



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT EN SCIENCES**

Spécialité *Physico-Chimie des matériaux*

Par :

**Mr. LAGOUN Brahim**

Sur le thème

---

**CALCUL *ab-initio* DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE  
QUELQUES NOUVEAUX MATERIAUX POTENTIELS  
POUR L'OPTIQUE NON LINEAIRE QUADRATIQUE**

---

Soutenu publiquement le 12 Decembre 2015 à Tlemccen devant le jury composé de :

|                        |                        |                        |                    |
|------------------------|------------------------|------------------------|--------------------|
| Mr MERAD Ghouti        | Professeur             | Université de Tlemccen | Président          |
| Mr BENTRIA Bachir      | Professeur             | Université de Laghouat | Directeur de thèse |
| Mr HOUARI Ahmed        | Professeur             | Université de Tlemccen | Examineur          |
| Mr MERAD<br>Abdelkarim | Professeur             | Université de Tlemccen | Examineur          |
| Mr BOUHADA<br>Youcef   | Maître de recherches A | URAER.Ghardaia         | Examineur          |

REPUBLIQUE ALGERENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE UNIVERSITÉ ABOU BAKR BEL-KAÏD TLEMCCEN

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



## THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN PHYSIQUE

Spécialité : *Physico-Chimie des matériaux*

Par

Mr. LAGOUN Brahim

Sur le Thème

CALCUL *ab-initio* DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE  
QUELQUES NOUVEAUX MATERIAUX POTENTIELS POUR  
L'OPTIQUE NON LINEAIRE QUADRATIQUE

Soutenue publiquement le : 12/12/2015 devant le jury composé de :

|                    |                      |                   |
|--------------------|----------------------|-------------------|
| Président          | Pr. MERAD Ghouti     | (Univ. Tlemcen)   |
| Directeur de thèse | Pr. BENTRIA Bachir   | (Univ. Laghouat)  |
| Examineurs         | Pr. HOUARI Ahmed     | (Univ. Tlemcen)   |
|                    | Pr. MERAD Abdelkarim | (Univ. Tlemcen)   |
|                    | Dr. BOUHADA Youcef   | (URAER. Ghardaia) |



# DÉDICACES

JE DÉDIE CE MODESTE TRAVAIL :

AUX ÂMES DE MES CHERS  
DÉFUNTS PARENTS

À MA CHÈRE ÉPOUSE QUI M'À  
SOUTENUE ET ENCOURAGÉ

À MES ENFANTS :

ABDALLAH, NAÇERA, NESRINE.

# Remerciements

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

*J'aimerais tout d'abord exprimer mes remerciements les plus vifs à mon directeur de mémoire Monsieur BENTRIA Bachir, Professeur à l'université de Laghouat. Je lui exprime particulièrement toute ma reconnaissance pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, de ses qualités humaines et de sa constante disponibilité.*

*J'exprime mes sincères remerciements à monsieur Merad Ghouti, Professeur à l'université de Tlemcen, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.*

*Je remercie également tous les membres de jury, en l'occurrence Messieurs : Houari Ahmed, Professeur à l'université de Tlemcen, Merad AbdelKarim, Professeur à l'université de Tlemcen ainsi que Bouhadda Youcef maître de recherches A à URÆR-Ghardaïa, pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Je tiens à remercier M<sup>lle</sup> H. I. Feraoun Professeur à l'université de Tlemcen pour son aide précieuse dès mes débuts dans ce domaine de recherche.*

*J'adresse mes vives reconnaissances à tous les membres du laboratoire de Physique des matériaux de l'université de Laghouat, où ce travail a été réalisé, notamment son directeur Mr Lefkheir Ibn-Khaldoun, qui m'ont encouragé et soutenue et les membres de notre équipe : Gueddouh Ahmed et Daham Tahar.*

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

# SOMMAIRE

|  |    |
|--|----|
| <b>Introduction générale</b>                                 | 1  |
| <b>Chapitre I L'optique non linéaire et ses matériaux</b>    |    |
| I.1 Introduction   | 6  |
| I.2 L'optique non linéaire                                   | 6  |
| I.2.1 L'optique non linéaire quadratique                     | 7  |
| I.2.2 Relations tensorielles                                 | 8  |
| I.3 Matériaux pour l'optique non linéaire                    | 10 |
| I.4 Classes des matériaux pour l'ONL                         | 12 |
| I.4.1 Matériaux inorganiques                                 | 13 |
| I.4.2 Matériaux organiques                                   | 15 |
| I.4.3 Matériaux hybrides                                     | 16 |
| I.5 Les iodates métalliques                                  |    |
| 16   |    |
| Référence  | 18 |
| <b>Chapitre II Le cadre théorique</b>                        |    |
| II.1 Introduction  | 21 |
| II.2 Equation de Schrödinger                                 | 21 |
| II.3 L'approximation de Born-Oppenheimer                     | 22 |
| II.4 L'approximation de Hartree et Hartree-Fock              | 23 |
| II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT           | 25 |
| II-5-1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn                       | 25 |
| II-5-2. L'approche de Kohn-Sham                              | 26 |
| II-6. Implémentation de la DFT pour les systèmes cristallins | 28 |
| II.6.1 Echantillonnage de la zone de Brillouin               | 29 |
| II.6.2 Les fonctions de la base                              | 30 |

|   |    |
|---|----|
| II.6.2.1 Les ondes planes et la méthode du pseudo potentiel | 30 |
| II.6.2.2 Methode des ondes planes augmentés linéarisés LAPW | 32 |
| II-7. La théorie de la fonctionnel de la densité perturbée  | 34 |
| II.8 La théorie moderne de la polarisation                  | 39 |
| II.8.1 les fonctions de Wannier                             | 42 |
| II.8.2 La perturbation du champ électrique                  | 43 |
| II.9 Les propriétés optiques linéaires et non linéaires     | 44 |
| II.9.1 La susceptibilité électrique linéaire                | 45 |
| II.9.2 Les propriétés optiques non linéaires                | 45 |
| Références  | 49 |

### **Chapitre III L'iodate de lithium $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>**

|  |    |
|--|----|
| III.1 Introduction                                     | 54 |
| III.2 Résultats et Discussions                         | 56 |
| III-2-1. Etude de convergence                          | 56 |
| III-2-2. Propriétés structurales                       | 60 |
| III-2-3. Structure électronique                        | 62 |
| III-2-4. Les propriétés élastiques et piézoélectriques | 66 |
| III-2-5. Les propriétés optiques linéaires             | 70 |
| III-2-6. Les propriétés non linéaires                  | 73 |
| III.3 Conclusion                                       | 74 |
| Références   | 75 |

### **Chapitre IV L'iodate de thallium TlIO<sub>3</sub>**

|   |    |
|---|----|
| IV.1 Introduction                                     | 78 |
| IV.2 Résultats et Discussions                         | 80 |
| IV-2-1. Etude de convergence                          | 80 |
| IV-2-2. Propriétés structurales                       | 83 |
| IV-2-3. Structure électronique                        | 85 |
| IV-2-4. Les propriétés élastiques et piézoélectriques | 88 |
| IV-2-5. Les propriétés optiques linéaires             | 90 |
| IV-2-6. Les propriétés non linéaires                  | 93 |
| IV.3 Conclusion                                       | 94 |
| Références  | 96 |

### **Chapitre V L'iodate de mercure Hg(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**

|   |            |
|---|------------|
| V.1 Introduction  | 98         |
| V.2 Résultats et Discussions                              | 98         |
| V-2-1. Etude de convergence                               | 98         |
| V-2-2. Propriétés structurales                            | 102        |
| V-2-3. Structure électronique                             | 104        |
| V-2-4. Les propriétés élastiques et piézoélectriques      | 107        |
| V-2-5. Les propriétés optiques linéaires                  | 110        |
| V-2-6. Les propriétés non linéaires                       | 112        |
| V.3. Conclusion   | 113        |
| Références  | 114        |
| <b>Chapitre VI Le <math>\text{NaI}_3\text{O}_8</math></b> |            |
| VI.1 Introduction   | 116        |
| VI.2 Résultats et Discussions                             | 117        |
| VI-2-1. Etude de convergence                              | 117        |
| VI-2-2. Propriétés structurales                           | 121        |
| VI-2-3. Structure électronique                            | 122        |
| VI-2-4. Les propriétés élastiques et piézoélectriques     | 125        |
| VI-2-5. Les propriétés optiques linéaires                 | 128        |
| VI-2-6. Les propriétés non linéaires                      | 130        |
| VI.3 Conclusion   | 130        |
| Références  | 131        |
| <b>Conclusion générale</b>                                | <b>133</b> |



## Tables des figures

|  |    |
|--|----|
| 1: le marché mondial des cristaux ONL par type   | 2  |
| 1-1. L'absorption de deux photons de fréquences $\nu$ et l'émission d'un photon de fréquence $2\nu$ .  | 8  |
| 1-2. Accord de phase par biréfringence.  | 11 |
| 2.1 : L'échantillonnage de la première zone de Brillouin.  | 29 |
| 3.1. Environnement de l'iode dans un groupement $\text{IO}_3$  | 55 |
| 3.2. La maille du $\alpha\text{-LiIO}_3$ .   | 55 |
| 3.3. Convergence de $E_{\text{tot}}$ en fonction de $RK_{\text{max}}$ .                                | 57 |
| 3.4. L'étude de convergence de $E_{\text{tot}}$ vs le nombre de points dans IBZ.                       | 57 |
| 3.5. L'étude de convergence de $E_{\text{tot}}$ (Ha) vs $E_{\text{cut}}$ (Ha) (nkpt=60).               | 59 |
| 3.6. L'étude de convergence de $E_{\text{tot}}$ vs nkpt ( $E_{\text{cut}}=60\text{Ha}$ )               | 59 |
| 3.7. L'énergie $E_{\text{tot}}$ (Ryd) en fonction du volume ( $\text{u.a}^3$ ).                        | 61 |
| 3.8. Les contours de la densité électronique dans un plan qui contient les trois atomes.               | 63 |
| 3.9. La densité électronique calculée à partir du code Xcrysden.                                       | 63 |
| 3.10. Structure des bandes d'énergie de $\text{LiIO}_3$ calculée suivant les points de haute symétrie. | 65 |
| 3.11. Les densités d'états : totale et partielles de $\text{LiIO}_3$ .                                 | 65 |
| 3.12. La fonction diélectrique : la partie imaginaire et la partie réelle.                             | 71 |
| 3.13. Les propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon incident.                             | 73 |
| 4.1. L'environnement de l'atome de l'iode dans le $\text{TlIO}_3$ .                                    | 78 |
| 4.2. La maille primitive de $\text{TlIO}_3$ .  | 79 |
| 4.3. La maille conventionnelle de $\text{TlIO}_3$ .  | 79 |
| 4.4. Etude de la convergence de l'énergie en fonction de $R.K_{\text{max}}$ .                          | 80 |
| 4.5. La Convergence de l'énergie en fonction de nombres des points $k$ .                               | 81 |
| 4.6. L'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure $E_{\text{cut}}$ .                           | 82 |
| 4.7. La variation de l'énergie en fonction de nombre des points $k$ .                                  | 82 |
| 4.8. La variation de l'énergie (Ry) en fonction du volume ( $\text{u.a}^3$ ).                          | 84 |
| 4.9. La variation de l'énergie (Ry) en fonction du rapport $c/a$ (%).                                  | 84 |
| 4.10. Les contours de la densité électronique dans un plan qui contient les trois atomes.              | 86 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.11. La structure des bandes calculées suivant les points de haute symétrie de $\text{TiO}_3$ .      | 86  |
| 4.12. Les densités d'états : totale et partielles de $\text{TiO}_3$ .                                 | 87  |
| 4.13. La fonction diélectrique (la partie imaginaire $\epsilon_2$ et la partie réel $\epsilon_1$ ).   | 91  |
| 4.14. Les propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon incident (eV).                       | 92  |
| 5.1 : Etude de convergence de l'énergie par rapport au paramètre $R.K_{\max}$ .                       | 99  |
| 5.2 : Etude de convergence de l'énergie en fonction de nombre des points $k$ .                        | 99  |
| 5.3 : Etude de convergence de l'énergie en fonction de l'énergie de coupure (nkpt=160).               | 100 |
| 5.4 : Etude de convergence de l'énergie en fonction de nkpt ( $E_{\text{cut}}=60$ Ha).                | 101 |
| 5.5 : La maille élémentaire optimisée de l'iodate de mercure.   | 103 |
| 5.6 : La variation de l'énergie en fonction du volume.  | 104 |
| 5.7 : La densité de charge dans un plan contenant les trois atomes.                                   | 105 |
| 5.8 : La structure de bande le long des parcours à haute symétrie de $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$ .     | 105 |
| 5.9 : Les densités d'états : totale et partielles de $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$ .                     | 106 |
| 5.10 : Les deux parties de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon (eV).          | 111 |
| 5.11. Les propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon incident (eV).                       | 111 |
| 6.1 : La structure de $\text{NaI}_3\text{O}_8$ .  | 117 |
| 6.2 : La convergence de l'énergie en fonction du $R.K_{\max}$ (nkpt=150).                             | 118 |
| 6.3 : L'étude de la convergence de l'énergie en fonction du nombre des points $k$ ( $R.K_{\max}=7$ ). | 118 |
| 6.4 : La convergence de l'énergie en fonction de l'énergie de coupure (nkpt=72).                      | 119 |
| 6.5 : La convergence de l'énergie en fonction de nombre des points $k$ ( $E_{\text{cut}}=60$ Ha).     | 120 |
| 6.6 : La variation de l'énergie en fonction du volume.  | 122 |
| 6.7 : La densité de charge dans un plan contenant les trois atomes Na, O et I.                        | 123 |
| 6.8 : la structure des bandes du $\text{NaI}_3\text{O}_8$ le long des points à haute symétrie.        | 124 |
| 6.9 : Les densités d'états : totale et partielles du $\text{NaI}_3\text{O}_8$ .                       | 125 |
| 6.10 : Les deux parties de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon (eV).          | 129 |
| 6.11 : Les propriétés optiques le long des trois directions cristallographiques.                      | 129 |

