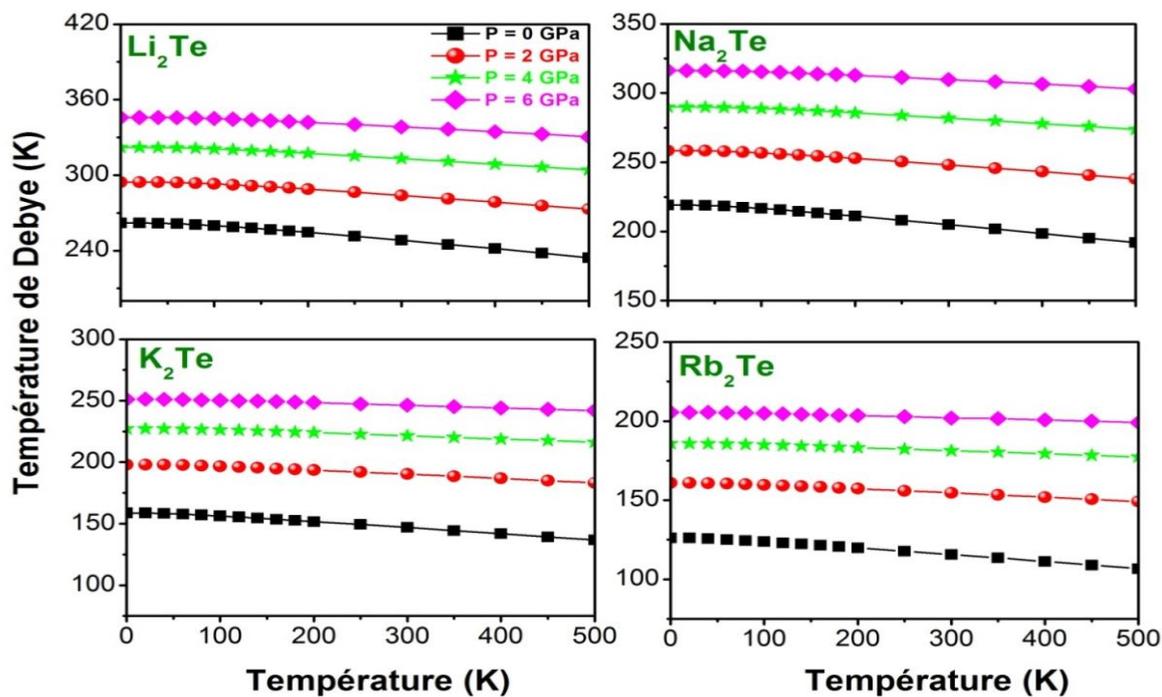


Figure VIII.11: Variation de la température de Debye des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  en fonction de la température à des pressions fixes.

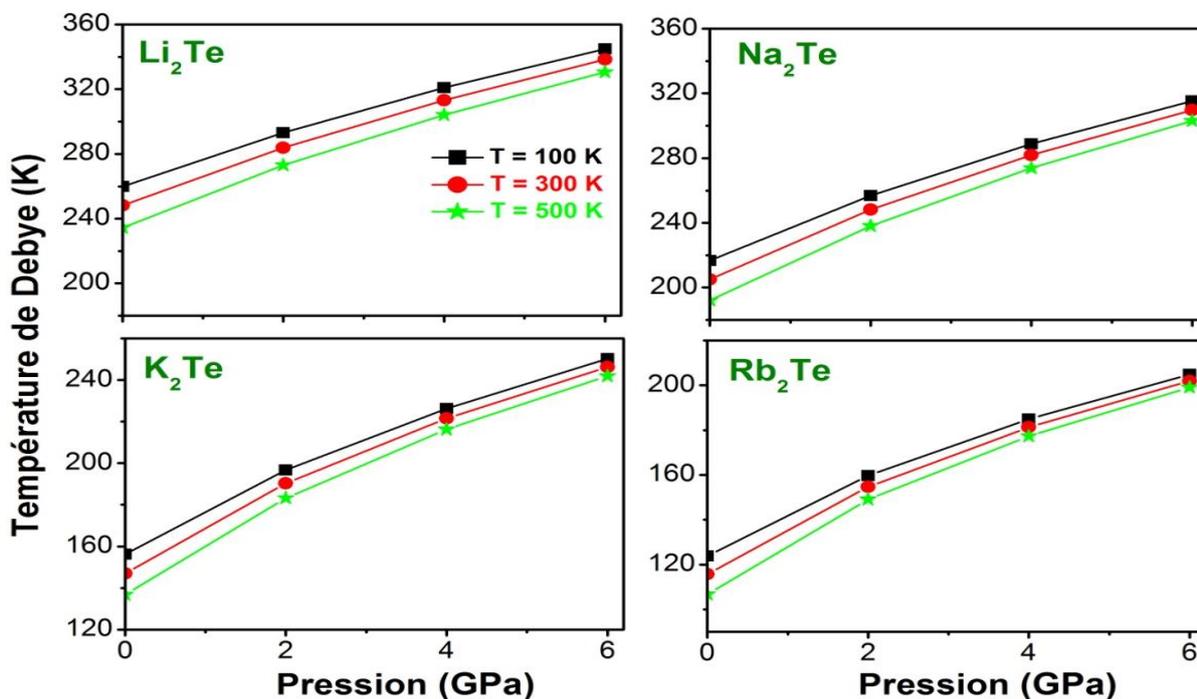


Figure VIII.12: Variation de la température de Debye des composés  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  en fonction de la pression à des températures fixes.

## Références

- [1] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña. GIBBS: *isothermal-isobaric thermodynamic of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model*, Computer Physics Communications, 158 (2004) 57-72.
- [2] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Thomson Learning Inc., (1976).
- [3] M.A. Blanco, A. Martin Pendh, E. Francisco, J. M. Recio, R. Franco, *Thermodynamical properties of solids from microscopic theory: applications to MgF<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 368 (1996) 245-255.
- [4] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martin Pendias, *Quantum-Mechanical Study of Thermodynamic and Bonding Properties of MgF<sub>2</sub>*, Journal Physical Chemistry A 102 (1998) 1595-1601.
- [5] E. Francisco, G. Sanjurjo, M.A. Blanco. *Atomistic simulation of SrF<sub>2</sub> polymorphs*, Physical Review B 63 (2001) 094107-1-094107-9.
- [6] P. Vinet, J. H. Rose, J. Ferrante, J.R. Smith, *Universal features of the equation of state of solids*, Journal of Physics: Condensed Matter, 1 (1989) 1941-1963.
- [7] J.H. Tian, X.W. Sun, T. Song, R. Khenata, S. Bin-Omran, W.L. Quan a, Y.N. Zhao, G. Jiang, *Phase transition and high-pressure thermodynamic properties of CdN derived from first-principles and quasi-harmonic Debye model*, Computational and Theoretical Chemistry, 1120 (2017) 91-95.
- [8] J. Martin Wagner, Thesis of doctorate, *Structure and lattice dynamics of GaN and AlN: Ab-Initio investigations of strained poly types and super lattices*, University Jena (2004).
- [9] X.D. Zhang, H.F. Shi, *Lattice dynamics, thermodynamics and elastic properties of Li<sub>2</sub>Te under high pressure: first principles study*, Materials Science and Technology, 30 (2014) 732-738.
- [10] X. Zhang, C. Hing, H. Ma, G. Shi , Z. Li, *First-principles study on lattice dynamics, thermodynamics and elastic properties of Na<sub>2</sub>Te under high pressure*, Physica Scripta, 88 (2013) 1-7.
- [11] N. Tayebi, K. Bidai, M. Ameri, A. Slamani, I. Ameri, Y. Al-Douri, D. Varshney, *Pressure and temperature dependence of the structural, elastic and thermodynamic properties of potassium telluride: First-principles calculations*, Chinese Journal of Physics, 55 (2017) 769-779.

---

## *Chapitre XV*

### *Conclusion générale*

---

Nous avons utilisé deux méthodes complémentaires de premiers principes ; la méthode du Pseudopotentiel - Ondes Planes (PP-PW) et la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec potentiel complet (FP-LAPW), basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie des perturbations pour la fonctionnelle de la densité (DFPT), pour calculer les propriétés structurales, élastiques, dynamiques, thermodynamiques, électroniques et optiques des tellures des métaux alcalins  $M_2Te$  [M: Li, Na, K et Rb]. Les propriétés thermodynamiques sont prédites via la combinaison du modèle quai-harmonique de Debye et la méthode FP-LAPW. Nos principaux résultats sont les suivants:

### 1. Propriétés structurales

- ✓ Les valeurs calculées des paramètres structuraux du réseau cristallin, le paramètre du réseau ( $a_0$ ), le module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivée par rapport à la pression ( $B'$ ), sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques disponible dans la littérature scientifiques.
- ✓ L'augmentation du paramètre de maille des composés  $M_2Te$  [M: Li, Na, K et Rb] quand l'atome M est substitué dans l'ordre  $Li \rightarrow Na \rightarrow K \rightarrow Rb$  est attribuée à l'augmentation du rayon atomique de ces atomes dans le même ordre.
- ✓ La diminution de la valeur du module de compression quand l'atome M est substitué dans l'ordre  $Li \rightarrow Na \rightarrow K \rightarrow Rb$  est expliquée par le fait que l'augmentation des distances interatomiques se traduit par l'affaiblissement des liaisons interatomiques conduisant alors à une faible cohésion du cristal.

### 2. Propriétés élastiques

- ✓ Les constants élastiques monocristallin et polycristallin calculées et leurs propriétés apparentées révèlent que les composés examinés sont mécaniquement stables et caractérisés par une faible résistance aux contraintes externes appliquées.

### 3. Propriétés dynamiques

- ✓ Les courbes de dispersion des phonons montrent que les composés étudiés sont dynamiquement stables.
- ✓ Les densités calculées des phonons révèlent que les modes acoustiques sont principalement dus à la vibration de l'atome de Te et que les modes optiques sont dus à la vibration de l'atome M dans les composés  $Li_2Te$ ,  $Na_2Te$  et  $K_2Te$ .

Dans  $\text{Rb}_2\text{Te}$ , les deux atomes Rb et Te contribuent comparativement dans les deux modes acoustique et optique.

- ✓ Les fréquences Raman et infrarouge ont été obtenues et assignées en utilisant la représentation irréductible du groupe de symétrie au centre de la zone de Brillouin.
- ✓ La contribution électronique à la constante diélectrique est légèrement supérieure à celle de la vibration du réseau. Nous avons étudié les propriétés diélectriques et les spectres de réponse infrarouge.

#### 4. Propriétés optoélectroniques

- ✓ Nos calculs montrent que  $\text{Li}_2\text{Te}$  ( $\Gamma - X$ ),  $\text{K}_2\text{Te}$  ( $L - \Gamma$ ) et  $\text{Rb}_2\text{Te}$  ( $X - \Gamma$ ) sont des matériaux à bande interdite indirecte et  $\text{Na}_2\text{Te}$  ( $\Gamma - \Gamma$ ) est un matériau à bande interdite directe.
- ✓ Les paramètres de bande interdite obtenus dans cette étude sont supérieurs aux valeurs rapportées en TB-LMTO et pseudopotentiel.
- ✓ L'inclusion du couplage spin-orbite réduit la bande interdite d'environ 0.251 eV pour  $\text{Li}_2\text{Te}$ , 0.224 eV pour  $\text{Na}_2\text{Te}$ , 0.09 eV pour  $\text{K}_2\text{Te}$  et 1.19 eV pour  $\text{Rb}_2\text{Te}$ .
- ✓ Les quatre composés présentent une absorption notable dans la gamme des ultraviolets, et une absorption et une réflectivité élevées suggèrent que ces matériaux peuvent trouver des applications dans différents dispositifs optoélectroniques.