## Liste des tableaux

|   |     |
|---|-----|
| 1-1. Propriétés optiques de quelques matériaux inorganiques.....  | 13  |
| 2.1. Les unités atomiques.....  | 22  |
| 3-1. Les électrons de valences et les rayons $R_{MT}$ des atomes Li, I et O.....  | 56  |
| 3.2. L'étude de convergence de Etot vs RKmax (nkpt=312).....  | 58  |
| 3.3. L'étude de convergence de Etot vs nkpt (RKmax=7).....  | 58  |
| 3.4. L'étude de convergence de Etot (Ha) vs Ecut (Ha) (nkpt=60).....  | 60  |
| 3.5. L'étude de convergence de Etot (Ha) vs nkpt (Ecut=60Ha).....   | 60  |
| 3.6. Les paramètres de maille expérimentaux et calculer : a, c (Å) et les coordonnées réduites.....   | 61  |
| 3.7. L'énergie de la bande interdite expérimentale et calculées.....  | 66  |
| 3.8. Les constantes élastiques expérimentales et calculées.....   | 67  |
| 3.9. Le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E, le coefficient de Poisson $\sigma$ et le rapport B/G.....       | 68  |
| 3.10. Les coefficients piézoélectriques $d_{ij}$ (pC/N) de $LiIO_3$ .....   | 69  |
| 3.11. Les valeurs expérimentales et calculées des indices de réfraction ordinaire $n_o$ et extraordinaire $n_e$ de $LiIO_3$ .....                       | 72  |
| 3.12. Les coefficients $d_{ij}$ d'optique non linéaire et électro-optique $r_{ij}$ .....  | 74  |
| 4.1. Electrons de valences et les rayons $R_{MT}$ des atomes Tl, I et O.....  | 80  |
| 4.2. L'étude de convergence de Etot vs RKmax (nkpt=108).....  | 81  |
| 4.3. L'étude de convergence de Etot vs nkpt (R.Kmax=7).....   | 81  |
| 4.4. L'étude de convergence de Etot (Ha) vs Ecut (Ha) (nkpt=275).....   | 83  |
| 4.5. L'étude de convergence de Etot (Ha) vs nkpt (Ecut =60 Ha).....   | 83  |
| 4.6. Paramètres de maille expérimentaux et calculés : a, c (Å) et les coordonnées réduites de $TlIO_3$ .....  | 85  |
| 4.7. Les constantes élastiques calculées de $TlIO_3$ (GPa).....   | 88  |
| 4.8. Le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E (GPa), le coefficient de Poisson $\sigma$ et le rapport B/G..... | 89  |
| 4.9. Les coefficients piézoélectriques calculés (pC/N).....   | 90  |
| 4.10. Les indices de réfraction calculés par les deux méthodes.....   | 93  |
| 4.11. Les coefficients d'optique non linéaire (pm/V) et électro-optique (pm/V).....   | 93  |
| 5.1 : Etude de convergence de l'énergie en fonction du paramètre $R.K_{max}$ (nkpt=150)...  | 100 |
| 5.2 : Etude de convergence de l'énergie en fonction de nombre des points $k$ ( $R.K_{max}=7$ )..  | 100 |
| 5.3 : Etude de convergence de l'énergie en fonction de l'énergie de coupure (nkpt=160).   | 101 |
| 5.4 : Etude de convergence de l'énergie en fonction de nkpt ( $E_{cut}=60Ha$ ).....   | 102 |
| 5.5 : Les paramètres de maille : expérimentaux et théoriques.....   | 102 |
| 5.6 : Les positions atomiques : expérimentales et calculées. ....   | 103 |
| 5.7 : Les constantes élastiques calculées de $Hg(IO_3)_2$ (GPa).....  | 108 |
| 5.8. Le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E, le coefficient de Poisson $\sigma$ et le rapport B/G.....       | 109 |
| 5.9 : les coefficients piézoélectriques de $Hg(IO_3)_2$ .....   | 109 |
| 5.10 : Les indices de réfraction calculés par les deux méthodes.....  | 110 |
| 5.11 : Les coefficients électro-optiques $r_{ij}$ (pm/V) calculés.....  | 112 |
| 5.12 : Les coefficients optique du second ordre calculés $d_{ij}$ (pm/V).....   | 112 |
| 5.13 : les expressions des coefficients du second ordre effectifs pour le GP 2.....   | 113 |
| 6.1 : L'étude de la convergence de l'énergie en fonction du $R.Kmax$ (nkpt=150).....  | 119 |
| 6.2 : La convergence de l'énergie en fonction du nombre des points $k$ ( $R.Kmax=7$ ).....  | 119 |
| 6.3 : La variation de l'énergie (Ha) en fonction de l'énergie de coupure (Ha) (nkpt=72)..   | 120 |
| 6.4 : la convergence de l'énergie en fonction de nombre des points $k$ ( $E_{cut}=60 Ha$ ).....   | 121 |

|   |     |
|---|-----|
| 6.5 : Les paramètres de maille : expérimentaux et théoriques.....   | 121 |
| 6.6 : Les positions atomiques : expérimentales et calculées.....  | 121 |
| 6.7 : Les valeurs calculées et la valeur mesurée du gap de $\text{NaI}_3\text{O}_8$ .....   | 124 |
| 6.8 : Les constantes élastiques calculées (GPa).....  | 126 |
| 6.9. Le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E, le coefficient de Poisson $\sigma$ et le rapport B/G..... | 127 |
| 6.10 : Les coefficients piézoélectriques calculés (pc/N).....   | 127 |
| 6.11 : les indices de réfraction $n_o$ et $n_e$ calculés.....   | 128 |

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

## Introduction Générale

Après la découverte du LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) en 1961 [1], il a trouvé plusieurs applications dans notre vie quotidienne, et il ne cesse de prendre de la place et de l'importance dans notre vie, il représente aussi l'avenir de la technologie vu le nombre des applications croissantes de cette source de la lumière. Parmi ces applications courantes les lecteurs de disques (stockage optique), télécommunication, la chirurgie oculaire et dermatologique, la détection des polluants, l'usinage, les ordinateurs optiques...[2-5].

Le LASER c'est une source de lumière qui est cohérente spatialement (directionnelle) et temporellement (monochromatique) avec une intensité très élevée. Les sources LASER les plus couramment utilisées sont les diodes laser avec un rendement énergétique élevé et fabrication peu coûteuse. Cependant, chaque diode laser produit une lumière avec une couleur (longueur d'onde ou fréquence) bien définie et invariable. Ceci représente un handicap majeur pour des applications qui nécessitent une plage étendue des longueurs d'ondes, alors on aura besoin d'un très grand nombre de diodes laser. Une autre alternative pour diversifier les longueurs d'onde est apparue une année après la découverte du LASER, c'est l'effet d'optique non linéaire mis en évidence par Franken et collaborateurs [6] à l'aide d'un monocristal de quartz radié par un LASER de rubis il a produit la seconde harmonique (doublement de fréquence). Cet effet est exclusif pour les cristaux (molécules) non centrosymétrique. À l'aide des cristaux non centrosymétrique, on peut réaliser la somme ou la différence des fréquences de deux ondes lasers comme on peut obtenir à partir d'une seule onde laser la seconde harmonique, ou toute une plage de fréquence en utilisant le phénomène d'oscillation paramétrique optique (OPO) [7-9]. On peut obtenir ainsi des longueurs d'onde dans le visible voir l'ultraviolet. Parmi les applications dans ce domaine avec un très grand marché potentiel: dans le domaine de l'ultraviolet la gravure des circuits imprimés par la photolithographie ou on utilise la longueur d'onde 248 nm, pour une meilleure intégration des circuits imprimés on doit diminuer la longueur d'onde utiliser c'est pour ça récemment la longueur d'onde 193 nm est utilisée, dans le domaine du visible la gravure sur CD-ROM ou DVD avec des lasers bleus ou violet. La réalisation des dispositifs compacts et fiables devrait croître la capacité de stockage actuel.

La plupart des cristaux d'optique non linéaire ONL commercialisés actuellement sont utilisés pour des applications dans le domaine du visible ou proche infrarouge en tirant profit de la première fenêtre de transparence de l'atmosphère. Mais l'atmosphère possède deux

## Introduction Générale

autres fenêtres de transparence: fenêtre II dans le moyen infrarouge entre  $3\mu\text{m}$  et  $5\mu\text{m}$  et la fenêtre III dans le début de l'infrarouge lointain entre 8 et  $12\mu\text{m}$ . Les applications les plus importantes dans ce domaine du spectre concernent essentiellement les militaires pour l'anti-vision infrarouge [10] ou pour améliorer les systèmes antimissiles. L'une des applications des matériaux ONL dans le domaine de l'environnement c'est la détection de polluants, aérosols, d'agents chimiques et des gaz toxiques et/ou à effet de serre dans l'atmosphère avec des dispositifs LIDAR (Light Detection And Ranging) ou DIAL (Differential Absorption LIDAR).

Le marché des cristaux ONL a connu ces dernières années une extension exceptionnelle, car il a connu un taux de croissance annuel moyen de 17,1% durant la période 2005-2009, ce marché il a passé de 856.1 millions de dollars en 2005 à 1.656 million de dollars en 2009. La figure. 1 présente l'évolution du marché mondial des matériaux ONL pendant cette période par type [11].

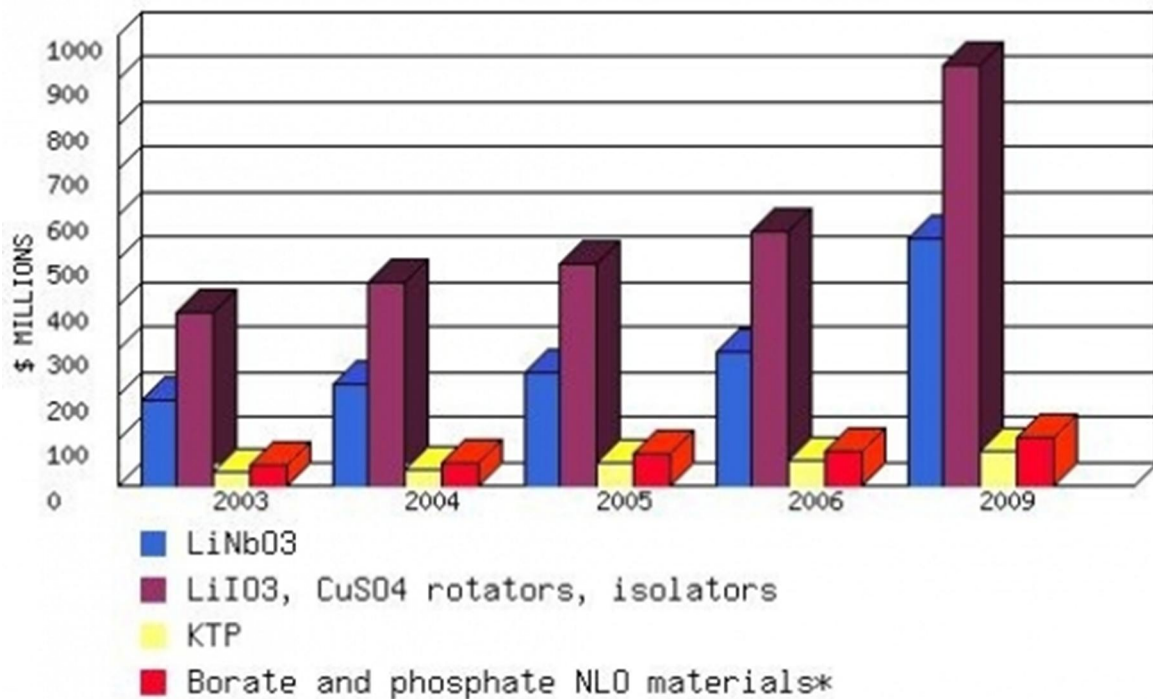


Figure. 1: le marché mondial des cristaux ONL par type

La chimie des cristaux ONL a fait, elle aussi des pas géants. Dans la course vers de nouveaux matériaux ONL, pour obtenir une meilleure qualité, une plage plus étendue de fréquence et un domaine de transparence plus élargie pour des applications plus exigeantes. Le premier critère que doit satisfaire un matériau est la non centrosymetrie, alors que la probabilité d'avoir un tel composé inorganique est de 20% seulement. Dans les années 70's les

## Introduction Générale

---

recherches ont prouvé que pour augmenter la probabilité d'avoir des matériaux avec une structure acentriques il faut prendre une des voies suivantes [12-15]:

- L'utilisation de polyèdre de type  $MO_n$  comme unité efficace contenant des cations qui possèdent l'effet Jahn-Teller du second ordre, comme les métaux de transitions avec la configuration électronique  $d^{10}$  ( $Ti^{+4}$ ,  $Nb^{+5}$ ,  $Ta^{+5}$ ,  $Mo^{+6}$ ,  $W^{+6}$ ,...)
- Prendre des groupes ioniques avec un doublet électronique libre (*lone paire*) stéréochimiquement actif comme unité efficace d'élaboration ( $IO_3^{-1}$ ,  $TeO_x^{-n}$ ,...).
- L'emploi des groupements contenant des orbitales  $\pi$ , qui sont non centrosymétrique ( $BO_3^{-3}$ ,  $B_3O_6^{-3}$ ,...)
- L'utilisation de cations métalliques porteurs d'un *lone paire* avec la configuration  $d^0$  ( $Tl^+$ ,  $Pb^{+2}$ ,  $Sn^{+2}$ ,  $Sb^{+3}$ ,  $Bi^{+3}$ ,  $Se^{+4}$ ,  $Te^{+4}$ ).

Récemment, on a pu avoir une structure non centrosymétrique avec des cations possédant la configuration électronique  $(n-1)d^{10} ns^0$  [16]. Il y a une nouvelle tendance dans la préparation des cristaux ONL, c'est de combiner deux unités structurales (ou plus) pour avoir des matériaux plus actifs pour l'ONL [17,18].