#### 5. Propriétés thermodynamiques

- ✓ Le paramètre du réseau cristallin augmente avec l'augmentation de la température à pression donnée. Le paramètre du réseau diminue avec l'augmentation de la pression à température constante.
- ✓ Le module de compression est presque constant aux basses températures puis il décroît linéairement avec la température à partir de  $T \geq 100\text{K}$ . Le module de compressibilité augmente linéairement avec l'accroissement de la pression à température constante.
- ✓ La capacité calorifique à volume constant  $C_V$  augmente rapidement avec la température jusqu'à 100 K, puis elle se rapproche progressivement de la limite classique de Dulong et Petit à partir de 200 K. La capacité calorifique  $C_V$  diminue avec l'augmentation de la pression.

- ✓ La capacité calorifique à pression constante  $C_V$  augmente rapidement avec la température jusqu'à 100 K puis elle continue à augmenter modérément.
- ✓ Le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  augmente rapidement aux basses températures jusqu'à 100 K puis il tend graduellement vers une augmentation linéaire. Le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  diminue avec l'augmentation de la pression.
- ✓ La température de Debye  $\theta_D$  est presque constante de 0 à 100 K et puis elle diminue linéairement avec l'augmentation de la température. La température de Debye  $\theta_D$  augmente avec l'augmentation de la pression. Un bon accord entre la valeur de  $\theta_D$  calculée à pression nulle et à température nulle en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye et celle calculée à partir des constantes élastiques.



# Structural, elastic and lattice dynamical properties of the alkali metal tellurides: First-principles study



Z. Souadia<sup>a</sup>, A. Bouhemadou<sup>a,\*</sup>, R. Khenata<sup>b</sup>, Y. Al-Douri<sup>c,d</sup>

<sup>a</sup> Laboratory for Developing New Materials and their Characterization, Department of Physics, Faculty of Science, University of Setif 1, Setif 19000, Algeria

<sup>b</sup> Laboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique (LPQ3M), Département de Technologie, Université de Mascara, 29000 Mascara, Algeria

<sup>c</sup> Nanotechnology and Catalysis Research Center (NANOCAT), University of Malaya, 50603 Kuala Lumpur, Malaysia

<sup>d</sup> Physics Department, Faculty of Science, University of Sidi-Bel-Abbes, 22000, Algeria

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Alkali metal tellurides  
First-principles calculation  
Elastic constants  
Phonon dispersions  
Dielectric properties

## ABSTRACT

We report a detailed first-principles density functional calculations to understand the systematic trends for crystal structure, elastic and lattice dynamical properties of the anti-fluorite alkali metal tellurides  $M_2Te$  depending from the type of the M cations (M are Li, Na, K and Rb). The calculated equilibrium lattice parameters are in very good agreement with the available experimental data. Single-crystal and polycrystalline elastic moduli and their related properties of the title compounds were calculated via the stress-strain method. The relatively weak values of the calculated elastic moduli demonstrate the weak resistance of these compounds to applied external forces. Phonon dispersion curves throughout the Brillouin zone and corresponding density of states were calculated using the linear response approach. No imaginary phonon modes were found, which indicate the dynamical stability of the examined materials. The atomic displacements at  $\Gamma$  point were determined. Low-frequency dielectric properties and infrared response were investigated.

## 1. Introduction

The alkali metal chalcogenides  $M_2Ch$  [M: Li, Na, K and Rb; Ch: O, S, Se and Te], which crystallize in the face-centered cubic antifluorite (anti- $CaF_2$ -type) structure at ambient conditions [1], possess some interesting physical properties, such as high-temperature properties, fast ionic conduction and wide band gap [2–17]. Owing to these aforementioned properties, the  $M_2Ch$  materials are potential candidates for several interesting technological applications, such as solid-state batteries [18–20], fuel cells, solid-state gas detectors [21,22] and photo-emissive ultraviolet light materials [23–25]. Among these interesting family members, the alkali metal telluride  $M_2Te$  series [M: Li, Na, K and Rb] – the considered compounds – have been the subject of numerous theoretical studies exploring some of their fundamental physical properties. Kikuchi and co-workers [13] carried out first-principles density-functional calculations on the electronic properties of  $Li_2Te$ ,  $Na_2Te$  and  $K_2Te$  using the full-potential linearized augmented-plane-wave (FP-LAPW) method. Seifert-Lorentz and Hafner [26] investigated the structural and electronic properties of  $K_2Te$  employing a first-principles pseudopotential plane wave (PP-PW) approach. Eithiraj *et al.* [4] studied the electronic structure of  $Li_2Te$ ,  $Na_2Te$  and  $K_2Te$  using the tight-binding linear muffin-tin orbitals (TB-LMTO)

method. Kalarasse and Bennecer [9] explored the elastic properties and lattice dynamics of  $Na_2Te$  using the PP-PW method. Alay-E-Abbas and co-workers [2,12] studied the structural, electronic and optical properties of the  $M_2Te$  [M: Li, Na, K, Rb] series using the FP-LAPW method. Zhang and co-workers [5] investigated the lattice dynamic, thermodynamic and elastic properties of  $Na_2Te$  using the PP-PW approach. Bahloul and co-workers [7] studied the structural, electronic and elastic properties of  $Li_2Te$  employing the PP-PW approach. Zhang and Shi [10] investigated the lattice dynamics, thermodynamics and elastic properties of  $Li_2Te$  through the PP-PW formalism. In spite of these numerous already performed theoretical studies on the alkali metal tellurides  $M_2Te$  [M: Li, Na, K, Rb], one can note that a lack of information on some of their physical properties still exists up to now. On one hand, as far as we know, there are no theoretical or experimental investigations of the lattice dynamical, elastic and thermodynamic properties of the  $K_2Te$  and  $Rb_2Te$  systems. On the other hand, no study was performed to investigate the systematic trends for the structural, elastic, lattice dynamical and thermodynamic properties of the  $M_2Te$  family depending from the type of M elements (M are Li, Na, K and Rb). Recently, first-principles investigations of the lattice dynamical and thermodynamic properties of materials have provided some quite satisfactory results [27–33]. In view of these

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [a\\_bouhemadou@yahoo.fr](mailto:a_bouhemadou@yahoo.fr), [abdelmadjid\\_bouhemadou@univ-setif.dz](mailto:abdelmadjid_bouhemadou@univ-setif.dz) (A. Bouhemadou).

circumstances, in the present paper a systematic first-principles study of the structural, elastic and lattice dynamical properties for the  $M_2Te$  [ $M$ : Li, Na, K and Rb] series was performed using the pseudopotential plane wave method within the generalized gradient approximation.

## 2. Computational details

All our first-principles calculations were performed within the framework of the density functional theory (DFT) and density functional perturbation theory (DFPT) using the pseudopotential plane-wave (PP-PW) method as implemented in the CASTEP (Cambridge Total Energy Package) code [33]. The electronic exchange and correlation potentials were described using the generalized gradient approximation GGA-PBEsol [34] (it is termed also GGA08), which has been specially developed to improve the description of the exchange-correlation potential in solids. Norm-conserving pseudopotentials [33] were used to describe the interaction potential between the valence electrons and the nucleus and frozen electrons. A plane-wave basis set cut-off of 800 eV and a  $15 \times 15 \times 15$  Monkhorst-Pack scheme  $k$ -points grid [35] for the integration over the Brillouin zone (BZ) were applied to ensure sufficiently accurate total energy calculations. The optimized lattice parameters were calculated by using the Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) minimization algorithm [36]. The optimized geometry was performed with the following convergence criteria: (i) the total energy difference between two consecutive iterations were smaller than  $5.0 \times 10^{-6}$  eV/atom and (ii) the stress was smaller than 0.02 GPa. The single-crystal elastic constants  $C_{ij}$ s were determined from first-principles calculations by applying a set of given homogeneous deformations with a finite value  $\epsilon$  and calculating the resulting stress with respect to optimizing the internal atomic freedoms. The  $C_{ij}$ s were obtained via linear fittings of the stress-strain curves computed from accurate ab initio calculations [33]; the elastic stiffness tensor is related to the stress tensor and the strain tensor by Hooke's law. To determine the three independent elastic constants  $C_{ij}$ s of a cubic system, namely  $C_{11}$ ,  $C_{44}$  and  $C_{12}$ , one strain pattern with nonzero  $\epsilon_{11}$  and  $\epsilon_{23}$  was used. The maximum strain amplitude was set at 0.003. The lattice vibrational properties, namely the phonon dispersion curves, density of phonon states, dielectric tensors and thermodynamic properties were calculated using the linear response method within the density functional perturbation theory (DFPT) [37]. The dielectric tensor and the longitudinal-optical/transverse-optical (LO-TO) splitting are used to calculate the frequency-dependent optical properties in the infrared region (low-frequency region). The phonon frequencies were computed on a  $10 \times 10 \times 10$   $q$ -points mesh in the BZ.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Structural properties

At ambient conditions, the  $M_2Te$  [ $M$ : Li, Na, K, Rb] compounds crystallize in the anti- $CaF_2$ -type structure, space group  $Fm\bar{3}m$  (no. 225), with four formula units ( $Z = 4$ ) per unit-cell [1]. Fig. 1 depicts one unit-cell of the  $K_2Te$  compound as a representative of the  $M_2Te$  ( $M$ : Li, Na, K, Rb) series. The Te atom occupy the Wyckoff position 4a (0, 0, 0); the corner and face-centered positions, and the alkali metal atom  $M$  are located at the Wyckoff position 8c (0.25, 0.25, 0.25), filling the octahedral holes. Therefore, each Te atom is surrounded by eight  $M$  atoms and each  $M$  atom is attached to four Te atoms as it is shown in Fig. 1 by polyhedrons. Before performing calculations to obtain the elastic constants and lattice vibrational properties of the considered compounds, their equilibrium lattice parameters ( $a_0$ ) were determined using the above-mentioned settings. Table 1 presents the obtained results along with the available theoretical and experimental data in the scientific literature. Our obtained values for all considered alkali metal tellurides are in excellent accord with the measured ones. Our

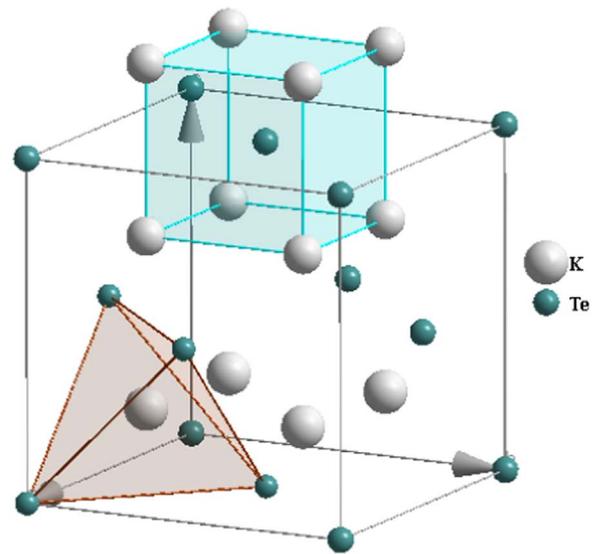


Fig. 1. The centered-faced cubic anti-fluorite  $Ca_2T$ -type conventional unit-cell for the  $K_2Te$  crystal as representative for the  $M_2Te$  [ $M$ : Li, Na, K and Rb] series.

calculated values differ from the corresponding measured ones [1,2,26,38] by less than 0.4%, 0.6%, 1.0% and 0.7% for  $Li_2Te$ ,  $Li_2Na$ ,  $Li_2K$  and  $Li_2Rb$ , respectively. Table 1 shows also a good agreement between our results and those from earlier calculations [2,4,5,7,9,10,26]. The lattice parameter  $a_0$  increases with increasing atomic number  $Z$  of the alkali metal atoms, i.e.,  $a_0^{Li_2Te} < a_0^{Na_2Te} < a_0^{K_2Te} < a_0^{Rb_2Te}$ . This trend can be attributed to the increase of the atomic radius ( $R$ ) of the alkali metal atom  $M$  in the  $M_2Te$  series ( $M$ : Li, Na, K, Rb) with the increase of their atomic number  $Z$ , i.e.,  $R(Li) < R(Na) < R(K) < R(Rb)$ . In order to obtain the bulk modulus  $B$  and its pressure derivative  $B'$  values, the calculated primitive-cell volumes ( $V$ ) as a function of pressure for each considered compound are fitted to the Murnaghan equation of state (EOS) [39]. The obtained values for  $B$  and  $B'$ , listed in Table 1, are in good agreement with the reported data in the scientific literature. The bulk modulus value decreases when going in the following sequence  $Li_2Te \rightarrow Na_2Te \rightarrow K_2Te \rightarrow Rb_2Te$ , which is in accordance with the Cohen's approximation  $B \sim V^{-k}$  [40].

### 3.2. Elastic constants and related properties

The single-crystal elastic constants  $C_{ij}$ s are among the most important parameters that characterize the physical properties of crystals. From a practical point, the elastic constants measure the resistance of a solid to an external applied macroscopic stress and their abilities to recover and regain their original shape after stress ceases. Thus, they provide important information regarding the strength, ductility and hardness of materials. In addition, some macroscopic elastic moduli such as the bulk, Young and shear moduli and Poisson's ratio, which characterize the mechanical properties of solids, can be obtained from the  $C_{ij}$ s. From a fundamental viewpoint, the elastic constants are the second derivative of the total energy with respect to strain. Therefore, from the elastic constants, one can derived valuable information on the mechanical stability and the stiffness of the binding between adjacent atomic planes, sound wave velocities, anisotropic character of the bonding, Debye temperature and so on. The computed single-crystal elastic constants  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  and  $C_{44}$  for the examined systems are quoted in Table 2 as well as available values from other theoretical reports [5,7,9,10] for comparison. The obtained data allow us to make the following conclusions:

- (i) No experiments have been conducted out to measure the single-crystal elastic constants  $C_{ij}$ s to be compared with our obtained

**Table 1**

The calculated lattice parameter  $a_0$  (in Å), bulk modulus B (in GPa, derived from the EOS) and the pressure derivative of the bulk modulus  $B'$  (dimensionless) compared to available theoretical and experimental data in the scientific literature.

	Li <sub>2</sub> Te	Na <sub>2</sub> Te	K <sub>2</sub> Te	Rb <sub>2</sub> Te
<b><math>a_0</math></b>				
Present work	6.491	7.269	8.068	8.442
Expt.	6.517 <sup>a</sup>	7.314 <sup>a</sup> , 7.329 <sup>d</sup>	8.152 <sup>a</sup> , 8.148 <sup>c</sup> 8.168 <sup>d</sup>	8.490 <sup>b</sup>
Others	6.559 <sup>c</sup> , 6.478 <sup>d</sup> , 6.532 <sup>d</sup> , 6.37 <sup>d</sup> , 6.483 <sup>f</sup> , 6.518 <sup>g</sup> , 6.347 <sup>g</sup> , 6.518 <sup>j</sup>	7.246 <sup>c</sup> , 7.285 <sup>d</sup> , 7.383 <sup>d</sup> , 7.107 <sup>d</sup> , 7.210 <sup>h</sup> , 7.209 <sup>k</sup>	8.220 <sup>c</sup> , 8.114 <sup>d</sup> , 8.237 <sup>d</sup> , 7.919 <sup>d</sup> , 8.233 <sup>e</sup> , 8.152 <sup>e</sup>	8.460 <sup>d</sup> , 8.627 <sup>d</sup> , 8.258 <sup>d</sup> , 8.233 <sup>f</sup>
<b>B (EOS)</b>				
Present work	28.22	20.12	14.83	13.09
Others	26.18 <sup>c</sup> , 26.84 <sup>d</sup> , 25.78 <sup>d</sup> , 33.86 <sup>d</sup> , 27.18 <sup>f</sup> , 26.03 <sup>g</sup> , 29.76 <sup>g</sup>	21.47 <sup>c</sup> , 19.72 <sup>d</sup> , 19.24 <sup>d</sup> , 22.82 <sup>d</sup> 23.61 <sup>h</sup> , 23.59 <sup>k</sup>	13.99 <sup>c</sup> , 12.90 <sup>c</sup> 13.78 <sup>d</sup> , 14.16 <sup>d</sup> 17.33 <sup>d</sup>	12.08 <sup>d</sup> , 12.21 <sup>d</sup> 14.69 <sup>d</sup>
<b>B'</b>				
Present work	3.22	3.91	3.70	3.85
Others	4.68 <sup>f</sup> , 3.89 <sup>g</sup> 3.93 <sup>g</sup>	4.41 <sup>h</sup> , 4.84 <sup>k</sup>	4.3 <sup>c</sup>	

<sup>a</sup> Ref. [1].  
<sup>b</sup> Ref. [38].  
<sup>c</sup> Ref. [4].  
<sup>d</sup> Ref. [2,12].  
<sup>e</sup> Ref. [25].  
<sup>f</sup> Ref. [10].  
<sup>g</sup> Ref. [7].  
<sup>h</sup> Ref. [9].  
<sup>k</sup> Ref. [5].

**Table 2**

The calculated elastic constants ( $C_{ij}$ , in GPa), bulk, shear and Young's moduli ( $B$ ,  $G$ ,  $E$ , respectively, in GPa, derived from the  $C_{ij}$ s), Poisson's ratio ( $\sigma$ , dimensionless), anisotropy factor  $A$ , universal anisotropy index  $A^U$  and anisotropy shear  $A_{\text{shear}}$ , for the Li<sub>2</sub>Te, Na<sub>2</sub>Te, K<sub>2</sub>Te and Rb<sub>2</sub>Te compounds.

Property	Li <sub>2</sub> Te	Na <sub>2</sub> Te	K <sub>2</sub> Te	Rb <sub>2</sub> Te
<b><math>C_{11}</math></b>	44.60 <sup>a</sup> 46.3 <sup>b</sup>	30.06 <sup>a</sup> 38.14 <sup>c</sup> , 38.06 <sup>d</sup>	24.58 <sup>a</sup>	18.40 <sup>a</sup>
<b><math>C_{12}</math></b>	16.93 <sup>a</sup> 17.62 <sup>b</sup>	11.20 <sup>a</sup> 16.50 <sup>c</sup> , 16.17 <sup>d</sup>	9.71 <sup>a</sup>	7.09 <sup>a</sup>
<b><math>C_{44}</math></b>	20.57 <sup>a</sup> 16.42 <sup>b</sup>	14.38 <sup>a</sup> 13.15 <sup>c</sup> , 13.21 <sup>d</sup>	8.27 <sup>a</sup>	5.81 <sup>a</sup>
<b>B (<math>C_{ij}</math>)</b>	26.15 <sup>a</sup> 27.01 <sup>b</sup>	17.49 <sup>a</sup> 23.71 <sup>c</sup> , 23.46 <sup>d</sup>	14.67 <sup>a</sup>	10.86 <sup>a</sup>
<b>G</b>	17.55 <sup>a</sup> 15.55 <sup>b</sup> 16.92 <sup>c</sup> , 25.58 <sup>c</sup>	12.14 <sup>a</sup> 12.25 <sup>d</sup>	7.92 <sup>a</sup>	5.74 <sup>a</sup>
<b>E</b>	43.02 <sup>a</sup> , 39.19 <sup>b</sup> 39.73 <sup>c</sup> , 61.04 <sup>c</sup>	29.58 <sup>a</sup> 38.14 <sup>b</sup> , 20.46 <sup>d</sup>	20.15 <sup>a</sup>	14.66 <sup>a</sup>
<b><math>\sigma</math></b>	0.2258 <sup>a</sup> , 0.26 <sup>b</sup> 0.174 <sup>c</sup> , 0.193 <sup>c</sup>	0.2180 <sup>a</sup> 0.275 <sup>d</sup>	0.2711 <sup>a</sup>	0.2750 <sup>a</sup>
<b>B/G</b>	1.49 <sup>a</sup> , 1.74 <sup>b</sup> 1.20 <sup>c</sup> , 1.30 <sup>c</sup>	1.44 <sup>a</sup> 1.91 <sup>d</sup>	1.85 <sup>a</sup>	1.88 <sup>a</sup>
<b>A</b>	1.48 <sup>a</sup> 1.145 <sup>b</sup>	1.52 <sup>a</sup> 1.21 <sup>d</sup>	1.11 <sup>a</sup>	1.02 <sup>a</sup>
<b><math>A^U</math></b>	0.19 <sup>a</sup>	0.21 <sup>a</sup>	0.013 <sup>a</sup>	0.0009 <sup>a</sup>
<b><math>A_{\text{shear}}</math></b>	0.018 <sup>a</sup>	0.021 <sup>a</sup>	0.0013 <sup>a</sup>	0.00009 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Present work.  
<sup>b</sup> Ref. [10].  
<sup>c</sup> Ref. [9].  
<sup>d</sup> Ref. [5].  
<sup>e</sup> Ref. [7].

results. However, we can state that there is an acceptable agreement with the available theoretical data for Li<sub>2</sub>Te [10] and Na<sub>2</sub>Te [5,9] if we take into account that different exchange-correlation potential functionals were used in these different works, which may explain the slight differences between the results.

(ii) For a cubic structure, the mechanical stability of a crystal can be judged via the Born stability criteria [41]:

$$C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad C_{11} - |C_{12}| > 0, \quad C_{44} > 0 \quad (1)$$

According to the listed data in Table 2, the Born stability criteria (1) are satisfied, implying that these alkali metal tellurides are mechanically stable.

- (iii) The  $C_{ij}$  values decreases when the alkali metal M atom in the  $M_2\text{Te}$  series is replaced in the sequence  $Li \rightarrow Na \rightarrow K \rightarrow Rb$ , indicating the decrease of the stiffness of the  $M_2\text{Te}$  compounds in the same sequence.
- (iv) The relatively weak values of the elastic constants  $C_{ij}$ s suggest the weak resistance of these compounds against compressions and shear deformations.
- (v) The elastic constant  $C_{11}$ , which represents the stiffness against compressional strain, is significantly higher than the  $C_{44}$  and  $C_{12}$ , which represent the resistance against transverse strain, suggesting that the shear deformation is easier to take place than compression along the principle crystallographic directions.
- (vi) The sound wave propagations in a crystal are related to some physical properties such as thermal conductivity. Acoustic wave velocities in a crystal can be obtained from the elastic constants through the resolution of Christoffel equation [42]. In a cubic crystal, the velocities of sound wave propagating in the [100,110] and [111] crystallographic directions are given by the following relationships:

$$V_L^{[100]} = \sqrt{C_{11}/\rho}, \quad V_{T1}^{[100]} = V_{T2}^{[100]} = \sqrt{C_{44}/\rho} \quad (2)$$

$$V_L^{[110]} = \sqrt{(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2\rho}, \quad V_{T1}^{[110]} = \sqrt{(C_{11} - C_{12})/2\rho}, \quad V_{T2}^{[110]} = \sqrt{C_{44}/\rho} \quad (3)$$

$$V_L^{[111]} = \sqrt{(C_{11} + C_{12} + 4C_{44})/3\rho}, \quad V_{T1}^{[111]} = V_{T2}^{[111]} = \sqrt{(C_{11} - C_{12} + C_{44})/3\rho} \quad (4)$$

The subscripts L and T stand to the longitudinal and transversal polarizations of the propagating sound wave. The computed sound velocities for the considered systems are listed in Table 3.

**Table 3**

Acoustic wave velocities for different propagating directions (in m/s), isotropic longitudinal, transverse and average sound velocities ( $V_l$ ,  $V_t$  and  $V_m$ , respectively, in m/s) and the Debye temperature ( $\theta_D$ , in K) for the  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  and  $\text{Rb}_2\text{Te}$  compounds.