Le présent travail est une continuation des travaux expérimentaux réalisés auparavant au sein de notre ancien laboratoire en collaboration avec l'institut Louis Néel CNRS Grenoble-France, qui avait comme but la conception de nouvelles structures non centrosymétrique pour l'optique non linéaire quadratique. Cette démarche a conduit à la mise au point de plusieurs nouveaux composés d'iodates métalliques [19-23], en particulier l'iodate de mercure  $Hg(IO_3)_2$  et  $NaI_3O_8$ . Ces deux composés présentent des propriétés physiques remarquables : une bonne activité ONL couplée à un large domaine de transparence et une bonne stabilité thermique. Toutefois, les propriétés aussi importantes que les indices de réfraction et les éléments du tenseur  $d$  relatif à l'activité ONL quadratique ne peuvent être mesurés que sur des monocristaux massifs de très bonne qualité optique. La préparation de tels cristaux nécessite un programme de cristallogénèse qui peut être très long et très onéreux. Préalablement à l'engagement dans un tel programme, il est toujours souhaitable de connaître ces propriétés optiques pour s'assurer que le produit final répond aux exigences requises. Le but principal de cette thèse est le calcul *ab initio* des propriétés optiques quadratiques de nouveaux iodates métalliques potentiels pour l'ONL en l'occurrence l'iodate de mercure et le  $NaI_3O_8$ . Le dépouillement du tenseur de GSH calculé permettra d'avoir une estimation de l'efficacité de la conversion GSH et de prédire aussi quelles seront les situations d'accord de phase les plus favorables. En plus, on a fait l'étude de deux composés de l'archive des iodates métalliques le  $TlIO_3$  avec le  $LiIO_3$ , ce dernier est le matériau de référence pour les iodates métalliques.



## Introduction Générale

---

Ce manuscrit comporte six chapitres dont voici une brève description :

Le chapitre I introduit les principales notions de l'optique non linéaire et les exigences requises pour les matériaux ONL, puis une vue générale sur les différentes familles des matériaux ONL est proposée.

Le chapitre II présente les fondements théoriques de l'outil de la simulation utilisé, à savoir la DFT et principalement sur la théorie moderne de la polarisation et la théorie de la fonctionnelle de la densité perturbée DFPT, développés récemment.

Les chapitres III-VI sont consacrés aux résultats obtenus pour les matériaux étudiés :  $\text{LiIO}_3$ ,  $\text{TlIO}_3$ , l'iodate de mercure  $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$  et  $\text{NaI}_3\text{O}_8$  dans cet ordre, par les deux méthodes utilisées FP-LAPW et la méthode des pseudo potentiels PW-PP. Pour chaque matériau, une étude de convergence sur les paramètres de calculs pour les deux méthodes est présentée, puis les propriétés structurales, électroniques, élastiques, piézoélectriques, optique et les propriétés non linéaires : ONL et électro-optique sont exposés et commentés.

### Référence:

1. T. Maiman. *Nature* 187 (1960) 493.
2. S. G. Anderson. *Laser Focus World*. (2001) 88.
3. G. Overton, A. Noguee, C. Holton. Laser Marketplace 2014: Lasers forge 21st century innovations *Laser Focus World*, 2014.
4. R. Ignatius, M. Ignatius; *Laser Focus World*. 7 (1998) 139.
5. J. W. Scott. *Laser Focus Word*. 10 (1998) 75.
6. P. A. Franken, A. E. Hill, C. E. Peters, G. Weinreich. *Phys. Rev. Lett.* 7, (1961) 118.
7. N. M. Kroll. *Phys. Rev.* 127, (1962) 1207.
8. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P. S. Pershan. *Phys. Rev.* 127, (1962) 1918.
9. C. C. Wang, G. W. Racette. *Appl. Phys. Lett.* 6 (1965) 169.
10. N. C. Fernelius, F. K. Hopkins, M. C. Ohmer. SPIE conference on Operational Characteristics and Crystal Growth of Nonlinear Optical Materials. 3793 (1999) 2.
11. bcc Research report on: Non-Linear Optical Materials and Applications (2005) code : SMC019C.
12. M. Kunz, I. D. Brown. *J. Solid. State. Chem* 115 (1995) 395.
13. B. Bentría, D. Benbortal, M. B. Beucher, A. Mosset, J. Zaccaro. *Solid State Sci.* 5 (2003) 359.
14. E. O. Chi, K. M. Ok, Y. Porter, P. S. Halasyamani *Chem. Mater.* 18, (2006) 2070.
15. S. Pan, J. P. Smit, B. Watkins, M. R. Marvel, C. L. Stern, K. R. Poeppelmeier. *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 11631.
16. Y. Inaguma, M. Yoshida, T. Katsumata. *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 6704.
17. W-L.Zhang, W-D.Cheng, H. Zhang, L.Geng, C-S.Lin, Z-Z.He. *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 1508.
18. Y-Z. Huang, L-M. Wu, X-T. Wu, L-H. Li, L. Chen, Y-F.Zhang. *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 12789.
19. B. Bentría, D. Benbortal, M. Bagieu-Beucher, R. Masse, A. Mosset. *J. Chem. Crystallogr.* 33 (2003) 871.
20. B. Bentría, D. Benbortal, Z. Hebboul, M. Bagieu-Beucher, A. Mosset. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 631 (2005) 894.
21. D. Phanon, B. Bentría, E. Jeanneau, D. Benbortal, A. Mosset, I. Gautier-Luneau. *Z. Kristallogr.* 221 (2006) 635.
22. D. Phanon, B. Bentría, D. Benbortal, A. Mosset, I. Gautier-Luneau. *Solid State Sci.* 8 (2006) 1466.
23. M. B. Taouti, A. Gacemi, D. Benbortal and I. Gautier-Luneau. *Z. Kristallogr.* 223 (2008) 179.

CHAPITRE I :  
L'OPTIQUE NON LINÉAIRE ET SES  
MATÉRIAUX

# Chapitre I: L'optique non linéaire et ses matériaux

## I-1. Introduction

L'optique non linéaire (ONL) est l'ensemble des phénomènes qui résultent de la non-linéarité de la réponse d'un matériau soumis à l'action d'un champ électromagnétique intense comme dans le cas des lasers. Le domaine de l'ONL s'est développé rapidement après son début en 1961. Cette évolution s'est étendue au domaine théorique et aux applications des dispositifs ONL. Historiquement, juste après l'expérience de Franken et collaborateurs, plusieurs études théoriques ont été formulées d'un point de vue classique et quantique [1-6].

Ce chapitre présente en un premier lieu les notions de base nécessaires à l'optique non linéaire. Le deuxième volet sera consacré aux propriétés requises pour les matériaux d'ONL et les principales familles de ces matériaux.

## I-2. L'optique non linéaire

Lorsqu'une onde lumineuse peu intense se propage dans un matériau, elle excite les électrons du milieu qui vibrent à la même fréquence que l'excitation, et qui réémettent ensuite une onde de même fréquence optique, la polarisation  $\mathbf{P}$  reste proportionnelle au champ  $\mathbf{E}$ . C'est le domaine de l'optique linéaire. Dans ce cas, la polarisation macroscopique induite par l'onde optique s'exprime de façon linéaire en fonction du champ électrique sous la forme :

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 + \varepsilon_0 \cdot \chi^{(1)} \cdot \mathbf{E} \quad (1-1)$$

avec:  $\mathbf{P}_0$  la polarisation spontanée du matériau,  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide et  $\chi^{(1)}$  la susceptibilité électrique linéaire du matériau (un tenseur d'ordre deux).

Les fortes intensités lumineuses émises par les lasers provoquent une anharmonicité des mouvements de vibration des électrons autour de leurs positions d'équilibre. L'électron réémet donc des ondes de fréquences différentes de celles de son excitation. La polarisation dévie alors du régime linéaire. La réponse est dite « non linéaire ». La polarisation  $\mathbf{P}$  doit alors être développée en fonction des puissances croissantes du champ électrique:

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \mathbf{P}_0 + \varepsilon_0 \cdot (\chi^{(1)} \cdot \mathbf{E} + \chi^{(2)} \cdot \mathbf{E} \otimes \mathbf{E} + \chi^{(3)} \cdot \mathbf{E} \otimes \mathbf{E} \otimes \mathbf{E} \dots) \\ \mathbf{P} &= \mathbf{P}_0 + \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} + \mathbf{P}^{(3)} \dots = \mathbf{P}^L + \mathbf{P}^{NL} \end{aligned} \quad (1-2)$$

Où  $\chi^{(n)}$  est la susceptibilité électrique d'ordre n, elle est représentée par un tenseur de rang  $n+1$ , le signe  $\otimes$  désigne un produit tensoriel. Notons que le rapport  $\chi^{(n+1)} / \chi^{(n)}$  est du même ordre de grandeur que le rapport entre le champ électrique de l'onde électromagnétique (OEM) incidente et le champ atomique. Ce dernier étant de l'ordre de  $10^{10}$  V/m, une intensité de l'OEM incidente de cet ordre n'est produite que par un laser [7].

## I-2.1. L'optique non linéaire quadratique

L'optique non linéaire quadratique correspond au troisième terme de l'équation (1-2), c'est le plus facile à mettre en œuvre. Dans ce cas, les ondes cohérentes excitées dans le milieu auront des fréquences produites par un mélange de fréquences [8]. La polarisation du second ordre est donnée dans le domaine fréquentiel par :

$$\mathbf{P}^{(2)}(\omega_3) = \varepsilon_0 \cdot \chi^{(2)} \cdot \mathbf{E}_1(\omega_1) \otimes \mathbf{E}_2(\omega_2) \quad (1-3)$$

Où  $\omega_3 = \omega_1 \pm \omega_2$  ce qui est à l'origine des phénomènes d'optique non linéaire quadratique. Le mélange de fréquences donne naissance à plusieurs phénomènes:

- La génération du second harmonique GSH.
- Le redressement optique.
- L'effet électro-optique linéaire ou effet Pokel.
- L'amplification paramétrique.
- La somme et la différence de fréquences.

Tous ces phénomènes apparaissent simultanément dans le milieu. On peut favoriser l'un ou l'autre de ces processus par une orientation convenable et précise du cristal par rapport aux directions de propagation des OEM en interaction. Le phénomène qui nous intéresse c'est la génération du second harmonique GSH. Les phénomènes d'optique non linéaire quadratique ne peuvent être observés que dans les milieux non centrosymétriques. On peut expliquer le phénomène de GSH énergétiquement par l'absorption de deux photons  $\omega$  puis l'émission d'un seul photon  $2\omega$  (figure 1-1). L'absorption du second photon est possible sous la condition que le premier niveau énergétique soit peuplé, d'où la nécessité d'un signal intense [9].

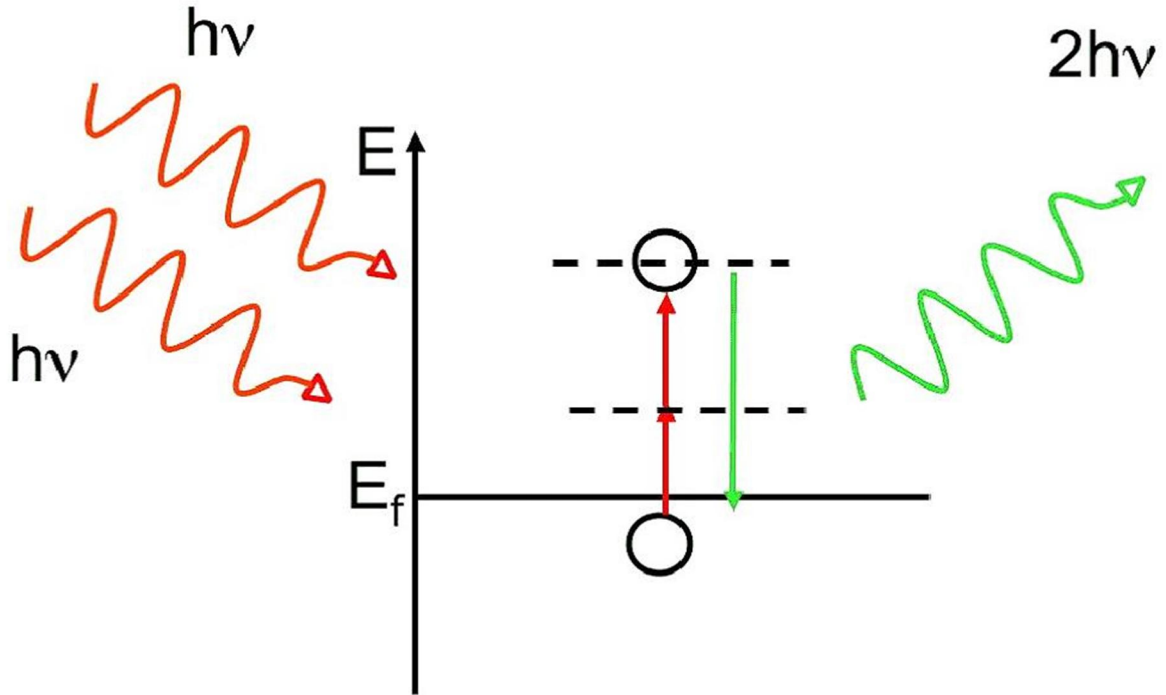


Figure 1-1. L'absorption de deux photons de fréquences  $\nu$  et l'émission d'un photon de fréquence  $2\nu$ .