	$\text{Li}_2\text{Te}$	$\text{Na}_2\text{Te}$	$\text{K}_2\text{Te}$	$\text{Rb}_2\text{Te}$
$V_L^{[100]}$	3603.05	3164.49	3073.38	2363.36
$V_T^{[100]}$	2447.15	2189.23	1782.56	1328.08
$V_L^{[110]}$	3865.70	3415.64	3125.15	2373.31
$V_T^{[110]}$	3603.051	2189.23	1782.56	1328.08
$V_T^{[110]}$	2006.70	1930.74	1690.09	1310.16
$V_L^{[111]}$	3949.37	3571.04	3142.23	2376.62
$V_T^{[111]}$	2315.37	2057.90	1721.46	1316.14
$V_l$	3797.81	3349.79	3113.98	2371.28
$V_t$	2261.78	2011.34	1744.97	1320.84
$V_m$	2502.16	2224.87	1942.13	1470.79
$\theta_D$	262.78	208.66	164.11	118.76

One can appreciate that the longitudinal wave velocity is larger than the transverse ones and both longitudinal and transverse waves decrease in the same trend as the single-crystal elastic constants because the sound wave velocities are proportional to the square root of the corresponding elastic constants and inversely proportional to the mass density.

(vii) In general, the majority of the synthesized compounds are not single-crystal samples but they are in the form of aggregated mixtures of microcrystallites with random orientations. In these cases, it is not possible to measure the single-crystal elastic constants  $C_{ij}$  but instead of that, isotropic macroscopic mechanical parameters, namely the bulk modulus ( $B$ ) and shear modulus ( $G$ ), may be measured. Since polycrystalline elastic moduli are more attractive in technological characterizations of materials, we calculated them from the obtained  $C_{ij}$ s. Theoretically, the bulk and shear moduli can be calculated from the  $C_{ij}$ s via the Voigt-Reuss-Hill averaging method [43–45]. For a cubic system, the bulk modulus is given by the same formula in both Voigt ( $B_V$ ) and Reuss ( $B_R$ ) approximations:

$$B_V = B_R = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (5)$$

The Voigt shear modulus ( $G_V$ ) and Reuss shear modulus ( $G_R$ ) are defined by the following relationships:

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (6)$$

$$G_R = 5C_{44}(C_{11} - C_{12})/(4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})) \quad (7)$$

Voigt and Reuss approximations result in the theoretical maximum and minimum values of these two moduli, respectively. According to Hill [45] approximation, the effective  $B$  and  $G$  moduli are approximated by the arithmetic mean of the two mentioned limits –Voigt and Reuss:

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R); G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (8)$$

The Young's modulus  $E$  and Poisson's ratio  $\sigma$  for an isotropic material can be calculated from  $B$  and  $G$  via the following relationships:

$$E = \frac{9BG}{3B + G}; \sigma = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (9)$$

From Table 2, which lists the calculated values of the isotropic moduli:  $B$ ,  $G$ ,  $E$  and  $\sigma$ , one can make the following conclusions:

- There is a reasonable agreement between the bulk modulus value calculated from the single-crystal elastic constants  $C_{ij}$ s and its corresponding value derived from the  $EOS$  fit. This may be a proof of the reliability of our predictions for the elastic constants.
- The relatively weak values of  $B$ , which represents the resistance to

volume change,  $G$ , which represents the resistance to shear deformation, and  $E$ , which is defined as the ratio of the tensile stress to the tensile strain, suggest that these compounds are characterized by a weak resistance to applied external stress. The decrease of the values of  $B$ ,  $G$  and  $E$  in going from  $\text{Li}_2\text{Te}$  to  $\text{Rb}_2\text{Te}$  is probably due to the increase of the unit-cell volume in the same sequence.

- Poisson's ratio  $\sigma$  can provide important information regarding the characteristics of the bonding nature. The typical value of  $\sigma$  for ionic crystals is 0.25 [46]. The Poisson's ratio values of the studied materials are close to 0.25, which suggests that the interatomic interactions in these compounds are central and consequently a higher ionic contribution in the interatomic bonding should be assumed.
- By considering the shear modulus as representing of the resistance to plastic deformation and the bulk modulus as representing of the resistance to fracture, Pugh [47] introduced the  $B/G$  ratio as criterion to distinguish between the brittle and ductile character of solids. A low (high)  $B/G$  value is associated with brittleness (ductility). According to Pugh's criterion, the critical value of the  $B/G$  ratio that separates brittleness and ductility is approximately 1.75 (it corresponds to  $\sigma = 0.6$ ). The  $B/G$  ratio values presented in Table 2 suggest that  $\text{Li}_2\text{Te}$  and  $\text{Na}_2\text{Te}$  are brittle while  $\text{K}_2\text{Te}$  and  $\text{Rb}_2\text{Te}$  are ductile. On other hand, Frantsevich *et al.* [48] proposed another criterion, which suggests to classify a compounds as ductile if  $\sigma > 1/3$  ( $\sigma = 1/3$  corresponds to  $B/G \approx 2.67$ ) and brittle if  $\sigma < 1/3$ . According to this criterion, all the herein considered compounds can be classified as brittle materials, which is in discrepancy with the Pugh criterion for the case of  $\text{Li}_2\text{Te}$  and  $\text{Na}_2\text{Te}$ , illustrating the uncertainty of the concept.

- Elastic anisotropy of crystals reflects the anisotropy of their chemical bonding in different crystallographic directions. It is necessary and significant to estimate the elastic anisotropy of materials because it is highly correlated with the possibility to induce microcracks in the materials [49,50] and it has a significant influence on the nanoscale precursor textures in alloys [51]. Therefore, some approaches were developed in order to evaluate the elastic anisotropy in crystals. Three different indicators were used in this work to evaluate the elastic anisotropy of the considered compounds.

- 1) A usually used anisotropy factor; labelled Ziner's anisotropy index  $A_Z$ , is given by the following expression [52]:

$$A_Z = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) \quad (10)$$

For a completely isotropic crystal,  $A_Z$  is equal to the unity; any deviation of  $A_Z$  from the unity is an indication of the presence of a certain elastic anisotropy. The magnitude of the deviation of  $A_Z$  from the unity is a measure of the degree of the elastic anisotropy in the considered crystal. From Table 2 data, one can note that  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$  and  $\text{K}_2\text{Te}$  have a certain degree of elastic anisotropy while  $\text{Rb}_2\text{Te}$  is practically an isotropic crystal.

- 2) A measurement of the elastic anisotropy in shearing – so-called percentage of elastic anisotropy in shearing  $A_G$  – is given by the following expression [53]:

$$A_G = (G_V - G_R)/(G_V + G_R) \quad (11)$$

The subscript R and V stand to the Voigt and Reuss approximations.  $A_G$  is null for the isotropic crystals. The percentages of shear anisotropy of the studied materials are listed in Table 2.  $\text{Li}_2\text{Te}$  ( $A_G = 1.8\%$ ) and  $\text{Na}_2\text{Te}$  ( $A_G = 2.8\%$ ) show a weak anisotropy while  $\text{K}_2\text{Te}$  ( $A_G = 0.1\%$ ) and  $\text{Rb}_2\text{Te}$  ( $A_G = 0.0\%$ ) are very close to the isotropic limit.

- 3) A measure of the elastic anisotropy accounting for both bulk and shear contributions is quantified by a universal index  $A^U$ , defined as follows [54]:

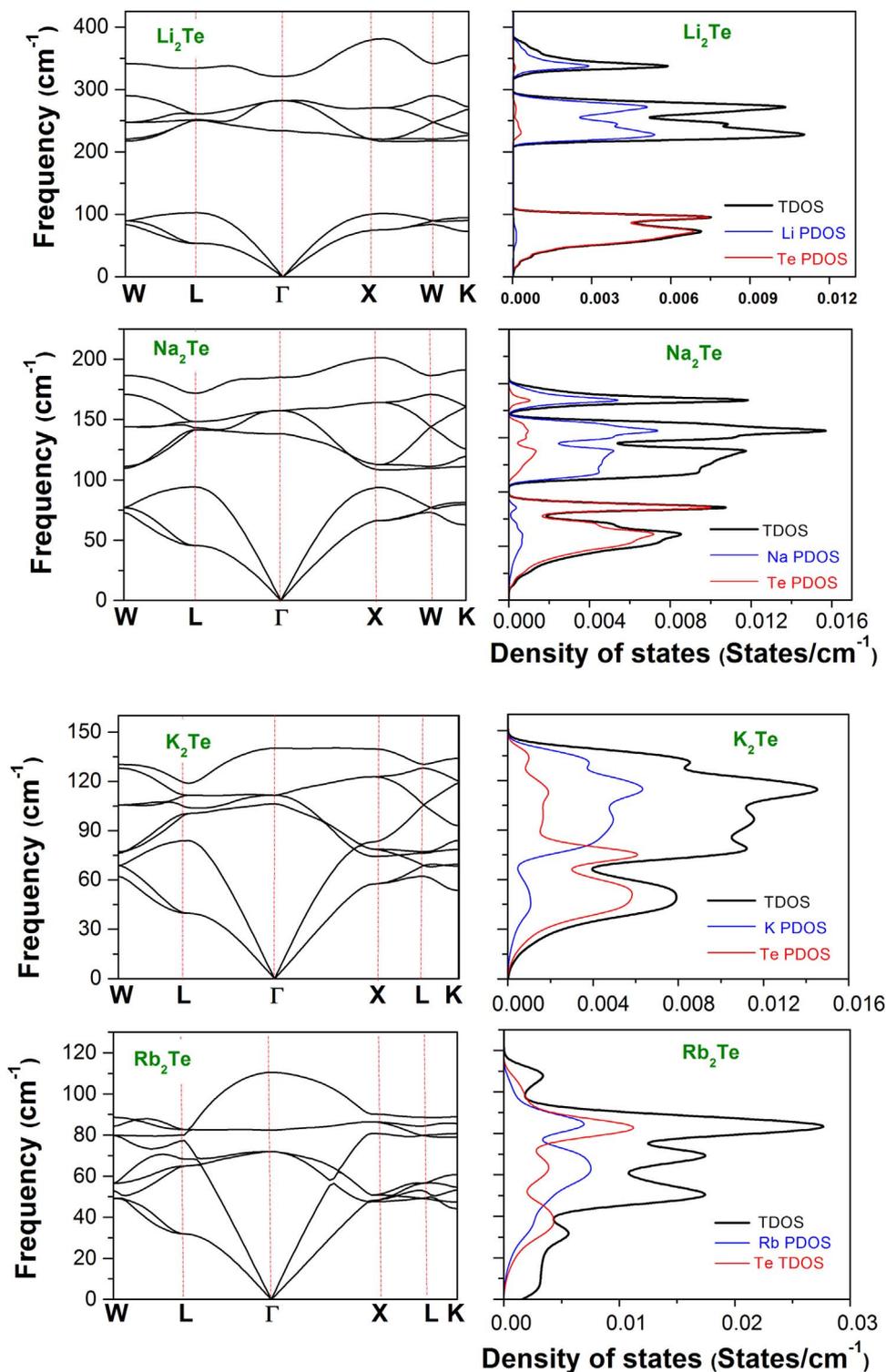


Fig. 2. Calculated phonon dispersion curves and the corresponding total (TDOS) and partial (PDOS) densities of states spectra for the  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  and  $\text{Rb}_2\text{Te}$  compounds.

$$A^U = \frac{5G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6, \tag{12}$$

For an isotropic crystal,  $A^U$  is equal to zero and any deviation of  $A^U$  from zero defines the extent of elastic anisotropy. The numerical estimations of  $A^U$  from the calculated values of  $G_V$  and  $G_R$  for the considered materials are given in Table 2. The obtained results via  $A^U$  confirm the already obtained results using other indexes;  $\text{Li}_2\text{Te}$  and

$\text{Na}_2\text{Te}$  show a weak anisotropy while  $\text{K}_2\text{Te}$  and  $\text{Rb}_2\text{Te}$  are very close to the isotropic limit.

- (i) Debye temperature  $\theta_D$  is a fundamental parameter that is closely related to many physical properties of solids, such as specific heat, melting temperature, thermal expansion coefficient, elastic constants and heat conductivity. One of the standard methods to calculate the Debye temperature ( $\theta_D$ ) is from the elastic constants

**Table 4**  
Phonon frequencies at high symmetry points X and L (in  $\text{cm}^{-1}$ ) for the  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  and  $\text{Rb}_2\text{Te}$  compounds.

	$\text{Li}_2\text{Te}$	$\text{Na}_2\text{Te}$	$\text{K}_2\text{Te}$	$\text{Rb}_2\text{Te}$
$L_{TA}$	53.52 <sup>a</sup> , 50.93 <sup>b</sup>	45.72 <sup>a</sup> , 46.29 <sup>c</sup>	39.73 <sup>a</sup>	31.95 <sup>a</sup>
$L_{LA}$	102.80 <sup>a</sup> , 103.28 <sup>b</sup>	94.30 <sup>a</sup> , 94.83 <sup>c</sup>	83.92 <sup>a</sup>	64.94 <sup>a</sup>
$L_{TO1}$	250.62 <sup>a</sup> , 284.57 <sup>b</sup>	141.32 <sup>a</sup> , 153.12 <sup>c</sup>	100.50 <sup>a</sup>	68.26 <sup>a</sup>
$L_{LO1}$	252.04 <sup>a</sup> , 287.56 <sup>b</sup>	143.14 <sup>a</sup> , 154.10 <sup>c</sup>	103.94 <sup>a</sup>	77.30 <sup>a</sup>
$L_{TO2}$	260.78 <sup>a</sup> , 295.62 <sup>b</sup>	148.29 <sup>a</sup> , 162.60 <sup>c</sup>	111.57 <sup>a</sup>	80.00 <sup>a</sup>
$L_{LO2}$	334.25 <sup>a</sup> , 356.65 <sup>b</sup>	171.73 <sup>a</sup> , 179.38 <sup>c</sup>	118.77 <sup>a</sup>	82.66 <sup>a</sup>
$X_{TA}$	75.34 <sup>a</sup> , 71.91 <sup>b</sup>	66.43 <sup>a</sup> , 66.93 <sup>c</sup>	57.65 <sup>a</sup>	47.60 <sup>a</sup>
$X_{LA}$	101.47 <sup>a</sup> , 105.52 <sup>b</sup>	93.78 <sup>a</sup> , 96.30 <sup>c</sup>	74.46 <sup>a</sup>	48.16 <sup>a</sup>
$X_{TO1}$	217.35 <sup>a</sup> , 253.77 <sup>b</sup>	108.37 <sup>a</sup> , 124.95 <sup>c</sup>	78.78 <sup>a</sup>	50.87 <sup>a</sup>
$X_{LO1}$	220.52 <sup>a</sup> , 251.72 <sup>b</sup>	112.65 <sup>a</sup> , 120.74 <sup>c</sup>	83.25 <sup>a</sup>	80.78 <sup>a</sup>
$X_{TO2}$	270.86 <sup>a</sup> , 308.98 <sup>b</sup>	164.23 <sup>a</sup> , 177.94 <sup>c</sup>	122.89 <sup>a</sup>	86.35 <sup>a</sup>
$X_{LO2}$	381.47 <sup>a</sup> , 407.17 <sup>b</sup>	201.29 <sup>a</sup> , 209.89 <sup>c</sup>	139.79 <sup>a</sup>	90.24 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Present work (PP-PW, GGA08).

<sup>b</sup> Ref. [10] (PP-PW, LDA).

<sup>c</sup> Ref. [9] (PP-PW, LDA).

**Table 5**

The assignment of the vibrational modes, their frequencies (in  $\text{cm}^{-1}$ ) and their activities at the Brillouin zone center for the  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  and  $\text{Rb}_2\text{Te}$  along with available theoretical results.

Symmetry	$\text{Li}_2\text{Te}$	$\text{Na}_2\text{Te}$	$\text{K}_2\text{Te}$	$\text{Rb}_2\text{Te}$	Activity
$T_g$	282.16 <sup>a</sup> 317.27 <sup>b</sup>	157.31 <sup>a</sup> 169 <sup>c</sup> , 168 <sup>d</sup>	111.60 <sup>a</sup>	82.37 <sup>a</sup>	Raman
$E_u$ (TO)	234.05 <sup>a</sup> 270.47 <sup>b</sup>	138.10 <sup>a</sup> 152 <sup>c,d</sup>	106.36 <sup>a</sup>	71.94 <sup>a</sup>	Infrared
$A_{2u}$ (LO)	321.24 <sup>a</sup> 335.84 <sup>b</sup>	185.09 <sup>a</sup> 190 <sup>c,d</sup>	140.17 <sup>a</sup>	110.42 <sup>a</sup>	Infrared
$\omega_{LO} - \omega_{TO}$	87.19	46.99	34.81	28.05	

<sup>a</sup> Present work (using PP-PW with GGA08).

<sup>b</sup> Ref. [10].

<sup>c</sup> Ref. [9].

<sup>d</sup> Ref. [5] (using PP-PW with LDA).

via the following equation [55]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{\rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} V_m \quad (13)$$

In Eq. (13),  $V_m$  is the averaged sound velocity,  $h$  is the Planck's constant,  $k_B$  is the Boltzmann's constant,  $\rho$  is the mass density,  $n$  is the number of atoms in the unit-cell and  $M$  is the mass of atoms contained in the unit-cell.  $V_m$  is given by the following expression:

$$V_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{V_l^3} + \frac{1}{V_t^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (14)$$

Here,  $V_l$  and  $V_t$  are the longitudinal and transverse elastic wave velocities defined by the following expressions [56]:

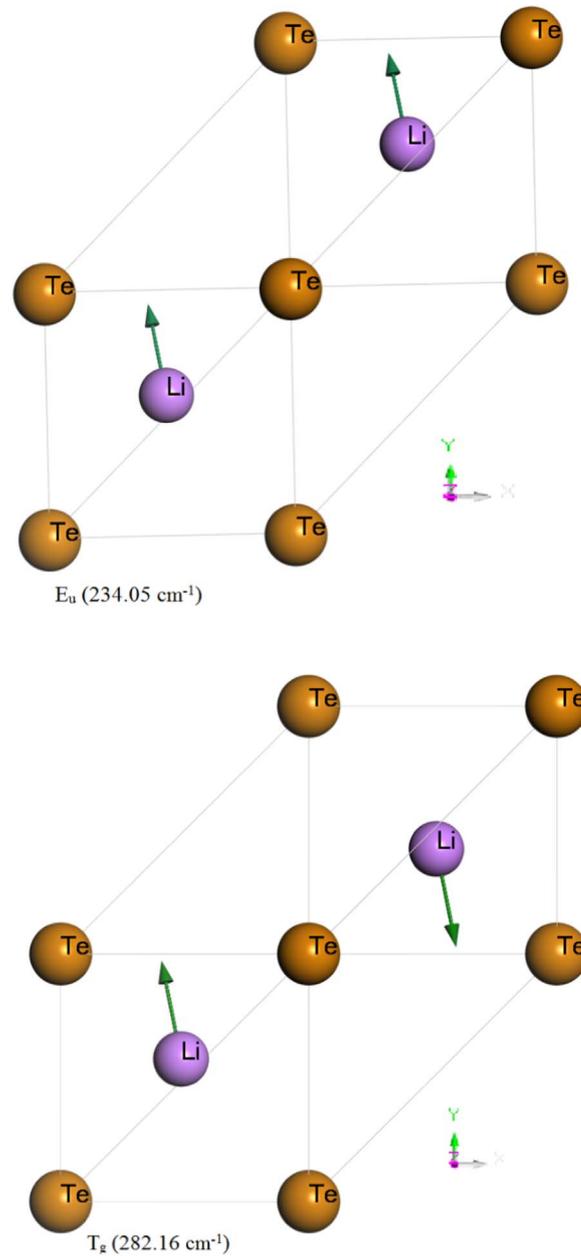
$$V_l = \left( \frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}}; \quad V_t = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

The calculated Debye temperature  $\theta_D$  and the isotropic sound velocities of the investigated compounds are listed in Table 2. The progressive decreasing of the average sound velocities in the  $M_2\text{Te}$  series in the sequence:  $\text{Li}_2\text{Te} \rightarrow \text{Na}_2\text{Te} \rightarrow \text{K}_2\text{Te} \rightarrow \text{Rb}_2\text{Te}$  explains the lowering of the Debye temperatures in the same sequential order.

### 3.3. Dynamical properties

#### 3.3.1. Phonon dispersions and density of states

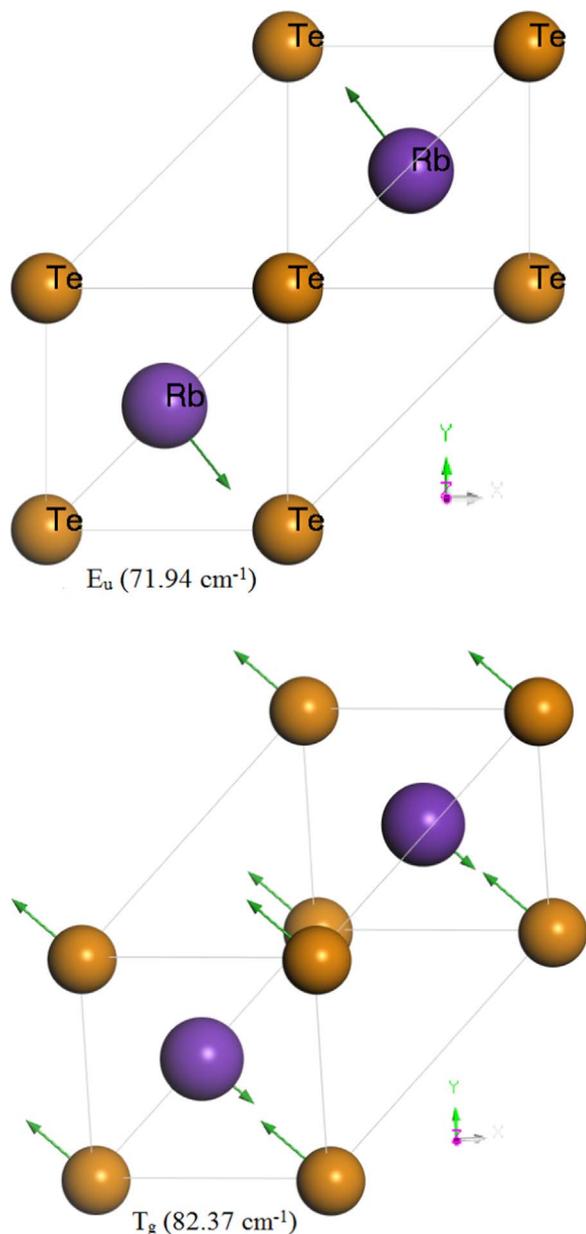
Phonons are the elementary excitations that influence some physi-



**Fig. 3.** Schematic representation of  $E_u$  ( $234.05 \text{ cm}^{-1}$ ) and  $T_g$  ( $282.16 \text{ cm}^{-1}$ ) optical phonon modes in  $\text{Li}_2\text{Te}$ , with atomic displacements at the  $\Gamma$  point (arrows).

cal properties especially the thermodynamic behavior. Therefore, a systematic characterization of the phonon density of states and the dispersion relations for the alkali metal tellurides is highly desirable. The calculated phonon dispersion curves along several high symmetry directions in the Brillouin zone (BZ) and the corresponding total and projected atomic phonon densities of states (TDOS and PDOS) spectra for the  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  and  $\text{Rb}_2\text{Te}$  compounds at the optimized lattice parameters are displayed in Fig. 2. The primitive-cell of the cubic anti- $\text{Ca}_2\text{F}$ -type structure contains three atoms that give rise to nine phonon modes for a given wave vector  $q$ ; three are acoustic modes and six are optical ones. Analysis of the calculated phonon dispersion curves and the DOS spectra allows us to make the following conclusions:

- No imaginary phonon frequency is observed in the entire BZ, demonstrating that the investigated four alkali metal tellurides are dynamically stable.



**Fig. 4.** Schematic representation of  $E_u$  ( $71.94 \text{ cm}^{-1}$ ) and  $T_g$  ( $82.37 \text{ cm}^{-1}$ ) optical phonon modes in  $\text{Li}_2\text{Te}$ , with atomic displacements at the  $\Gamma$  point (arrows).