### I-2.2. Relations tensorielles

La relation (1-3) peut être mise sous la forme tensorielle suivante:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{P}_x \\ \mathbf{P}_y \\ \mathbf{P}_z \end{bmatrix} = \frac{\epsilon_0}{2} \begin{bmatrix} \chi_{xxx} & \chi_{yyy} & \chi_{zzz} & \chi_{yyz} & \chi_{xzz} & \chi_{xxy} \\ \chi_{yxx} & \chi_{yyy} & \chi_{yzz} & \chi_{yyz} & \chi_{yxz} & \chi_{yxy} \\ \chi_{zxx} & \chi_{zyy} & \chi_{zzz} & \chi_{zyz} & \chi_{zxz} & \chi_{zxy} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{E}_x^2 \\ \mathbf{E}_y^2 \\ \mathbf{E}_z^2 \\ 2\mathbf{E}_y \mathbf{E}_z \\ 2\mathbf{E}_x \mathbf{E}_y \\ 2\mathbf{E}_x \mathbf{E}_z \end{bmatrix} \quad (1-4)$$

La susceptibilité électrique du second ordre  $\chi^{(2)}$  est représentée par un tenseur d'ordre 3, avec en principe 27 éléments, mais puisque la relation (1-3) est insensible à la permutation du champ électrique le nombre d'éléments est réduit à 18 [10]. Il faut remarquer que la symétrie du matériau réduit énormément le nombre d'éléments non nuls du tenseur  $\chi^2$ . Dans la

## Chapitre I: L'optique non linéaire et ses matériaux

---

littérature, il est d'usage d'utiliser le tenseur  $d_{il}$ . Ces éléments sont liés à ceux de  $\chi^{(2)}$  par la relation:

$$d_{il} = \frac{\chi_{ijk}}{2} \quad (1-5)$$

Avec la correspondance  $(jk) \rightarrow l$  suivante:

$xx=1, yy=2, zz=3, yz=zy=4, xz=zx=5, xy=yx=6$ , et pour le  $i$ :  $x=1, y=2$  et  $z=3$ .

Kleinman [11] a démontré que, pour des milieux sans pertes, le tenseur  $\chi^{(2)}$  est symétrique par rapport aux permutations des trois indices  $ijk$ . Ces conditions donnent:

$d_{14}=d_{25}=d_{36}, d_{16}=d_{21}, d_{15}=d_{31}, d_{24}=d_{32}, d_{23}=d_{34}, d_{13}=d_{35}, d_{26}=d_{12}$ . A la fin on trouve 10 éléments indépendants. Ceci permet de réécrire la relation (1-3) de la forme suivante:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{P}_x \\ \mathbf{P}_y \\ \mathbf{P}_z \end{bmatrix} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{16} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{14} & d_{12} \\ d_{15} & d_{24} & d_{33} & d_{23} & d_{13} & d_{14} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{E}_x^2 \\ \mathbf{E}_y^2 \\ \mathbf{E}_z^2 \\ 2\mathbf{E}_y \mathbf{E}_z \\ 2\mathbf{E}_x \mathbf{E}_y \\ 2\mathbf{E}_x \mathbf{E}_z \end{bmatrix} \quad (1-6)$$

On donne ici les tenseurs des classes cristallines qui nous intéressent dans ce travail. Qui sont la classe 6 (hexagonal) pour  $\alpha\text{-LiIO}_3$  et le  $Tl\text{IO}_3, \bar{4}$  (quadratique) pour  $\text{NaI}_3\text{O}_8$  et 2 (monoclinique) pour le  $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$ .

$$\text{Monoclinique } 2 \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & d_{16} \\ d_{16} & d_{22} & d_{23} & 0 & d_{14} & d_{12} \\ 0 & 0 & 0 & d_{23} & 0 & d_{14} \end{bmatrix}$$

$$\text{quadratique } \bar{4} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & d_{14} & 0 \\ d_{15} & d_{15} & 0 & 0 & 0 & d_{14} \end{bmatrix}$$

$$\text{Hexagonal 6} \quad \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

### I-3. Matériaux pour l'optique non linéaire

Pour qu'un matériau présente un intérêt pour L'ONL, il doit satisfaire aux critères suivants:

- ✓ absence de centre de symétrie.
- ✓ anisotropie optique.
- ✓ transparence dans le domaine spectral d'intérêt.

D'autres critères peuvent être considérés pour permettre des applications réelles de ces matériaux. On peut citer parmi elles:

- ✓ la maîtrise de la croissance cristalline.
- ✓ bonne stabilité chimique et thermique.
- ✓ bon comportement mécanique (pour le découpage et le polissage).
- ✓ seuil de dommage optique élevé.

#### a. La non centrosymétrie

Étant donné que les vecteurs du champ et la polarisation électrique sont des vecteurs polaires (ils changent de signe sous l'effet d'inversion de l'espace), l'inversion de la direction du champ électrique dans un milieu centrosymétrique change le signe de la polarisation électrique du second ordre de ce milieu, soit

$$\mathbf{P}^{(2)}(-\mathbf{E}) = -\mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{E}) \quad (1-7)$$

La polarisation du second ordre s'écrit selon l'équation (1-3):

$$\mathbf{P}^{(2)}(-\mathbf{E}) = \varepsilon_0 \cdot \chi^{(2)} \cdot (-\mathbf{E}_1) \otimes (-\mathbf{E}_2) = \varepsilon_0 \cdot \chi^{(2)} \cdot \mathbf{E}_1 \otimes \mathbf{E}_2 = \mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{E}) \quad (1-8)$$

Les deux équations (1-7) et (1-8) ne peuvent être vérifiées simultanément que si  $\mathbf{P}^{(2)} = \vec{0}$

Donc :  $\chi^{(2)} = 0$ .



## Chapitre I: L'optique non linéaire et ses matériaux

On conclut que les phénomènes d'ONL quadratique ne peuvent pas être observés dans les milieux centrosymétriques.

### b. L'anisotropie

Si un faisceau laser de fréquences  $\omega$  (fondamental) incident sur un milieu non linéaire, la polarisation induite du second ordre génère une onde de fréquence  $2\omega$  (le second harmonique). À cause de la dispersion chromatique du milieu, les deux ondes le traversent avec deux vitesses différentes  $V_1 = \frac{c}{n(\omega)}$  et  $V_2 = \frac{c}{n(2\omega)}$ . Si le milieu est isotrope, le fondamental et le second harmonique ne seront pas en accord de phase, ce qui rend le processus de doublage de fréquences inefficace. Pour parvenir à réaliser l'accord de phase, soit  $V_1 = V_2$  ou bien  $n(\omega) = n(2\omega)$ , il est nécessaire d'utiliser un matériau anisotrope. Généralement on utilise l'anisotropie du matériau pour trouver l'angle  $\theta$  idéal pour réaliser l'accord de phase (Figure 1-2).

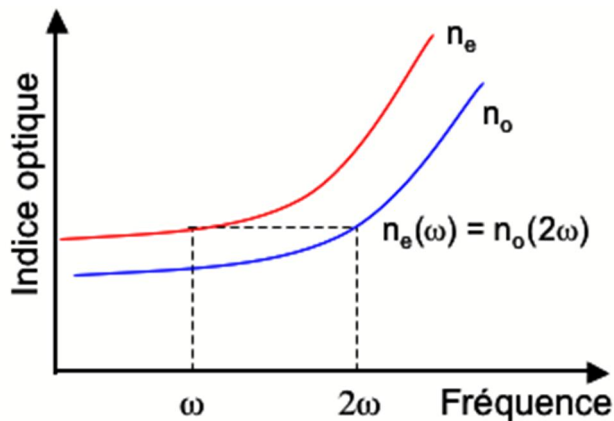


Figure 1-2. Accord de phase par biréfringence.

### c. La transparence

Pour des applications pratiques, les cristaux pour l'ONL doivent être extrêmement transparents dans le domaine des fréquences d'intérêt. En effet, le matériau doit être transparent aux longueurs d'onde incidentes, mais aussi à celles générées par les phénomènes non linéaires. Les flux utilisés en ONL provoquent des absorptions non négligeables dans le matériau, pouvant conduire à des phénomènes thermiques importants. Pour la plupart des

## Chapitre I: L'optique non linéaire et ses matériaux

---

matériaux qui sont commercialisés, leur domaine de transparence s'étend de l'ultraviolet 0,3 $\mu\text{m}$  jusqu'au proche infrarouge et ne dépasse guère les 5  $\mu\text{m}$  [12]. La limite supérieure en longueur d'onde de la fenêtre de transparence de ces matériaux est généralement dictée par les liaisons constituées des atomes les plus légers du cristal. C'est le cas par exemple de l'hydrogène dans les matériaux organiques qui coupent à environ 1,5  $\mu\text{m}$ .

### d. La Stabilité chimique et thermique

La stabilité chimique est un autre critère important, la sensibilité d'un matériau à l'humidité ambiante nécessite des traitements de surface afin de le protéger. En plus d'augmenter le coût, cela limite l'intensité du flux laser incident pouvant être utilisée afin de ne pas endommager le traitement de surface. De plus, le matériau doit résister à l'élévation de température générée lors de l'utilisation du rayonnement laser.

### e. Le bon comportement mécanique

Un bon comportement mécanique du cristal permet la taille et le polissage sous la forme voulue sans créer de défauts. Un matériau avec une dureté trop faible aura une faible résistance mécanique, l'idéal étant d'avoir une dureté intermédiaire afin de pouvoir l'usiner facilement.

### f. seuil de dommage élevé

Celui-ci est caractérisé par l'intensité maximale du flux lumineux que peut supporter un matériau à une longueur d'onde donnée, sans endommagement. Ce paramètre est important, car les phénomènes non linéaires nécessitent l'utilisation de flux lumineux très intenses. À noter que le seuil de dommage optique est plus élevé dans le domaine de l'infrarouge que dans l'ultraviolet ou le visible [13].

## I-4. Classes de matériaux pour l'ONL

Dans un premier temps, le nombre de cristaux non linéaires utilisés a été limité à une poignée de main de matériaux piézoélectrique, ferroélectrique, ou des matériaux électro-optiques déjà connus [14]. Actuellement, au niveau du développement industriel, les matériaux pour ONL quadratique sont principalement des oxydes. Il s'agit du  $KH_2PO_4$  (KDP),  $KTiOPO_4$  (KTP),  $\beta\text{-BaB}_2O_4$  (BBO),  $LiB_3O_5$  (LBO),  $LiNbO_3$ . Chacun de ces matériaux possède un handicap ou plus par exemple: le KDP a des faibles coefficients  $d_{ij}$  et une très grande

## Chapitre I: L'optique non linéaire et ses matériaux

sensibilité à l'humidité [15], les chalcopyrites de formule  $ABX_2$  avec  $A=(Ag, Zn, Cd)$ ,  $B=(Ga, Ge)$  et  $X=(P, As, S, Se, Te)$  ont un très large domaine de transparence, mais un faible seuil de dommage optique en plus leur cristallogenèse n'est pas encore vraiment maîtrisée [16]. On va présenter les principales familles de matériaux pour l'ONL déjà étudiés ou utilisés.

### I-4-1. Matériaux inorganiques

Ils représentent les matériaux ONL les plus utilisés, ils sont constitués principalement de: niobates, phosphates, borates ou encore les iodates qui font l'objet de ce travail de recherche en plus des chalcopyrites. De façon générale, on peut remarquer que les oxydes ont des coefficients  $d_{ij}$  du tenseur de susceptibilité quadratique faible, ceci peut s'expliquer par le fait que les électrons de valence intervenant dans les mécanismes ONL et dans les liaisons iono-covalentes sont très peu polarisables. Le tableau I-1 présente les principaux matériaux avec leurs propriétés.

Tableau I-1. Propriétés optiques de quelques matériaux inorganiques [17].

| matériaux                            | Coefficients $d_{ij}$<br>(pm/V)   | Domaine de transparence<br>( $\mu\text{m}$ ) | Seuil d'endommagement optique<br>( $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) |
|--------------------------------------|---|--|---|
| $KH_2PO_4$ (KDP)                     | 0,435   | 0,18-1,7                                     | 100 (0.01 ns)<br>23 (0.2 ns)  |
| $KTiOPO_4$ (KTP)                     | $d_{15} = \pm 6.1$<br>$d_{24} = \pm 7.6$<br>$d_{31} = \pm 6.5$<br>$d_{32} = \pm 5$<br>$d_{33} = 13.7$ | 0,35-4,5                                     | 1 (10 ns)<br>0.5 (130000 ns)  |
| $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO) | $d_{22} = \pm 1.78$<br>$d_{31} = \pm 0.12$  | 0,198-2,6                                    | 10 (0.1 ns)<br>23 (14 ns)   |
| $LiB_3O_5$ (LBO)                     | $d_{31} = \pm 1.09$<br>$d_{32} = \pm 1.17$<br>$d_{33} = \pm 0.065$                                    | 0,16-2,6                                     | 25 (0.1 ns)<br>19 (1.3 ns)  |
| $\alpha\text{-LiIO}_3$               | $d_{31} = 4.4$<br>$d_{33} = 4.6$  | 0,3-6  | 20 (0.045 ns)<br>8 (0.12 ns)  |

## Chapitre I: L'optique non linéaire et ses matériaux

|                           |                        |             |                              |
|---------------------------|------------------------|-------------|------------------------------|
| <i>HfO<sub>3</sub></i>    | $d_{36} = 4.13$        | 0,35-1,6    | 50 (45 ps)                   |
| <i>LiNbO<sub>3</sub></i>  | $d_{33}=34\text{pm/V}$ | 0,33-5,5    | 100 (0.01 ns)<br>23 (0.2 ns) |
| <i>AgGaS<sub>2</sub></i>  | $d_{36} = 17,5$        | 0.47 - 13.2 | 0.025 (10ns)                 |
| <i>AgGaSe<sub>2</sub></i> | $d_{36}=33$            | 0.71 - 18.0 | 0.011 (10 ns)                |

### a. Les niobates (MNb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) :

Ils étaient les premiers candidats pour l'ONL. Dans cette famille, on retrouve *LiNbO<sub>3</sub>*, *KNbO<sub>3</sub>*, et *Ba<sub>2</sub>NaNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>* (BNN), trois matériaux non centrosymétriques qui sont utilisés pour leurs propriétés non linéaires avec un domaine de transparence qui s'étend de 0.33 μm dans l'UV à 5.5 μm dans l'IR pour le meilleur d'entre eux. Cependant, bien qu'ils ont des coefficients non linéaires  $d_{ij}$  assez élevés, ils souffrent de deux problèmes majeurs, un seuil d'endommagement optique handicapant et une mauvaise homogénéité des paramètres optiques [18-20].