**Table 6**

Electronic and static dielectric constants ( $\epsilon_\infty$  and  $\epsilon_0$ , respectively), contribution to the dielectric constant from the IR-active phonon modes ( $\epsilon_0^{lat}$ ), Born effective charges for the cations ( $Z^*(M)$ : Li, Na, K, Rb) and the anions ( $Z^*(\text{Te})$ ), static refractive index ( $n(0)$ ) and static reflectivity ( $R(0)$ ) for the  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  and  $\text{Rb}_2\text{Te}$  compounds.

s	$\epsilon_\infty$	$\epsilon_0$	$\epsilon_0^{lat}$	$n(0)$	$Z^*(M)$	$Z^*(\text{Te})$	$R(0)$
<b><math>\text{Li}_2\text{Te}</math></b>	4.97	9.36	4.39	3.06	1.023	-2.04	0.26
<b><math>\text{Na}_2\text{Te}</math></b>	4.26	7.65	3.39	2.77	1.031	-2.06	0.22
	4.45 <sup>a</sup>				0.954 <sup>a</sup>	-1.908 <sup>a</sup>	
<b><math>\text{K}_2\text{Te}</math></b>	3.53	6.14	2.61	2.48	0.97	-1.95	0.18
<b><math>\text{Rb}_2\text{Te}</math></b>	3.43	6.16	2.73	2.48	1.01	-2.03	0.18

<sup>a</sup> Ref. [9].

(ii) The main features of the obtained phonon dispersion curves are very close to those previously reported for  $\text{Li}_2\text{Te}$  [10] and  $\text{Ca}_2\text{Te}$  [5,9], which were obtained using the PP-PW method with the

local density approximation (LDA). We note here that the phonon dispersion curves are available in the scientific literature only for the  $\text{Li}_2\text{Te}$  and  $\text{Na}_2\text{Te}$  compounds. Therefore, this study is the first theoretical prediction of the lattice dynamical properties for the  $\text{K}_2\text{Te}$  and  $\text{Rb}_2\text{Te}$  systems.

- (iii) The curves of the longitudinal acoustic (LA) and transverse acoustic (TA) modes have a linear behavior in the neighbouring of the  $\Gamma$  point.
- (iv) From Fig. 2, one can observe that the gap between the acoustic and optical branches decreases when going from  $\text{Li}_2\text{Te}$  to  $\text{Na}_2\text{Te}$  to  $\text{K}_2\text{Te}$  to  $\text{Rb}_2\text{Te}$  in the  $M_2\text{Te}$  series. There is a clear gap between the acoustic and optical branches in the phonon dispersion curves of the  $\text{Li}_2\text{Te}$  and  $\text{Na}_2\text{Te}$  compounds, which merely reflects the large mass difference between the anion Te and the cations Li and Na. The  $\text{Li}_2\text{Te}$  and  $\text{Na}_2\text{Te}$  phonon dispersion spectra exhibit great similarities; the main differences are in the magnitudes of frequencies and the gap separating the optical branches from the acoustic ones. This mentioned gap does not appear at all in the  $\text{K}_2\text{Te}$  and  $\text{Rb}_2\text{Te}$  compounds. Besides, in the  $\text{Rb}_2\text{Te}$  phonon dispersion spectrum, there is an overlapping between the acoustic and optical branches.
- (v) The longitudinal optical branch (LO) exhibit an upward dispersion in  $\text{Li}_2\text{Te}$  and  $\text{Na}_2\text{Te}$ , a flat dispersion in  $\text{K}_2\text{Te}$  and a downward dispersion in  $\text{Rb}_2\text{Te}$  along the  $\Gamma$ -X direction while it shows an upward dispersion along the L- $\Gamma$  direction in the four considered compounds and this dispersion increases from  $\text{Li}_2\text{Te}$  to  $\text{Rb}_2\text{Te}$ .
- (vi) The calculated phonon frequencies for the considered compounds at the high symmetry points X, L, W and  $\Gamma$  are summarized in Tables 3, 4. By comparing the phonon frequencies at these mentioned  $k$ -points, one can appreciate that the substitutions of the alkali metal in the  $M_2\text{Te}$  series in the sequence:  $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb}$  causes a downshift of all the phonon frequencies. The width of the phonon band frequencies is approximately  $381 \text{ cm}^{-1}$  in  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $201 \text{ cm}^{-1}$  in  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $140 \text{ cm}^{-1}$  in  $\text{K}_2\text{Te}$  and  $110 \text{ cm}^{-1}$  in  $\text{Rb}_2\text{Te}$ . The  $1/\sqrt{m_{re}}$ , where  $m_{re}$  is the reduced mass of all the atoms involved in the vibration, is equal to approximately 0.3897 in  $\text{Li}_2\text{Te}$ , 0.2266 in  $\text{Na}_2\text{Te}$ , 0.1828 in  $\text{K}_2\text{Te}$  and 0.1398 in  $\text{Rb}_2\text{Te}$ . These results indicate that the width of the phonon band frequencies is proportional to  $1/\sqrt{m_{re}}$ . This trend may be attributed to the fact that the frequency of a harmonic oscillator can be calculated from the expression  $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ , where  $k$  is the force constant of the bond.
- (vii) The total and projected atomic phonon densities (TDOS and PDOS) are depicted in the right panels of Fig. 2. The obtained DOS spectra are in good agreement with the available ones in the scientific literature for the  $\text{Li}_2\text{Te}$  [10] and  $\text{Na}_2\text{Te}$  [5,9] compounds. It is known that the character of the lattice vibrational spectra of solids is governed by both the masses of the constituent atoms and the chemical bonding strengths. One can easily observe that the phonon spectra of the  $\text{Li}_2\text{Te}$  and  $\text{Na}_2\text{Te}$  compounds are divided in two intervals of allowed frequencies separated by an obvious gap. The lower frequency interval, containing only acoustic modes, is attributed to the vibrations of the Te atom while the higher frequency, interval containing only optical modes, is due to the motions of the M (M: Li, Na) atom. The lighter atoms, i.e., Li and Na, move with higher frequencies and the heavier atom, i.e., Te, move with lower frequencies. In the case of  $\text{K}_2\text{Te}$ , one can observe that the low lying optical phonon modes have interaction with the acoustic phonon modes but it is still that the contribution of the Te (K) atom motion is mostly in the acoustic branches (optical branches) and its contribution to the optical branches (acoustic branches) is rather small. In the case of  $\text{Rb}_2\text{Te}$ , these two frequency intervals practically merge and both Rb and Te atom vibrations contribute

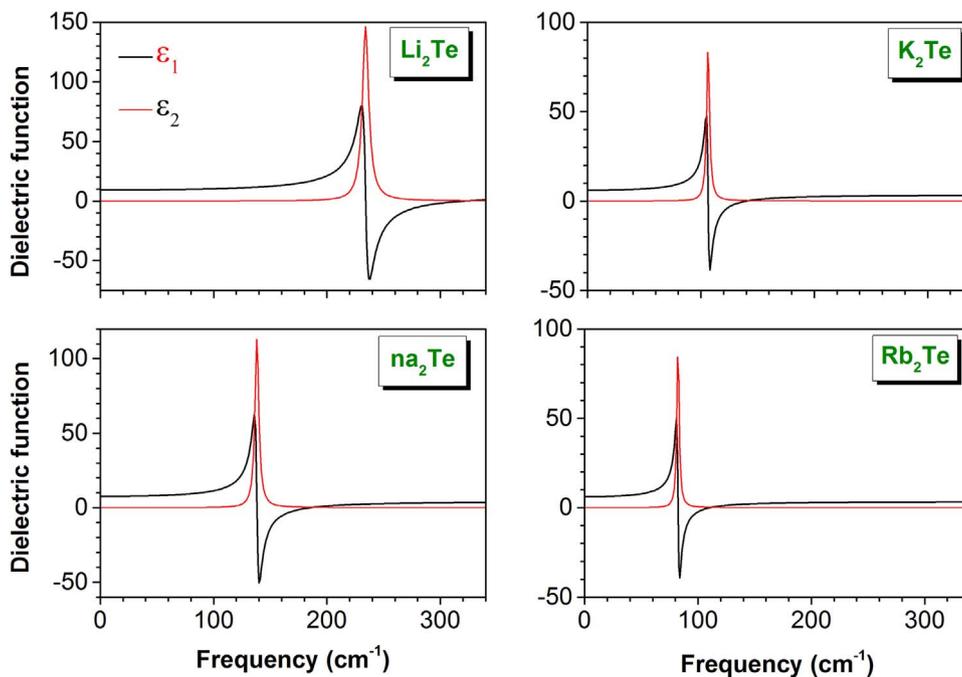


Fig. 5. Calculated real ( $\epsilon_1$ ) and imaginary ( $\epsilon_2$ ) parts of the dielectric function dielectric spectra for the  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  and  $\text{Rb}_2\text{Te}$  compounds. The damping was chosen to be 3% of the frequency.

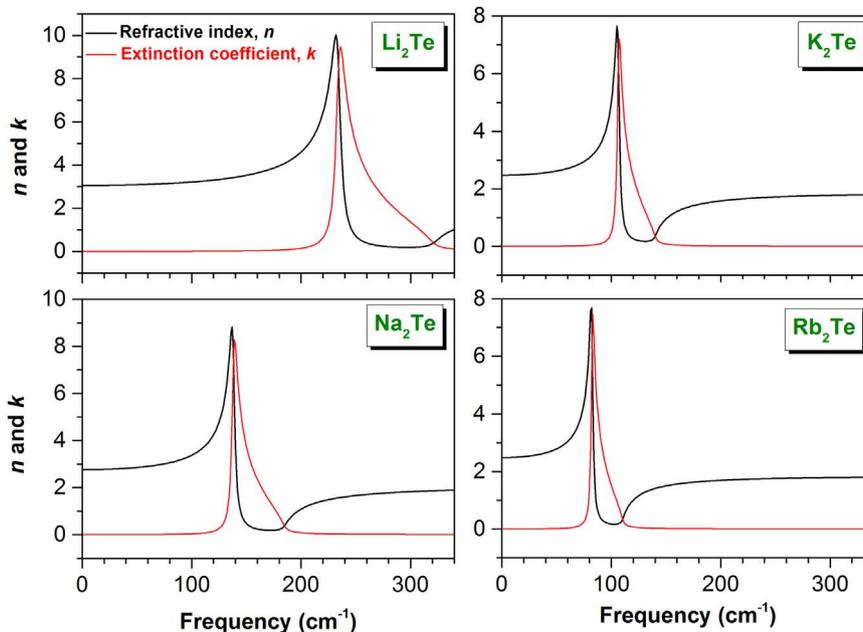


Fig. 6. Calculated infrared refractive index  $n$  and extinction coefficient  $k$  spectra for the  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  and  $\text{Rb}_2\text{Te}$  compounds. The damping was chosen to be 3% of the frequency.

with comparably intensities to the acoustic and optical branches. From Fig. 2, one can see that the contributions of the M (M: Li, Na, K, Rb) atom in the lower frequency interval and that of the Te atom in the higher frequency interval increase when going from  $\text{Li}_2\text{Te}$  to  $\text{Rb}_2\text{Te}$ . This indicates that the character of the lattice vibrational spectra of the considered solids is governed by the masses of the constituent atoms.