### b. Les borates (MB<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)

La famille des borates comprend *LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>* (LBO) et  $\beta$ -*BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>* (BBO), elle présente un meilleur compromis que les niobates, un domaine de transparence qui s'étend de 0.16 μm dans l'UV jusqu'à 2.6 μm, des coefficients non linéaires modérés : 0.8p.m.V<sup>-1</sup> pour LBO [21] et 2p.m.V<sup>-1</sup> pour le BBO [22] et un seuil de dommage optique élevé. Ces matériaux sont associés à un bon accord de phase dans l'UV, et sont particulièrement bien adaptés pour la génération d'harmonique supérieure de lumière laser dans l'ultra-violet dans le cas du laser YAG : Nd<sup>3+</sup> [23]. Cette famille de matériaux a une dureté mécanique faible et certains sont hygroscopiques. Ils présentent aussi de problèmes dans leur croissance cristalline [24].

### c. Les phosphates

Cette famille met en évidence deux matériaux couramment utilisés en ONL, le *KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>* (KDP) et le *KTiOPO<sub>4</sub>* (KTP) ayant chacun des caractéristiques bien distinctes. Le dihydrogénophosphate de potassium (KDP) possède des coefficients de susceptibilité non linéaire peu élevés (0.435 pm.V<sup>-1</sup>) [25], cependant ce matériau très stable thermiquement a un seuil de dommage optique très important pouvant atteindre 100 GW.cm<sup>-2</sup>. Ce composé est le

## Chapitre I: L'optique non linéaire et ses matériaux

---

plus ancien des matériaux utilisés en ONL, sa cristallogénèse en solution aqueuse à basse température, totalement maîtrisée, permet d'obtenir des cristaux massifs d'excellente qualité optique.

Le titanyl phosphate de potassium (KTP) synthétisé et caractérisé pour la première fois au laboratoire de cristallographie par Tordjman et ses collaborateurs [26], fait partie des matériaux les plus utilisés en ONL. Le KTP est un matériau dont les propriétés physicochimiques remarquables sont associées à des termes de susceptibilité non linéaire élevés. La structure du KTP est constituée de chaînes hélicoïdales polymères  $(\text{TiO}_6)_n$  reliées entre elles par des tétraèdres  $\text{PO}_4$  [27-29]. Le KTP est stable du point de vue chimique, thermique et mécanique, il possède une fenêtre de transparence intéressante (0,35-4,5  $\mu\text{m}$ ), et comme le KDP, sa croissance cristalline est bien maîtrisée.

### d. Les chalcopyrites ( $\text{ABX}_2$ )

Cette famille de matériau présente une large bande de transparence pouvant aller jusqu'à 18  $\mu\text{m}$  dans le cas de  $\text{AgGaSe}_2$ . Les chalcopyrites ont des coefficients  $d_{ij}$  très élevés rarement vus dans d'autres familles de composés pour l'ONL ( $>30 \text{ pm/V}$ ). Par contre leur principal problème vient du fait qu'ils résistent très mal à un flux laser.

### I-4-2. Matériaux organiques

La famille des matériaux organiques est très vaste, les premiers ont vu le jour dans les années 70-80. De nombreuses études sont menées sur les cristaux organiques moléculaires possédant des propriétés ONL [30-33]. Les coefficients de susceptibilité non linéaire sont capables de dépasser ceux des matériaux inorganiques de plusieurs ordres de grandeur. Les composés organiques utilisés sont des molécules à transfert de charge intramoléculaire, permettant de générer une polarisabilité importante. De nombreuses recherches basées sur l'ingénierie moléculaire des systèmes conjugués ont permis d'obtenir de nouveaux matériaux ayant des termes de susceptibilité non linéaire très élevés [34-37]. Cependant, au niveau industriel, aucun dispositif optique utilisant un matériau organique n'a été élaboré. Les limites de ces composés sont trop importantes pour pouvoir en faire une utilisation viable, les fenêtres de transparence sont beaucoup plus étroites que celles observées avec les composés inorganiques, le domaine s'étend jusqu'à 2  $\mu\text{m}$  (domaine de vibration de la liaison C-H) [38-41], de plus les structures cristallines obtenues ne sont assurées que par des liaisons

## Chapitre I: L'optique non linéaire et ses matériaux

---

intermoléculaires faibles (liaisons de Van der Waals ou des ponts d'hydrogène). Ainsi leur propriétés physiques et stabilité chimique les rendent très difficiles à usiner.

### I-4-3. Matériaux hybrides

L'intérêt principal de l'ingénierie cristalline de nouveaux matériaux hybrides est d'allier les avantages des cristaux inorganiques (stabilité et transparence) et les avantages des composés organiques qui eux présentent une susceptibilité du second ordre très élevé (hyper polarisabilité). Les matériaux hybrides organo-minéraux contiennent des entités moléculaires organiques très efficaces en ONL et qui sont élaborées dans des matrices hôtes minérales. Ces matériaux ont fait l'objet d'études structurales et de tests d'efficacité ONL, mais leur faible stabilité thermique limite leur domaine d'utilisation [42-46].

### I.5 Les iodates métalliques

Parmi les matériaux inorganiques potentiels pour l'ONL, viennent les iodates métalliques. La non centrosymétrie est assurée par le ligand  $\text{IO}_3^-$ , où le doublet électronique est généralement actif (*lone paire*). Cette famille de matériaux possède des propriétés très importantes : les iodates métalliques présentent une bonne stabilité thermique dépassant dans le cas général les 400 °C, un très large domaine de transparence, qui débute de 0.3 $\mu\text{m}$  dans UV jusqu'au début de l'IR lointain, les tests SHG sur poudre ont montré qu'ils ont des bons coefficients d'optique non linéaire et un seuil élevé d'endommagement optique [47]. L'handicap majeur pour ces matériaux c'est la maîtrise de leur croissance cristalline. Dans ce cadre viens l'intérêt de ce travail, qui est de calculer les différentes propriétés physiques pour ces matériaux par les méthodes *ab initio* qui ont montré leurs preuves. Depuis les travaux de l'équipe du laboratoire Bell sur les iodates métalliques dans les années 70's, plusieurs équipes se sont intéressées à cette famille de matériau, l'équipe de notre laboratoire (laboratoire des sciences fondamentales université Laghouat) en collaboration avec l'institut Louis Néel CNRS Grenoble-France, a mit en œuvre plusieurs composés d'iodates métalliques notamment l'iodate de mercure et le  $\text{NaI}_3\text{O}_8$  [47-50], récemment l'équipes de P. S. Halasyamani et celle de C-F Sun se sont intéressées aux iodates métalliques, leurs recherches ont conduit à la mise au point de plusieurs matériaux à base d'iodates métalliques [51-55]. Plusieurs de ces iodates comprennent l'hydrogène ou l'eau ou l'anion  $\text{OH}^-$  ce qui réduit leur domaine de transparence,

## Chapitre I: L'optique non linéaire et ses matériaux

---

d'autres composés ont une structure trop compliquée ce qui minimise la chance de la maîtrise de leur croissance cristalline, avec ces deux critères on a fait le choix des matériaux à étudier.

# Chapitre I: L'optique non linéaire et ses matériaux

---

## REFERENCES

1. J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P. S. Pershan. *Phys. Rev* 127, (1962) 1918.
2. J. A. Giordmaine. *Phys. Rev. Lett.* 8, (1962) 19.
3. P. D. Martke, R. W. Terhum, M. Nisenoff, C. M. Savage. *Phys. Rev. Lett.* 8, (1962) 21.
4. P. A. Franken, J. F. Ward. *Rev. Mod. Phys.* 35, (1963) 23.
5. L. V. Ovander. *Sov. Phys. Usp.* 8, (1965) 337.
6. N. Bloembergen, R. K. Chang, S. S. Jha, C. H. Lee. *Phys. Rev* 174, (1968) 813.
7. P. N. Butcher, D. Cotter. "Element of nonlinear optics". Cambridge University Press. (1998).
8. M. G. Papadopoulos, A. J. Sadlej, J. Leszczynski. "non linear optical properties of matter from molecules to condensed phases". Vol 1 Springer Verlag (2006).
9. R. W. Boyd. "Nonlinear Optics". Third edition. ACADEMIC PRESS (2008).
10. P. N. Butcher. "Nonlinear Optical Phenomena". Columbus: Ohio State University (1965).
11. D. A. Kleinman. *Phys. Rev.* 126, (1962) 1977.
12. B. Bentria. "Ingénierie Cristalline Pour l'Optique Non Linéaire Quadratique" thèse de doctorat Université de Batna (2005).
13. R. M. Wood. "Laser-Induced Damage of Optical Materials". Institute of Physics Publishing (2003).
14. R. L. Byer. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 4, (1974) 147.
15. B. Wu, D. Tang, N. Ye, C. Chen. *Opt. Mater* 5, (1996) 105.
16. C. F. Sun, C. L. Hu, X. Xu, B. P. Yang, J. G. Mao. *J. Am. Chem. Soc.* 133, (2011) 5561.
17. V.G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, D. N. Nikogosyan. "Handbook of Nonlinear Optical Crystals" Springer Series in Optical Sciences, Vol. 64 Springer Verlag (1998).
18. C. Chen, G. Liu. *Ann. Rev. Mater. Sci.* 16, (1986) 203.
19. K. Nassau, M. E. Lines. *J. Apl. Phys.* 41, (1970) 533.
20. L. G. Van Uitert, H. J. Levinstein, J. J. Rubin, C. D. Capio, E. F. Dearborn, W. A. Bonner. *Mater. Res. Bull.* 3 (1968) 147.
21. C. Chen, Y. Wu, A. Jiang, B. Wu, G. You, R. Li, S. Lin. *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* 6, (1989) 616.
22. C. T. Chen, B. C. Wu, A. D. Jiang, G. M. You. *Sci. Sinica Ser. B* 28, (1985) 235.
23. G. C. Bhar, U. Chatterjee, A. M. Rudra, P. Kumbhakar, R. K. Route, R. S. Feigelson. *Opt. Lett.* 22, (1997) 1606.
24. X. W. Xu, T. C. Chong, C. C. Phuna. *J. Cryst. Growth.* 237, (2002) 649.
25. J. Jerphagon, S. K. Kurtz, *Phys. Rev. B* 1. (1970) 1739.
26. I. Tordjman, R. Masse, J. C. Guitel. *Z. Kristallog.* 139. (1974) 103.
27. N. K. Hansen, J. Protas, G. Marnier. *C. R. Acad. Sci. Ser. II.* 307. (1988) 475.
28. N. K. Hansen, J. Protas, G. Marnier. *Acta. Crystallogr. Sect B : Struct, Sci.* 47. (1991) 660.



## Chapitre I: L'optique non linéaire et ses matériaux

---

29. G. D. Stucky, M. L. F. Phillips, T. E. Gier. 1. (1989) 492.
30. B. Boulanger, J. P. Fève, G. Marnier, X. Cabriol, P. Vileval, C. Bonnin. *J. Opt. Soc. Am. B.* 11. (1994) 750.
31. W. Chen, G. Mouret, D. Boucher, F. K. Tittel. *Appl. Phys. B.* 72. (2001) 873.
32. B. F. Levine, C. G. Bethea, C. D. Thurmond, R. T. Lynch, J. L. Bernstein. *J. Appl. Phys.* 50. (1979) 2523.
33. J. Zyss, J. F. Nicoud, M. Coquillay. *J. Chem. Phys.* 81. (1984) 4160.
34. M. Barzoukas, M. Blanchard-Desce, D. Josse, J. M. Lehn, J. Zyss. *Chem. Phys.* 133. (1989) 323.
35. D. S. Chemla, J. Zyss. *Academic press Orlando.* (1987).
36. M. C. Flipse, R. De Jonge, R. H. Woudenberg, A.W. Marsman, C. A. Van Walree, L. J. Jenneskens. *Chem. Phys. Lett.* 245. (1995) 297.
37. D. J. Williams. *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* (1983) 233.
38. I. Ledoux, D. Josse, P. Vidakovic, J. Zyss. *Opt. Eng.* 25. (1986) 202.
39. J. L. Oudar, R. Hierle. *J. Appl. Phys.* 48. (1977) 2699.
40. J. Zyss. *J. Non-Cryst. Solids* 47. (1982) 211.
41. J. Zyss, D. S. Chemla, J. F. Nicoud. *J. Chem. Phys.* 74. (1981) 4800.
42. A. Ibanez, J. P. Lévy, C. Mouget, E. Prieur. *J. Solid State Chem.* 129. (1997) 22.
43. Z. Kotler, R. Hierle, D. Josse, J. Zyss, R. Masse. *J. Opt. Soc. Am. B.* 9. (1992) 534.
44. Y. Le Fur, M. Bagieu-Beucher, R. Masse, J. F. Nicoud, J. P. Levy. *Chem. Mater.* 8. (1996) 68.
45. R. Masse, J. Zyss. *Mol. Eng.* 1. (1991) 141.
46. J. Pécaut, M. Bagieu-Beucher. *Acta Crystallogr, Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 49 (1993) 834.
47. B Bentría, D Benbortal, M.B Beucher, A Mosset, J. Zaccaro, *Solid State Sci.* 5, (2003) 359.
48. B. Bentría, D. Benbortal, M. Bagieu-Beucher, R. Masse, A. Mosset, *J. Chem. Crystallogr* 33 (2003) 871.
49. B. Bentría, D. Benbortal, Z. Hebboul, M. Bagieu-Beucher, A. Mosset, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 631 (2005) 894.
50. M.B. Taouti, A. Gacemi, D. Benbortal, I. Gautier-Luneau, *Z. Kristallogr.* 223 (2008) 179.
51. P.S. Halasyamani, *Chem. Mater.* 16 (2004) 3586.
52. S-H. Kim, J Yeon, P.S. Halasyamani, *Chem. Mater.* 21 (2009) 5335.
53. K.M. Ok, E.O. Chi, P.S. Halasyamani, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 710.
54. B-P. Yang, C-L Hu, X. Xu, C-F. Sun, J-H. Zhang, J-G. Mao, *Chem. Mater.* 22 (2010) 1545.
55. C-F. Sun, C-L. Hu, X. Xu, J-G. Mao, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 9581.

**CHAPITRE II :**  
**LE CADRE THÉORIQUE**

## Chapitre II: Le cadre théorique

---

### II-1. Introduction

Un solide est constitué d'un certain nombre d'électrons en interaction sous l'effet d'un potentiel extérieur dû aux noyaux (ou à un champ électrique extérieure), et qui obéissent aux lois de la mécanique quantique. Les interactions électromagnétiques gouvernent la plupart des propriétés observables du solide. Les autres forces sont soit de courte portée ou très faibles pour influencer les propriétés physiques des solides. Dans le cas stationnaire (indépendant du temps), on peut avoir accès aux propriétés d'un tel système en résolvant l'équation de Schrödinger appropriée. Une telle équation est très complexe (*many-body problem*). Cela est dû à la longue portée de l'interaction coulombienne. Alors on est obligé de faire quelques approximations.

On va suivre le cours historique du développement de ces approximations en bref jusqu'à l'aboutissement de la DFT. Ceci constitue le sujet de ce chapitre, où l'on va exposer les différentes méthodes appliquées dans le cadre de la DFT pour traiter un milieu solide et comment on peut calculer les différentes propriétés physiques du solide en utilisant la DFPT (*density functional perturbation theory*).

### II-2. Équation de Schrödinger

Considérons un corps solide constitué de  $N$  noyaux et  $N_e$  électrons. L'équation qui décrit ce système quantique complexe dans son état fondamental est l'équation de Schrödinger [1-4] indépendante du temps<sup>1</sup> :

$$H\psi = E\psi \quad (2-1)$$

Où  $H$  est l'hamiltonien donnée par la relation suivante :

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

Ici :  $T_N$  est l'énergie cinétique des noyaux.

$T_e$  est l'énergie cinétique d'électrons.

$U_{ee}$  est l'énergie d'interaction entre électrons.

---

<sup>1</sup>Pour simplifier on n'introduit pas le spin et les effets relativistes

## Chapitre II: Le cadre théorique

---

$U_{Ne}$  est l'énergie potentielle de l'attraction coulombienne entre électrons et noyaux.

$U_{NN}$  est l'énergie potentielle due à la répulsion entre noyaux.

$E$  est la valeur propre de l'hamiltonien, et qui représente l'énergie totale du système.

$\psi$  : la fonction d'onde du système qui dépend des coordonnées des noyaux et des électrons.

$\psi : \psi \left[ \left\{ \vec{R}_i \right\}, \left\{ \vec{r}_i \right\} \right]$  avec :  $\left\{ \vec{R}_i \right\} = \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N$  représente l'ensemble des coordonnées des noyaux, et  $\left\{ \vec{r}_i \right\} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}$  représente l'ensemble des coordonnées des électrons.

Dans ce qui suit, on utilisera les unités atomiques qui sont résumées dans le tableau 2.1:

Tableau 2.1 Les unités atomiques

| Quantité | Symbole                        | Valeur en SI                 |
|----------|--------------------------------|------------------------------|
| Masse    | $m_e$ (masse de l'électron)    | $9.1094 \times 10^{-31}$ Kg  |
| Charge   | $-e$ (la charge d'un électron) | $-1.6022 \times 10^{-19}$ C  |
| Longueur | $a_0$ (le rayon de Bohr)       | $5.2918 \times 10^{-11}$ M   |
| Force    | $f$ ( <i>Hartree/Bohr</i> )    | $8.238 \times 10^{-8}$ N     |
| Energie  | $E$ ( <i>Hartree</i> )         | $4.3597 \times 10^{-18}$ J   |
| Action   | $\hbar = h / 2\pi$             | $1.0546 \times 10^{-34}$ J/S |

### II-3. L'approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation faite pour résoudre l'équation (2-1) est l'approximation adiabatique [5] faite en 1926 par Born et Oppenheimer. Elle se base sur la très grande différence entre les masses des noyaux et des électrons (elle est inférieure à  $10^{-5}$  pour des atomes plus lourds que le calcium). De ce fait, la relaxation électronique est instantanée par rapport au mouvement des noyaux. Alors on peut écrire la fonction d'onde du système sous forme de produit de deux fonctions d'ondes ; une pour les noyaux et l'autre pour les électrons qui est la fonction d'onde électronique. Ainsi, l'énergie potentielle  $U_{NN}$  devient une constante<sup>2</sup> :

$$\psi \left[ \left\{ \vec{R}_i \right\}, \left\{ \vec{r}_i \right\} \right] = \psi_e \left[ \left\{ \vec{r}_i \right\}, \left\{ \vec{R}_i \right\} \right] \times \phi_N \left[ \left\{ \vec{R}_i \right\} \right] \quad (2-3)$$

---

<sup>2</sup>On peut toujours introduire  $T_N$  et  $U_{NN}$  pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons).

## Chapitre II: Le cadre théorique

---

On s'intéresse à la fonction d'onde électronique  $\psi_e \left[ \{ \vec{r}_i \}, \{ \vec{R}_i \} \right]$  qui doit satisfaire l'équation :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (2-4)$$

Où  $H_e$  est l'hamiltonien électronique donné par :

$$H_e = T_e + U_{ee} + U_{Ne} \quad (2-5)$$

Toutes les méthodes *ab initio* se basent sur ces deux dernières équations pour le calcul de la structure électronique.

### II-4. L'approximation de Hartree et Hartree-Fock

Une seconde approximation vient compléter celle de Born-Oppenheimer proposée par Hartree [6]. Elle repose sur l'hypothèse d'électron libre, où on ne tient pas compte des interactions entre électrons et l'états de spin. Alors la fonction d'onde électronique peut être écrite sous forme de produit d'ondes mono électronique :

$$\psi \left[ \{ \vec{r}_i \}, \{ \vec{R}_i \} \right] = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (2-6)$$

Et les équations du système à résoudre seront données par :

$$H_H \psi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad (2-7)$$

L'algorithme général suivit pour résoudre ces équations est dit auto cohérent ou *SCF (self consiste field)*.

Les conséquences de cette approximation sont :

- la répulsion coulombienne totale est surestimée.
- le principe de Pauli n'est pas respecté.
- on ne tient pas compte des effets d'échange et corrélation.

Pour corriger tout ça, Hartree et Fock [7] ont proposé d'exprimer la fonction d'onde multiélectronique sous forme d'un déterminant de Slater [8] :

## Chapitre II: Le cadre théorique

---

$$\psi_e = \psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1) & \cdot & \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \cdot & \psi_N(\mathbf{r}_2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) & \psi_2(\mathbf{r}_N) & \cdot & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2-8)$$

Où chaque fonction d'onde  $\psi_i$  est dite *spin orbital*, car elle est composée de deux parties : une fonction d'orbitale spatiale et l'autre est une fonction de spin (*up* ou *down*)

Cette manœuvre respecte la nature des électrons (fermions), alors le principe de Pauli est respecté. Le déterminant de Slater est déterminé en utilisant le principe variationnel.

L'application de l'hamiltonien sur la fonction d'onde donne l'énergie de Hartree-Fock :

$$E_{HF} = \langle \psi_{SD} | \hat{H} | \psi_{SD} \rangle = \sum_{i=1}^{Ne} \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j>i}^{Ne} \left[ \iint |\psi_i(\mathbf{r}_i)|^2 \cdot \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \cdot |\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2 \cdot d\mathbf{r}_i \cdot d\mathbf{r}_j - \iint \psi_i(\mathbf{r}_i) \cdot \psi_j^*(\mathbf{r}_j) \cdot \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \cdot \psi_j(\mathbf{r}_i) \cdot \psi_i^*(\mathbf{r}_j) \cdot d\mathbf{r}_i \cdot d\mathbf{r}_j \right] \quad (2-9)$$

Avec :

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \Delta - \sum_{j=1}^N \frac{Z_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|} \quad (2-10)$$

Cette dernière expression représente l'énergie cinétique plus l'énergie d'attraction entre noyaux et électrons. Les deux autres termes sont respectivement : l'intégrale de Coulomb noté  $J_{ij}$  (qui est appelée l'intégrale (le potentiel) de Hartree) et l'intégrale d'échange noté  $K_{ij}$ . La différence entre ces deux termes est l'énergie potentielle de Hartree-Fock :

$$V_{HF}(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_{j>i}^{Ne} [ \hat{J}_j(\vec{r}_i) - \hat{K}_j(\vec{r}_i) ] \quad (2-11)$$

Les conséquences de l'approche de Hartree-Fock peuvent être résumées aux points suivants :

- elle obéit au principe de Pauli,
- il n'y a pas de self interaction,
- elle introduit l'effet d'échange,
- elle ne prend pas en considération l'effet de corrélation.

## Chapitre II: Le cadre théorique

---

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

Les approximations développées jusqu'aux années 60 étaient toutes basées sur la fonction d'onde multiélectronique. Les lourdeurs des calculs par ces approximations, l'imprécision des résultats et les performances des moyens de calculs inadaptées ont poussé les chercheurs vers de nouvelles méthodes. En 1964, une nouvelle idée fut proposée par Walter KOHN et Pierre HOHENBERG qui consiste à remplacer la fonction d'onde multiélectronique très encombrante, par la densité électronique, fonction plus simple et plus maniable. Cette idée est basée sur le modèle de Thomas-Fermi (1927) [9-10]. Cette théorie fut nommée DFT (*density functional theory*).

#### II-5-1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT est basée sur deux théorèmes fondamentaux [11] : le premier montre la relation bijective entre la densité électronique et le potentiel extérieur (créé par les noyaux) ; le second stipule que la densité électronique du système à l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie totale du système. Par cette méthode, la résolution de l'équation de Schrödinger très compliquée (*many body problem*) devient une équation de la densité  $n(\mathbf{r})$ . La résolution de l'équation de Schrödinger, passe par la détermination du potentiel extérieur qui fixe l'hamiltonien et ensuite résoudre cette équation qui donne la fonction d'onde (fonction propre) qui nous ramène à la densité  $n(\mathbf{r})$ . Hohenberg et Kohn ont montré que le contraire est vrai, alors le potentiel extérieur peut s'exprimer comme une fonctionnelle de la densité. Dans leur démonstration, ils ont supposé que deux potentiels extérieurs différents l'un de l'autre  $V_{ext} - V'_{ext} \neq const$  génèrent la même densité électronique, et si les énergies totales ont un seul minimum pour les deux potentiels, on aboutit à une contradiction. Une autre démonstration a été donnée par Levy [12-13]. Par conséquent, l'énergie de l'état fondamental peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$E[n(\vec{r})] = \langle \psi | H | \psi \rangle = F[n(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \quad (2-12)$$

Avec :

$$F[n(\vec{r})] = T_e[n(\vec{r})] + V_{ee}[n(\vec{r})] \quad (2-13)$$

Où  $F$  est une fonctionnelle universelle de la densité électronique (la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn). Elle est dite universelle, car elle est commune pour tout système électronique, puisqu'elle ne dépend que de la densité (qui est déterminé par le  $V_{ext}$  qui diffère

## Chapitre II: Le cadre théorique

d'un système à un autre) [14]. Dans le second théorème, Hohenberg et Kohn montrent que la densité électronique du système à l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie totale de ce dernier et cela en appliquant le principe variationnel. Elle doit satisfaire aux deux conditions suivantes :

- $n(\vec{r}) \geq 0$
- $\int_{\Omega} n(\vec{r}).d^3\vec{r} = N_e$  avec  $N_e$  est le nombre total d'électrons et  $\Omega$  le volume du système.

### II-5-2. L'approche de Kohn-Sham

Les travaux de Kohn et Sham [15], publiés en 1965, viennent compléter les travaux ultérieurs sur la DFT. Kohn et Sham proposent de remplacer le système multi particules en interaction qui obéit à l'hamiltonien de l'équation (1-4) par un système auxiliaire (sans interactions) plus facile à résoudre. L'approche de Kohn et Sham suppose que la densité électronique à l'état fondamental du système réel est égale à celui d'un autre système fictif de particules sans interactions [16]. Ceci conduit à résoudre un ensemble d'équations pour des particules indépendantes comme celles de Hartree ou Hartree-Fock.

L'énergie de l'état fondamental du système réel  $E_0$  s'écrit :

$$E_0[n] = T_0[n] + U_0[n] \quad (2-14)$$

Où  $E_0$  : la contribution électronique à l'énergie totale de l'état fondamental du système réel.

$T_0$  : l'énergie cinétique du système réel.

$U_0$  : l'énergie potentielle du système réel (externe et Hartree-Fock) :  $U_0 = U_{HF} + U_{ext}$ .

Également, l'énergie du système fictif s'exprime par :

$$E[n] = T[n] + U_H[n] + U_{ext}[n] \quad (2-15)$$

Avec :  $E$  : la contribution électronique à l'énergie totale du système fictif.

$T$  : l'énergie cinétique

$U_H$  : l'énergie potentielle de Hartree.

$U_{ext}$  : l'énergie potentielle externe.