### 3.3.2. Zone center phonon and dielectric properties

The lattice vibration modes with  $q \approx 0$  play a dominant role in the Raman scattering and infrared absorption. According to the group theory analysis, the irreducible representations of the optical phonon

modes at the Brillouin center,  $\Gamma$  point, are:

$$\Gamma_{\text{Optical}} = E_u(\text{IR}) + T_g(\text{R}) + A_{2u}(\text{IR}) \tag{16}$$

Here, (IR) stands for infrared-active and (R) for Raman-active,  $A_{2u}$  is a single degenerate mode;  $E_u$  is a doubly degenerated modes and  $T_g$  are triply degenerated modes. The subscripts u and g represent the symmetric mode and the anti-symmetric one in the anti-symmetric center. The calculated phonon frequencies of these vibrational modes are given in Table 5 together with their optical activities and along with the available theoretical results in the scientific literature. Unfortunately, no experimental findings are available in the scientific literature to be compared with our results. The obtained results are in

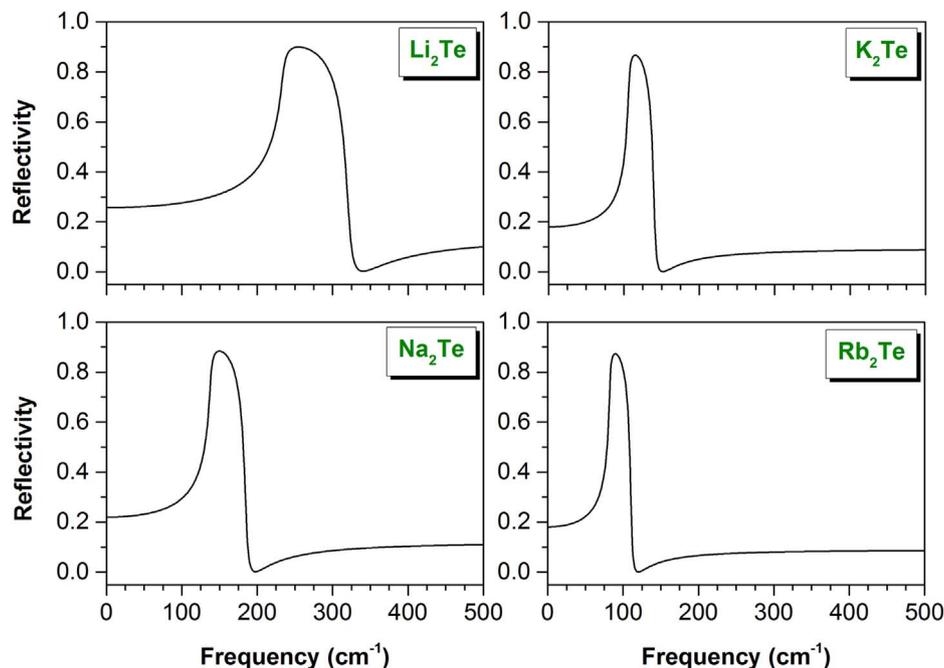


Fig. 7. Calculated infrared reflectance spectra for the  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  and  $\text{Rb}_2\text{Te}$  compounds. The damping was chosen to be 3% of the frequency.

reasonable agreement with the available theoretical data for the  $\text{Li}_2\text{Te}$  [10] and  $\text{Na}_2\text{Te}$  [5,9] compounds. The triply degenerated phonon mode  $T_g$  (without the LO-TO splitting) splits by the macroscopic Coulomb field into  $E_u(\text{TO})$  and  $A_{2u}(\text{LO})$  phonon modes. The  $\omega_{LO} - \omega_{TO}$  splitting is given in Table 5. One can observe that the  $\omega_{LO} - \omega_{TO}$  splitting decreases when going from  $\text{Li}_2\text{Te}$  to  $\text{Rb}_2\text{Te}$  in the  $\text{M}_2\text{Te}$  series, indicating that the oscillator strength decreases in the same sequence. Generally, there are two factors that may control the relative positions of the LO and TO frequencies in materials: ionicity and mass ratio between the anion and cation. The LO-TO splitting, which is equal to approximately  $87 \text{ cm}^{-1}$  in  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $47 \text{ cm}^{-1}$  in  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $34 \text{ cm}^{-1}$  in  $\text{K}_2\text{Te}$  and  $28 \text{ cm}^{-1}$  in  $\text{Rb}_2\text{Te}$ , shows a linear feature when it is plotted as a function of  $\sqrt{m_{\text{Te}}/m_{\text{M}}}$ , where  $m_{\text{Te}}$  is the mass of the Te atom and  $m_{\text{M}}$  is the mass of the M atom (M: Li, Na, K, Rb). The  $\sqrt{m_{\text{Te}}/m_{\text{M}}}$  is approximately 4.29 in  $\text{Li}_2\text{Te}$ , 2.35 in  $\text{Na}_2\text{Te}$ , 1.80 in  $\text{K}_2\text{Te}$  and 1.22 in  $\text{Rb}_2\text{Te}$ . Thus, we conclude that the LO-TO splitting is mainly influenced by the mass ratio between the cation and anion. It is found that the studied materials have 3 infrared-active optical modes and 3 Raman-active optical modes. From Table 5, one can note that our obtained values are slightly smaller than those reported in the scientific literature. This slight difference may be attributed to the fact that the GGA08 functional used in our work is different from the LDA used in the other calculations; each exchange-correlation potential is known by its own inherent defects. Fig. 3 shows a schematic representation of the optical phonon  $E_u$  ( $234 \text{ cm}^{-1}$ ) and  $T_g$  ( $282 \text{ cm}^{-1}$ ) modes in  $\text{Li}_2\text{Te}$  as representative for the  $\text{M}_2\text{Te}$  (M: Li, Na) compounds with the atomic displacements at the  $\Gamma$  point. Fig. 4 shows a schematic representation of the optical phonon  $E_u$  ( $69 \text{ cm}^{-1}$ ) and  $T_g$  ( $79 \text{ cm}^{-1}$ ) modes for  $\text{Rb}_2\text{Te}$  as a representative for the  $\text{M}_2\text{Te}$  (M: K, Rb) with the atomic displacements at the  $\Gamma$  point. Only the Li atom vibrations contribute to the optical modes in  $\text{Li}_2\text{Te}$  while both Rb and Te atoms contribute to the  $T_g$  optical modes. In the  $E_u$  mode, the vibration directions of the neighbouring Li atoms are opposite but in the  $T_g$  mode, they move in the same direction.

The low-frequency electronic dielectric ( $\epsilon_{\alpha,\beta}(\infty)$ ) and the Born effective charges ( $Z_{\alpha,\beta}^*$ ) are defined by the following relationships:

$$\epsilon_{\alpha,\beta}(\infty) = 1 + 4\pi \frac{\partial P_{\alpha}}{\partial E_{\beta}} \quad (17)$$

$$Z_{\alpha\beta}^*(k) = \frac{V}{e} \frac{\partial P_{\alpha}}{\partial u_{\beta}(k)} \quad (18)$$

Here,  $\mathbf{P}$  is the macroscopic electronic polarization by the screened electric field  $\mathbf{E}$  and  $u_{\beta}(k)$  is the displacement of the  $k$  atom. Owing to the cubic symmetry of the considered compounds, the dielectric polarization and Born effective charges are isotropic and consequently the macroscopic electronic dielectric ( $\epsilon_{\alpha,\beta}(\infty)$ ) and Born effective charges ( $Z_{\alpha,\beta}^*$ ) tensors are diagonal with only one non-zero independent component. The calculated values for the electronic dielectric function  $\epsilon_{\infty}$  and Born effective charges  $Z^*$  for anions and cations of the examined systems are listed in Table 4 and compared to the available findings in the scientific literature. There is a good agreement between our results and the available data in the scientific literature [9]. Our obtained values for the Born effective charges are very close to the nominal ionic value of  $-2$  for the Te atom and  $+1$  for the M (M: Li, Na, K, Rb) alkali atom. These results demonstrate the strong ionic character of the M-Te bonds and the weakness of the covalent character contributions in these bonds.

### 3.3.3. Infrared response

Usually, only the contribution of the electronic polarizations to the dielectric function is taken into account when studying the optical properties of materials. However, in the infrared region of the light spectrum – i.e., low frequency electric field –, the ionic materials absorb and reflect light strongly due to the interaction of the electrical field with transverse optical infrared-active phonons [9,57]. Therefore, in the condition of low-frequency electric field, we should take into account both the electronic and ionic polarizations. In this case, the dielectric function is given by the following relationship [57,58]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + j\epsilon_2(\omega) = \epsilon_{\infty} + \epsilon_{\infty} \sum_m \frac{\omega_{LO,m}^2 - \omega_{TO,m}^2}{\omega_{TO,m}^2 - \omega^2 + j\gamma\omega} \quad (19)$$

Here,  $\epsilon_1(\omega)$  and  $\epsilon_2(\omega)$  are the frequency-dependent real and imaginary parts, respectively, of the dielectric function  $\epsilon(\omega)$ ,  $\omega_{TO,m}$  and  $\omega_{LO,m}$  are the transverse and longitudinal optical mode frequencies, respectively, and  $\gamma$  is the damping coefficient. The calculated dielectric spectra of the considered materials in the frequency range  $0\text{--}350 \text{ cm}^{-1}$  are depicted in Fig. 4. In the case of an electrostatic field, the static

dielectric constant  $\epsilon_0$  ( $\epsilon_0 = \epsilon(0)$ ) is given by the following expression:

$$\epsilon_0 = \epsilon_\infty + \epsilon_\infty \sum_m \frac{\omega_{LO,m}^2 - \omega_{TO,m}^2}{\omega_{TO,m}^2} \quad (20)$$

The static dielectric constant  $\epsilon_0$  can be also calculated using the Lyddane-Sachs-Teller relationship:

$$\epsilon_0 = \epsilon_\infty \prod_m \frac{\omega_{LO,m}^2}{\omega_{TO,m}^2} \quad (21)$$

The calculated static dielectric constants  $\epsilon_0$  for the studied materials and the contributions of the infrared-active phonon modes to  $\epsilon_0$  ( $\epsilon_0^{lat}$ ) are listed in Table 6. From these obtained results, one can note that the studied  $M_2Te$  compounds have an electronic dielectric constant slightly larger than that of the lattice contribution. From the dielectric function dispersion ( $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + j\epsilon_2(\omega)$ ), one can calculate the dispersion relations for the refractive index  $n(\omega)$ , extinction coefficient  $k(\omega)$  and reflectivity coefficient  $R(\omega)$  using the following relationships:

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{1}{2}(\epsilon_1(\omega) + \sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)})} \quad (22)$$

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{1}{2}(-\epsilon_1(\omega) + \sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)})} \quad (23)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1} \right|^2 = \frac{(n(\omega) - 1)^2 + k^2(\omega)}{(n(\omega) + 1)^2 + k^2(\omega)} \quad (24)$$

The refractive index  $n(\omega)$  and extinction coefficient  $k(\omega)$  spectra of the  $M_2Te$  series are depicted in Fig. 5 and the reflectivity  $R(\omega)$  spectra are shown in Fig. 6. The static refractive index  $n(0)$  and static reflectivity  $R(0)$  are listed in Table 6. Fig. 6 shows that a strong infrared reflection, higher than 40%, occurs in the range 138–320  $\text{cm}^{-1}$  (between  $\omega_{TO}$  and  $\omega_{LO}$ ) in  $\text{Li}_2\text{Te}$ , 121–183  $\text{cm}^{-1}$  in  $\text{Na}_2\text{Te}$ , 97–139  $\text{cm}^{-1}$  in  $\text{K}_2\text{Te}$  and 76–110  $\text{cm}^{-1}$  in  $\text{Rb}_2\text{Te}$  because the infrared-active modes, resulting in a poor transmission property in this range. The reflectivity attains its maximum (between 85% and 90%) at 255  $\text{cm}^{-1}$  in  $\text{Li}_2\text{Te}$ , 150  $\text{cm}^{-1}$  in  $\text{Na}_2\text{Te}$ , 115  $\text{cm}^{-1}$  in  $\text{K}_2\text{Te}$  and at 89  $\text{cm}^{-1}$  in  $\text{Rb}_2\text{Te}$  (Fig. 7).

## 4. Conclusions

In summary, we investigated the structural, elastic and lattice dynamical properties of a series of alkali metal tellurides with the antiperovskite structure,  $M_2Te$  ( $M$ : Li, Na, K and Te), using the DFT and DFPT with the GGA-PBEsol. The calculated equilibrium lattice parameters fit very well with the measured ones. The calculated single-crystal and polycrystalline elastic constants and their related properties reveal that the examined compounds are mechanically stable and characterized by a weak resistance to external applied strains. The phonon dispersion curves show that the investigated compounds are dynamically stable. The calculated phonon densities reveal that the acoustic modes are due principally to the Te atom vibration and the optical modes are due to the M atom vibration in the  $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$  and  $\text{K}_2\text{Te}$  compounds. In  $\text{Rb}_2\text{Te}$ , both atoms Rb and Te contribute comparatively in both acoustic and optical modes. The Raman and infrared frequencies were obtained and assigned using the irreducible representation of the symmetry group at the center of Brillouin zone. The electronic contribution to the dielectric constant is slightly larger than the lattice vibration one. We have investigated the dielectric properties and the infrared response spectra.