La soustraction de (2-15) et (2-14) donne :

$$E_0 - E = T_0 - T + (U_{HF} - U_H) \quad (2-16)$$

Cette différence n'est que l'énergie de corrélation électronique [16] exprimée par :

$$U_c = T_0 - T \quad (2-17)$$

Également, l'énergie d'échange s'écrit sous la forme suivante :

$$U_x = -(U_{HF} - U_H) \quad (2-18)$$



## Chapitre II: Le cadre théorique

---

On peut définir l'énergie d'échange et de corrélation par :

$$U_{xc} = U_c - U_x \quad (2-19)$$

En remplaçant (2-19) dans (2-14) on trouve l'expression de l'énergie du système réel :

$$E_0[n] = T[n] + U_H[n] + U_{xc}[n] + U_{ext}[n] \quad (2-20)$$

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn (équation 2-13) s'écrit :

$$F_{HK} = T + U_H + U_{xc} \quad (2-21)$$

En appliquant le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn, la densité électronique à l'état fondamental est déterminée en utilisant un nouveau hamiltonien, dit de Kohn-Sham [16] :

$$H_{KS} = T + U_H + U_{xc} + U_{ext} \quad (2-22)$$

Les équations de Kohn-Sham sont :

$$H_{KS}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (2-23)$$

Avec:  $\psi_i$  est la fonction d'onde du  $i^{\text{ème}}$  électron.<sup>3</sup>

Bien que le problème de  $N_e$  particules en interactions soit simplifié d'une façon exacte, la connaissance du vrai potentiel d'échange et corrélation reste un challenge à relever. Beaucoup de travaux ont suivi à ce jour ceux de Kohn et Sham afin de trouver une forme approchée du potentiel d'échange et corrélation. On va citer les plus utilisées. Kohn et Sham ont considéré que la densité varie lentement dans l'espace, alors ils ont exprimé le potentiel d'échange et de corrélation à l'aide de l'énergie d'échange et corrélation donnée par:  $\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) = \frac{\partial E_{xc}}{\partial n(\mathbf{r})}$ . Cette

dernière est approximée par l'expression du champ moyen :

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r}).d\mathbf{r} \quad (2-24)$$

Avec  $\varepsilon_{xc}$  est la densité d'énergie d'échange et de corrélation par électron, pour un gaz d'électrons homogène. Ceci est connu par l'approximation de la densité locale (LDA). La densité d'énergie  $\varepsilon_{xc}$  est généralement calculée par la méthode de Monte Carlo quantique [17]. La LDA a donné ces preuves dans plusieurs domaines de la physique des solides et de la chimie quantique. Ceci n'exclut pas quelques échecs subits par cette approximation [18,19]. Pour remédier aux erreurs de la LDA, il y a eu d'autres approximations, la LSDA (*Local Spin Density Approximation*) [20,21], puis la GEA (*Gradient Expansion Approximation*) [22,23] et la GGA (*Generalized Gradient Approximation*) [24,25] où on tient compte de

---

<sup>3</sup> Il y a une ressemblance entre les équations de Hartree (Hartree-Fock) et les équations de Kohn-Sham bien que  $\psi_i$  n'a pas la même signification physique.

## Chapitre II: Le cadre théorique

---

l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité. L'énergie d'échange et corrélation dans le cadre de la GGA a pour forme générale :

$$E_{xc}^{GGA} [n(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc} [n(\mathbf{r}); \nabla n(\mathbf{r})] . n(\mathbf{r}) . d\mathbf{r} \quad (2-25)$$

Plusieurs travaux ont été accomplis dans l'esprit de la LDA et la GGA pour obtenir une meilleure approximation de  $E_{xc}$ , en ajoutant plusieurs contraintes exactes, jusqu'à l'arrivée de la méta-GGA [26,27], qui est très complexe, et certaines formes d'elle n'ont pas une expression explicite pour  $\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$ . Une autre alternative c'est de mélanger le terme d'échange du modèle de Hartree-Fock avec la fonctionnelle de corrélation de la DFT [28,29], les fonctionnelles construites sur ce principe sont qualifiées de fonctionnelles hybrides, mais le terme d'échange est sur corrigé.

### II-6. Implémentation de la DFT pour les systèmes cristallins

Pour un solide cristallin infini qui est soumis aux conditions aux limites périodiques de Born-Vonkarmen [30], résoudre les équations de Kohn-Sham revient à trouver les fonctions propres qui sont soumises à un potentiel extérieur  $V_{ext}$  qui a la périodicité du cristal, tel que :

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = V_{ext}(\mathbf{r} + s \cdot \mathbf{a}) \quad (2-26)$$

Avec  $\mathbf{a}$  le vecteur de translation et  $s$  un entier. Bloch [31] a démontré que les fonctions propres d'un hamiltonien qui contient un tel potentiel extérieur ont la forme :

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \Omega^{-\frac{1}{2}} . u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) . e^{i \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (2-27)$$

Où  $u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  est une fonction qui a la périodicité du système tel que :

$$u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{a}) = u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + s \cdot \mathbf{a}) \quad (2-28)$$

Avec  $\Omega$  : le volume du système

$n$  : le nombre quantique qui représente l'indice de la bande d'énergie

$\mathbf{k}$  : un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin

On peut alors décomposer la fonction d'onde (1-26) en une série de Fourier, on obtient :

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \Omega^{-\frac{1}{2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) . e^{i \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \quad (2-29)$$

## Chapitre II: Le cadre théorique

Où  $\mathbf{G}$  est un vecteur d'onde du réseau réciproque. Le théorème de Bloch permet ainsi de transformer le problème qui consiste à résoudre un nombre infini d'équations monoélectroniques en celui de la résolution de nombre fini d'équations monoélectroniques pour un nombre infini de points dans le réseau réciproque. Si on injecte la fonction (2-29) dans les équations K-S (1-23) on obtient :

$$\left[ T(\mathbf{k} + \mathbf{G}) + V_H(\mathbf{G}) + V_{ext}(\mathbf{G}) + V_{xc}(\mathbf{G}) - \varepsilon_n(\mathbf{k}) \right] \cdot C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = 0 \quad (2-30)$$

Où  $V_H(\mathbf{G})$ ,  $V_{ext}(\mathbf{G})$  et  $V_{xc}(\mathbf{G})$  sont les transformés de Fourier des opérateurs de potentiels de : Hartree, externe et d'échange-corrélation respectivement. On peut résoudre le système d'équations séculaires (2-30) par diagonalisation numérique ou bien par application du principe variationnel en ajustant les coefficients (les vecteurs propres)  $C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G})$  pour minimiser l'énergie.

### II.6.1 Echantillonnage de la zone de Brillouin

Plusieurs termes dans l'énergie totale qu'on calcule peuvent être exprimés en intégrales sur la zone de Brillouin (ZB). Sur un ordinateur, l'intégrale va être approchée par une somme pondérée. La grille des k-points utilisés pour cette sommation doit convergée et suffisamment dense pour bien représenter les variations de l'intégrale. Plusieurs méthodes ont été proposées pour le choix de la grille des k-points [32,33], mais la plus utilisée est la méthode de Monkhorst et Pack [34]. Pratiquement, on doit faire une étude de convergence du paramètre physique en question par rapport au k-points.

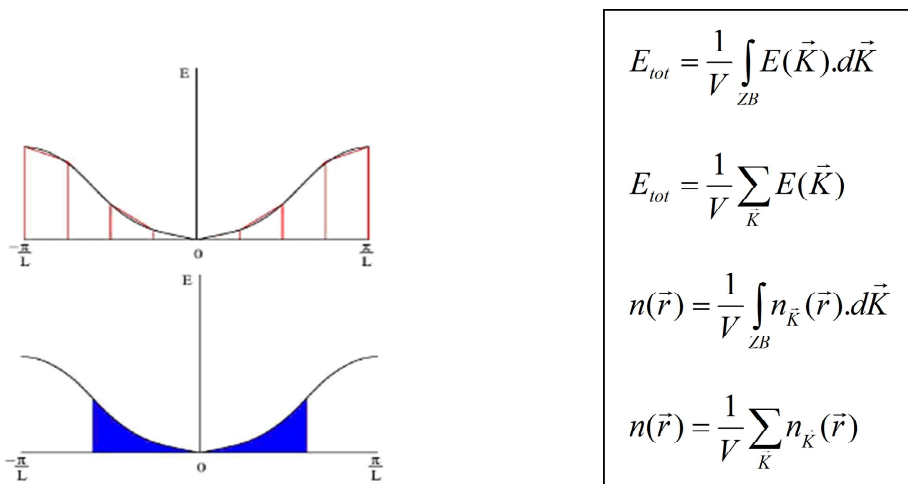


Figure 2.1 : L'échantillonnage de la première zone de Brillouin.

### II.6.2 Les fonctions de la base

La fonction d'onde électronique doit être décomposée sur une base (comme un vecteur est décomposé sur une base constituée de trois vecteurs unitaires). Il y a plusieurs choix pour cette base : Gaussienne [34], fonctions d'ondes atomiques (*atomic-like basis sets*) [35], des éléments finis [36] ou bien simplement des ondelettes [37]. Mais la base la plus simple c'est la base d'ondes planes. On présente ici les deux bases utilisées dans nos calculs.

#### II.6.2.1 Les ondes planes et la méthode du pseudo potentiel

L'utilisation d'ondes planes comme base pour la décomposition de la fonction d'onde électronique a plusieurs avantages : les ondes planes sont les fonctions propres exactes d'un système de gaz d'électrons homogène. C'est le choix naturel de la base dans le cas des métaux simples ou les ions sont vus comme une perturbation dans un gaz d'électrons (*nearly free electron*) [30]. Les ondes planes sont orthonormées et indépendantes de l'énergie, alors l'équation de Schrödinger se transforme en un simple problème de matrice à valeurs propres [38]. Un autre avantage des ondes planes c'est qu'ils ne sont pas biaisés pour un atome particulier, alors toutes les régions dans l'espace sont traitées identiquement et on n'a pas à faire des corrections liées à la superposition de base, et puisque les ondes planes ne dépendent pas des positions atomiques, alors on peut appliquer le théorème d'Hellman-Feynman directement pour calculer les forces qui s'exercent sur les atomes sans avoir de problème des termes de Pulay [39]. D'autre part, la convergence est simple, puisque l'augmentation du nombre d'ondes augmente la précision. L'expression de l'énergie cinétique de la particule indépendante est très simple, l'utilisation du FFT (*Fast Fourier Transform*) est aisée et enfin la dérivation (analytique ou numérique) est très facile. Mais il y a deux problèmes qu'on doit faire face : le premier, c'est que pour avoir une représentation correcte de la fonction d'onde électronique on doit utiliser un nombre infini d'ondes planes, ce qui est impossible. Alors le choix de nombre des ondes planes utiliser est tronquer par une énergie de coupure dite *cut-off energy*  $E_{cut}$  telle que :

$$\frac{1}{2} |K + G|^2 \leq E_{cut} \quad (2-31)$$

## Chapitre II: Le cadre théorique

---

Pour déterminer ce paramètre de calcul très important on doit toujours faire une étude de convergence. Le second problème, c'est que la fonction d'onde d'électrons de valences présente des oscillations rapides près du noyau, alors pour avoir une description exacte de ces oscillations il faut prendre un grand nombre d'ondes planes, chose qui est impraticable, pour résoudre ce problème on remplace le potentiel coulombien des noyaux et des électrons de cœur senti par les électrons de valence par un pseudo potentiel. On introduisant le pseudo potentiel nous achevons deux objectifs : nous éliminons ainsi les électrons de cœur de nos calculs ce qui doit alléger ces derniers, une approche justifiée et qui s'argumenter par le fait que les électrons de cœur d'atomes ne contribuent pas aux liaisons chimiques et par conséquent aux propriétés physiques et chimiques du solide. L'autre objectif atteint par cette approche c'est de représenter la fonction d'onde d'électrons de valences avec un nombre réduit d'ondes planes en dehors de la zone du cœur d'atomes contournant ainsi le problème des nœuds et des oscillations de cette fonction d'onde. Un autre avantage s'ajoute à cette approximation des pseudo potentiels c'est qu'on peut facilement incorporer l'effet relativiste sur les électrons de cœur et traiter les électrons de valence sans introduire cet effet.

Les pseudo potentiels utilisés doivent satisfaire deux critères très importants : doux (soft) où on doit utiliser un nombre réduit d'ondes planes et transférables, car le potentiel atomique utilisé pour la génération du pseudo potentiel est généralement différent du potentiel du système étudié (molécule, cluster, métal, diélectrique,...). L'idée derrière l'utilisation du pseudo potentiel est de remplacer le potentiel coulombien dû au noyau senti par les électrons par un opérateur plus compliqué qui doit prendre en compte non seulement le potentiel nucléaire, mais aussi l'écrantage et la répulsion due aux électrons de cœur (l'approximation du cœur gelé) et nous nous retrouvons avec un potentiel effectif pour les électrons de valence. La production d'un tel pseudo potentiel (PP) débute par un calcul sur l'atome isolé en question en prenant en compte tous ces électrons (all-electrons) puis un PP est extrait analytiquement d'une façon qu'il puisse régénérer le même spectre du potentiel et la même fonction d'onde au-delà d'un rayon  $r_c$  (rayon de coupure du PP) du noyau et à l'intérieure de cette sphère il doit être plus lisse. La forme la plus simple du PP est une fonction multiplicative locale [40]. C'est pour cette raison qu'il est dit *local*. Cette forme de fonctionnelle laisse peu de degrés de liberté pour adapter les états de valence. Souvent, cette forme est insuffisante pour les éléments de la première et deuxième colonne du tableau périodique. Pour remédier à ce problème, on ajoute des projections des fonctions au potentiel local. Ces projections sont choisies de sorte que les états de valence sont orthogonaux aux

## Chapitre II: Le cadre théorique

---

états de cœur. Une alternative est d'écrire ces projections comme une somme sur les moments cinétiques avec une projection pour une valeur du nombre quantique  $l$  [41-42]. C'est pour ça il est qualifié de *non-local*. Le problème avec ce formalisme est qu'il peut générer des états non physiques (*ghost*) [43]. Dans certains cas où le chevauchement entre les états de cœur et les états de valence est important, le PP devient dur. Pour corriger cette situation, on introduit un modèle pour la charge du cœur dans le PP, ça donne une meilleure estimation de densité de charge surtout pour le calcul de l'énergie d'échange et corrélation (*Non-Linear Core Corrections*) [44]. Tous ces modèles sont dits *norm-conserving* parce que la charge à l'intérieure de la sphère de rayon  $r_c$  dans le PP est la même que dans la fonction d'onde du calcul *all electron* [45]. Dans cette forme du pseudo potentiel les plus populaires sont les PP de Troullier-Martins [46]. Pour alléger plus les calculs, on relaxe cette condition pour gagner plus de degrés de liberté ce qui nous permet de rendre le PP plus doux, c'est l'idée de Vanderbilt avec les *ultrasoft pseudopotentials* USPP [47] et Blochl avec les PAW *projector augmented plane wave* [48]. Dans nos calcul nous avons utilisé des PP de types Troullier-Martins générés par le code FHI [49].