## References

- [1] E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, Lattice structure of the oxides, sulfides, selenides and tellurides of lithium, sodium and potassium, *Z. Elektrochem.* 40 (1934) 588–593.
- [2] S.M. Alay-E-Abbas, N. Sabir, Y. Saeed, A. Shaikat, First-principles study of structural and electronic properties of alkali metal chalcogenides:  $m_2Ch$  [ $M$ : Li, Na, K, Rb;  $Ch$ : O, S, Se, Te], *Int. J. Mod. Phys. B* 25 (2011) 3911–3925.
- [3] R.D. Eithiraj, G. Jaiganesh, G. Kalpana, M. Rajagopalan, First-principles study of electronic structures and ground-state properties of alkali-metal sulfides –  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$  and  $\text{Rb}_2\text{S}$ , *Phys. Status Solidi (b)* 244 (2007) 1337–1346.
- [4] R.D. Eithiraj, G. Jaiganesh, G. Kalpana, M. Rajagopalan, First-principles study of electronic structures and ground-state properties of alkali-metal selenides and tellurides ( $M_2A$ ) [ $M$ : Li, Na, K;  $A$ : Se, Te], *Int. J. Mod. Phys. B* 23 (2009) 5027–5037.
- [5] X. Zhang, C. Hing, H. Ma, G. Shi, Z. Li, First-principles study on lattice dynamics, thermodynamics and elastic properties of  $\text{Na}_2\text{Te}$  under high pressure, *Phys. Scr.* 88 (2013) 035602.
- [6] R.D. Eithiraj, G. Kalpana, Magnetism induced by nonmagnetic dopant in  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  and  $\text{Rb}_2\text{O}$ : first-principles calculations, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 2316–2321.
- [7] B. Bahloul, L. Amirouche, A. Dekhira, A. Bentabet, Ab initio study of the structural, electronic and elastic properties of anti-fluorite  $\text{Li}_2X$  ( $X=\text{S}$  and  $\text{Te}$ ) compounds under pressure effect, *Comput. Mater. Sci.* 86 (2014) 49–56.
- [8] X. Zhang, C. Hing, H. Ma, G. Shi, Z. Li, A first-principles study on lattice dynamics, thermodynamics and elastic properties of lithium selenide under high pressure, *Comput. Mater. Sci.* 79 (2013) 903–907.
- [9] F. Kalarasse, B. Bennecer, Elastic properties and lattice dynamics of alkali chalcogenide compounds  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{Se}$  and  $\text{Na}_2\text{Te}$ , *Comput. Mater. Sci.* 50 (2011) 1806–1810.
- [10] X.D. Zhang, H.F. Shi, Lattice dynamics, thermodynamics and elastic properties of  $\text{Li}_2\text{Te}$  under high pressure: first principles study, *Mater. Sci. Technol.* 30 (2014) 732–738.
- [11] S.V. Syrotyuk, V.M. Shved, Quasiparticle electronic band of the alkali metal chalcogenides, *Condens. Matter Phys.* 18 (2015).
- [12] S.M. Alay-E-Abbas, A. Shaikat, FP-LAPW calculations of structural, electronic and optical properties of alkali metal tellurides:  $M_2\text{Te}$  [ $M$ : Li, Na, K and Rb], *J. Met. Sci.* 46 (2011) 1027–1037.
- [13] H. Kikuchi, H. Iyetomi, A. Hasegawa, Insight into the origin of superionic conductivity from electronic structure theory, *J. Phys.: Condens. Matter* 10 (1998) 11439–11448.
- [14] W. Bührer, H. Bill, Lattice dynamics of  $\text{Na}_2\text{S}$ , *J. Phys. C: Solid State Phys.* 13 (1980) 5495404.
- [15] P.M. Mjwara, J.D. Comins, P.E. Ngoepe, W. Bührer, H. Bill, Brillouin scattering investigation of the high temperature diffuse phase transition in  $\text{Li}_2\text{S}$ , *Phys.: Condens. Matter* 3 (1991) 4289–4292.
- [16] H. Khachai, R. Khenata, A. Bouhemadou, A. Haddou, A.H. Reshak, B. Amrani, D. Rached, B. Soudini, FP-APW-l0 calculations of the electronic and optical properties of alkali metal sulfides under pressure, *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 095404.
- [17] H. Khachai, R. Khenata, A. Bouhemadou, A.H. Reshak, A. Haddou, M. Rabah, B. Soudini, First principles study of the elastic properties in  $X_2\text{S}$  ( $X=\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$  and  $\text{Rb}$ ) compounds under pressure effect, *Solid State Commun.* 147 (2008) 178.
- [18] Hyungjun Noh, Jongchan Song, Jung-Ki Park, Hee-Tak Kim, A new insight on capacity fading of lithium-sulfur batteries: the effect of  $\text{Li}_2\text{S}$  phase structure, *J. Power Sources* 293 (2015) 329–335.
- [19] Md Jamal, G. Venugopal, Md Shareefuddin, M. Narasimha Chary, Sodium ion conducting glasses with mixed glass formers  $\text{NaI-Na}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ : application to solid-state battery, *Mater. Lett.* 39 (1999) 28–32.
- [20] Md Jamal, Md Shareefuddin, M. Narasimha Chary, Ionic transport and battery characterization studies on  $\text{NaI-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ , *J. Power Sources* 58 (1996) 217–219.
- [21] Motohiro Nagao, Akitoshi Hayashi, Masahiro Tatsumisago, Takahiro Ichinose, Tomoatsu Ozaki, Yoshihiko Togawa, Shigeo Mori,  $\text{Li}_2\text{S}$  nanocomposites underlying high-capacity and cycling stability in all-solid-state lithium-sulfur batteries, *J. Power Sources* 274 (2015) 471–476.
- [22] Ki. Bong Lee, Michael G. Beaver, Hugo S. Caram, Shivaji Sircar, Performance of  $\text{Na}_2\text{O}$  promoted alumina as  $\text{CO}_2$  chemisorbent in sorption-enhanced reaction process for simultaneous production of fuel-cell grade  $\text{H}_2$  and compressed  $\text{CO}_2$  from synthesis gas, *J. Power Sources* 176 (2008) 312–319.
- [23] Hong-Ki Lee, Joong-Pyo Shim, Mi-Ja Shim, Sang-Wook Kim, Ju-Seong Lee, The characteristics of synthesized potassium hexatitanate and the manufacturing process of the matrix, *Mater. Chem. Phys.* 45 (1996) 243–247.
- [24] D. Biserio, A. Di Bona, P. Paradisi, S. Valeri,  $\text{K}_2\text{Te}$  photocathode growth: a photoemission study, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 543–548.
- [25] X. Li, X. Zhao, Z. Chu, Z. Wang, Comparison study of  $\text{Rb}_2\text{Te}$  and  $\text{Cs}_2\text{Te}$  solar blind ultraviolet cathodes, *J. Vac. Sci. Technol.* 34 (2014) 808–813.
- [26] K. Seifert-Lorentz, J. Hafner, Crystalline intermetallic compounds in the K-Te system: the Zintl-Klemm principle revisited, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 094105.
- [27] X. Zhang, W. Jiang, Elastic, lattice dynamical, thermal stabilities and thermodynamic properties of  $\text{BiF}_3$ -type  $\text{Mg}_3\text{RE}$  compounds from first-principles calculations, *J. Alloy. Compd.* 663 (2016) 565.
- [28] X. Zhang, W. Jiang, First-principles investigation on vibrational, anisotropic elastic and thermodynamic properties for  $\text{Li}_2$  structure of  $\text{Al}_3\text{Er}$  and  $\text{Al}_3\text{Yb}$  under high pressure, *Philos. Mag.* 96 (2016) 320.
- [29] C.-Y. Yang, F.-P. Dai, R. Zhang, L.-H. Li, Q. Zhou, Elastic, phonon and thermodynamic properties of  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnAl}_2\text{S}_4$  compounds from first-principles calculations, *Solid State Sci.* 40 (2015) 7–12.
- [30] A. Benmakhlof, A. Bentabet, A. Bouhemadou, S. Maabed, R. Khenata, S. Bin-Omran, Structural, elastic, electronic and optical properties of  $\text{KAlQ}_2$  ( $Q = \text{Se}, \text{Te}$ ): a DFT study, *Solid State Sci.* 48 (2015) 72–81.
- [31] U. Koroglu, S. Cabuk, E. Deligoz, First-principles study of structural, elastic, electronic and vibrational properties of  $\text{BiCoO}_3$ , *Solid State Sci.* 34 (2014) 1–7.
- [32] J.-W. Yang, T. Gao, Y.-R. Gong, The disproportionation reaction phase transition, mechanical, and lattice dynamical properties of the lanthanum dihydrides under high pressure: a first principles study, *Solid State Sci.* 32 (2014) 76–82.

- [33] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, First principles methods using CASTEP, *Z. fuer Krist.* 220 (2005) 567.
- [34] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 10 (2008) 136406.
- [35] J.D. Pack, H.J. Monkhorst, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 1748.
- [36] T.H. Fischer, J. Almlof, General methods for geometry and wave function optimization, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 9768.
- [37] K. Refson, P.R. Tulip, S.J. Clark, Variational density-functional perturbation theory for dielectrics and lattice dynamics, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 155114.
- [38] K. Stöwe, S. Appel, Polymorphic forms of rubidium telluride  $Rb_2Te$ , *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 2725–2730.
- [39] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 30 (1944) 244–247.
- [40] M.L. Cohen, Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 7988.
- [41] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*, Oxford University Press, Oxford, 1985.
- [42] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Theory of Elasticity*, Course of Theoretical Physics, Pergamon Press, New York, 1980.
- [43] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, B.G. Teubner, Leipzig, Berlin, 1928.
- [44] A. Reuss, Berechnung der Fließgrenze, von Mischkristallen auf, Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle, *Z. für Angew. Math. und Mech.* 9 (1929) 49–58.
- [45] R. Hill, The elastic behaviour of a crystalline aggregate, 1952, *Proc. Phys. Soc. A* 65 (1952) 349.
- [46] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, Synthesis and design of superhard materials, *Annu. Rev. Mater. Res.* 31 (2001) 1.
- [47] S.F. Pugh, Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *Philos. Mag.* 45 (1954) 823–843.
- [48] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bokuta, I.N. Frantsevich (Ed.) *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook*, Kiev, Naukova Dumka, 1983, p. 60.
- [49] V. Tvergaard, J.W. Hutchinson, Microcracking in ceramics induced by thermal expansion anisotropy, *J. Am. Soc.* 71 (1988) 157–166.
- [50] P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi, B. Johansson, Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: application to  $TiSi_2$ , *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 4891.
- [51] P. Lloveras, T. Castán, M. Porta, A. Planes, A. Saxena, Influence of elastic anisotropy on structural nanoscale textures, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 165707.
- [52] C. Zener, *Elasticity and an elasticity of Metals*, University of Chicago Press, Chicago, 1948.
- [53] H. Chung, W.R. Buessem, in: F.W. Vahldiek, S.A. Mersol (Eds.), *Anisotropy in Single Crystal Refractory Compound*, 2, New York, 1968.
- [54] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, *Universal Elastic Anisotropy Index*, *Phys. Rev.*
- [55] O.L. Anderson, A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants, *J. Phys. Chem. Solids* 24 (1963) 909.
- [56] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and their Measurements*, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [57] X. Zhang, W. Wang, Q. Zeng, H. Li, First-principles study of the dielectric properties and infrared reflectance spectrum of  $Y_2O_3$ , *Solid State Commun.* 150 (2010) 360–363.
- [58] V. Zelezny, E. Cockayne, J. Petzelt, M.F. Limonov, D.E. Usvyat, V.V. Lemanov, A.A. Volkov, temperature dependence of infrared-active phonons in  $CaTiO_3$ : a combined spectroscopic and first-principles, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 224303.