### II.6.2.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW

Bien que la méthode des *PP-PW* (*pseudopotential planes waves*) soit très efficace et utile, elle reste toujours une approximation, en plus si on a besoin de quelques informations près du noyau (le champ hyperfin ou les excitations des niveaux les plus bas), on ne peut pas alors utiliser la méthode *PP-PW*. C'est pour cette raison qu'on doit par fois mener un calcul dit tout électron (*all electrons*). Pour cela on aura besoin d'une autre base sur la qu'elle on fera la projection de la fonction d'onde électronique. Il y a eu plusieurs méthodes proposées [50,51], mais on s'intéresse ici à la méthode FP-LAPW. L'idée de base a été proposée par Slater [52]. Elle découle naturellement du fait que les électrons des couches internes se comportent comme des électrons d'atomes isolés. Ils peuvent donc être commodément décrits par des fonctions (orbitales) atomiques. Le potentiel possède donc une symétrie sphérique, et les fonctions d'ondes sont oscillatoires. Loin des noyaux, dans les régions interstitielles, les électrons sont plus au moins libres. Ils sont mieux décrits par des ondes planes. Ainsi, l'espace est divisé en deux régions : des sphères atomiques de rayon  $R_a$  centrées sur chaque atome, dites les sphères MT (*Muffin-Tin*), et l'espace entre ces sphères dit l'espace interstitiel. On conséquence, la fonction d'onde électronique sera développée dans deux bases différentes selon ces deux régions, à savoir :

## Chapitre II: Le cadre théorique

---

1. Des parties radiales et des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères MT
2. Des ondes planes dans la région interstitielle.

C'est pour ça qu'elle est dite la méthode d'ondes planes augmentées (*augmented plane wave*) APW. La fonction d'onde s'écrit sous la forme:

$$\Psi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \cdot e^{i \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} & \mathbf{r} \in II (r > R_{\alpha}) \\ \sum_{l,m} A_{l,m}^{\alpha, \mathbf{k}} \cdot u_l^{\alpha}(\mathbf{r}, E) \cdot Y_m^l(\theta, \phi) & \mathbf{r} \in I (r < R_{\alpha}) \end{cases} \quad (2-32)$$

Avec  $\Omega$  : Le volume de la maille élémentaire.

$\alpha$  : L'indice de l'atome.

$u_l^{\alpha}$  : La solution radiale de l'équation de Schrödinger pour l'atome libre d'énergie E.

$Y_m^l$  : Les harmoniques sphériques.

$A_{l,m}^{\alpha, \mathbf{k}}$  : Les coefficients des harmoniques sphériques.

Cette méthode est très bonne pour les matériaux à structures compactes (cfc, hc avec un c/a idéal). Elle devient de moins en moins fiable avec la diminution de la coordination et la symétrie [53]. Le problème majeur avec cette méthode est la discontinuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Pour résoudre ce problème les coefficients  $A_{l,m}$  doivent être développées en fonction des coefficients  $C_{\mathbf{G}}$ . Dans ce développement, si la partie radiale  $u_l$  s'annule pour une valeur de E, il n'y aura pas de continuité (le problème d'asymptote). Le second problème qui se pose, c'est qu'on doit chercher la fonction d'onde pour chaque valeur E de l'énergie, ce qui rend le temps de calcul très long. Pour surmonter ces problèmes, plusieurs modifications de la méthode ont été proposées [54-57]. En 1976 Andersen [58] proposa un autre schème pour améliorer la méthode APW, elle fut citée LAPW (linearized augmented plane wave). Dans cette méthode, la partie radiale  $u_l$  est exprimée par un développement de Taylor autour de  $E_0$ , selon l'expression suivante :

$$u_l^\alpha(\mathbf{r}, E) = u_l^\alpha(\mathbf{r}, E_0) + (E_0 - E_n^k) \cdot \frac{\partial u_l^\alpha}{\partial E} \Big|_{E=E_0} + O(E_0 - E_n^k)^2 \quad (2-33)$$

Les fonctions de base sont alors une combinaison linéaire des fonctions radiales  $u_l$  et de leurs

dérivées  $\dot{u}_l = \frac{\partial u_l^\alpha}{\partial E} \Big|_{E=E_0}$  par rapport à l'énergie [59]. L'expression de la fonction d'onde

prendra la forme suivante :

$$\Psi_{\mathbf{G}}^k(\mathbf{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \cdot e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in II(r > R_\alpha) \\ \sum_{l,m} \left[ A_{l,m}^{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{G}} u_l^\alpha(\mathbf{r}, E) + B_{l,m}^{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \dot{u}_l^\alpha(\mathbf{r}, E) \right] \cdot Y_m^l(\theta, \phi) & \mathbf{r} \in I(r < R_\alpha) \end{cases}$$

(2-34)

Pour calculer la fonction d'onde pour une valeur de  $l$  ( $s, p, d, f, \dots$ ), on adopte le développement linéaire. Pour limiter les fonctions de base pour la partie MT on choisit un critère:

$$l_{\max} = R_{\alpha \min} \cdot G_{\max}. \text{ Généralement, on prend } l_{\max} \in [7, 10] \text{ [60-61].}$$

Il y a eu plusieurs améliorations sur cette méthode. Dans certains éléments chimiques, les états dits *semicore* sont délocalisés pour être traités comme des électrons de cœur (qui appartiennent entièrement à la sphère MT), mais l'énergie  $E_l$  nécessaire pour leur traitement et déjà utilisée pour les états de valences avec des énergies plus élevées. Par exemple, les deux états 3p et 4p de l'atome de fer. Ce genre de cas pose un problème pour la méthode LAPW, alors pour l'éviter on a le choix de réduire le volume de la sphère MT [62,63] (*two-windows calculations*) ou bien d'introduire des orbitales dites locales dans la base lo ou LO [64].

### II-7. La théorie de la fonctionnelle de la densité perturbée

#### II-7.1 Introduction

La DFT présente une approche très utile au *many-body problem*, car, elle limite notre ignorance de l'expression explicite de l'énergie à une petite partie d'elle (l'énergie d'échange-corrélation), en nous donne ainsi l'énergie totale du système étudié et sa densité électronique,



## Chapitre II: Le cadre théorique

---

à partir de ces deux quantités de base. Ainsi la DFT nous ouvre l'accès à plusieurs observables. Toutes les propriétés physiques d'un système (un cristal dans notre cas) représentent la réponse du système à une perturbation externe (déplacement atomique, champ électrique, déformation,...), alors ses propriétés ne sont que le changement que subit l'énergie totale du système perturbé. Elles sont directement liées aux dérivées de l'énergie totale par rapport à une (ou plusieurs) perturbation(s). Le calcul de ses dérivées peut être mené par des différences finies (méthodes directes), ou l'énergie est obtenue pour des valeurs légèrement différentes du champ extérieur appliqué (perturbation), puis la dérivée est évaluée numériquement à partir de la courbe de l'énergie en fonction de la perturbation [65-72]. L'inconvénient avec ces méthodes est le temps énorme des calculs, et parfois on est obligé de travailler avec des super-mailles, ce qui rend la tâche plus difficile. Pour contourner cet obstacle, la DFPT [73] (*density functional perturbation theory*) a été proposée en se basant sur le formalisme dans la méthode de Hartree-Fock [74-76], et en tirant profit du théorème '2n+1' [77,78]. Ce théorème stipule qu'on peut calculer la deuxième et troisième dérivée de l'énergie d'un système à partir de la première dérivée de sa fonction d'onde. Il représente une généralisation au théorème d'Hellmann-Feynman [79,80] et de la théorie quantique des contraintes [81,82]. Ces deux dernières ont été implémentées de manière standard dans les codes utilisant les ondes planes. Plusieurs formes de la DFPT ont été proposées par différents groupes de travail [83-91].

### II-7.2 Formalisme de la DFPT

On considère un cristal en l'équilibre (isolant dans ce cas) de volume  $\Omega_0$  avec  $N$  atomes par maille de positions  $R_m^{(0)}$  ( $m$  ici est un indice composé : atome et direction du déplacement qui prend les valeurs  $1, \dots, 3N$ ). Nous examinons trois types de perturbation qui s'appliquent sur notre système : (i) déplacements d'atomes  $u_m$  autour de leurs positions d'équilibres (ii) déformation homogène  $\eta_j$  avec  $j = \{1 \dots 6\}$  et (iii) champ électrique extérieur appliqué  $\varepsilon_\alpha$  avec  $\alpha = \{x, y, z\}$  (les directions cartésiennes). Les réponses conjuguées à ces trois perturbations sont : (i) les forces  $F_m$  qui s'exercent sur les atomes, (ii) les contraintes  $\sigma_j$  et (iii) la polarisation  $P_\alpha$ . À partir de ceux-ci, on peut construire les fonctions réponses qui nous intéressent :

### 1. Réponses ‘diagonale’

La matrice des constantes des forces:  $K_{mn} = dF_m / du_n$ .

La susceptibilité électrique:  $\chi_{\alpha\beta} = dP_\alpha / d\varepsilon_\beta$ .

Les constants élastiques:  $C_{jk} = d\sigma_j / d\eta_k$ .

### 1. Réponses ‘hors diagonale’

La charge effective de Born:  $Z_{m\alpha} = dP_\alpha / du_m$ .

Contrainte interne:  $\Lambda_{mj} = dF_m / d\eta_j$ .

Réponse piézoélectrique:  $e_{\alpha j} = dP_\alpha / d\eta_j$ .

En présence d’un champ électrique L’énergie par maille est donnée par [92,93] :

$$E(u, \varepsilon, \eta) = \frac{1}{\Omega_0} \left[ E_{cell}^{(0)} - \Omega \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{P} \right] \quad (2-35)$$

On peut maintenant faire un développement de Taylor autour d’un champ extérieur nul [94,95] :

$$\begin{aligned} E = E_0 + A_m u_m + A_\alpha \varepsilon_\alpha + A_j \eta_j + \frac{1}{2} B_{\alpha\beta} \varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta + \frac{1}{2} B_{mn} u_m u_n \\ + \frac{1}{2} B_{jk} \eta_j \eta_k + B_{m\alpha} u_m \varepsilon_\alpha + B_{mj} u_m \eta_j + B_{\alpha j} \varepsilon_\alpha \eta_j + \dots \end{aligned} \quad (2-36)$$

Dans ce développement les coefficients du premier ordre :  $A_m, A_\alpha$  et  $A_j$  représentent respectivement : les forces  $F_m = -\Omega_0 A_m$ , les polarisations  $P_\alpha = -A_\alpha$  et les contraintes  $\sigma_j = A_j$  (on suppose que la structure est optimisée et relaxée  $A_m = A_j = 0$ ). Les coefficients du second ordre de la diagonale :  $B_{mn}, B_{\alpha\beta}$  et  $B_{jk}$  représentent dans l’ordre les tenseurs de: constantes des forces, susceptibilité et les constants élastiques. Les termes hors

## Chapitre II: Le cadre théorique

---

diagonal :  $B_{m\alpha}$ ,  $B_{mj}$  et  $B_{\alpha j}$  sont liés aux tenseurs de la charge effective de Born, déformation interne et piézoélectrique respectivement. Les formes exactes de ces propriétés sont les suivantes :

$$\text{La matrice des constantes des forces : } K_{mn} = \Omega_0 \frac{\partial^2 E}{\partial u_m \partial u_n} \Big|_{\varepsilon, \eta}$$

$$\text{La susceptibilité électrique : } \chi_{\alpha\beta} = - \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta} \Big|_{u, \eta}$$

$$\text{Les constantes élastiques (clamped-ion) : } \bar{C}_{jk} = \frac{\partial^2 E}{\partial \eta_j \partial \eta_k} \Big|_{u, \varepsilon}$$

$$\text{La charge effective de Born : } Z_{m\alpha} = -\Omega_0 \frac{\partial^2 E}{\partial u_m \partial \varepsilon_\alpha} \Big|_{\eta}$$

$$\text{Déformation interne : } \Lambda_{mj} = -\Omega_0 \frac{\partial^2 E}{\partial u_m \partial \eta_j} \Big|_{\varepsilon}$$

$$\text{Piézoélectrique (clamped-ion) : } \bar{e}_{\alpha j} = \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \eta_j} \Big|_u$$

Ou sous forme matricielle :

$$A = \begin{pmatrix} -F / \Omega_0 \\ \sigma \\ P \end{pmatrix} \quad B = \begin{pmatrix} K / \Omega_0 & -\Lambda / \Omega_0 & -Z / \Omega_0 \\ -\Lambda^T / \Omega_0 & C & -e \\ -Z^T / \Omega_0 & -e^T & -\chi \end{pmatrix}$$

Les constantes élastiques et les coefficients piézoélectriques définis plus haut sont calculés pour des positions atomiques fixées (après l'application de la perturbation), c'est pour cette raison elles ne représentent pas des quantités physiques. Généralement, les propriétés physiques dues à la réponse du système à une perturbation doivent prendre en considération la relaxation des atomes. Cela devient particulièrement important pour les systèmes non-centrosymétrique, ou ces différents effets sont couplés, contrairement aux systèmes avec une

## Chapitre II: Le cadre théorique

---

très haute symétrie [94]. Pour développer une expression pour les tenseurs des réponses avec des ions relaxés (relaxed-ion), on se réfère à l'équation (2-36) :

$$\tilde{E}(\eta, \varepsilon) = \min_u E(u, \eta, \varepsilon) \quad (2-37)$$

Si on annule les forces, on trouve :

$$0 = B_{nm}u_m + B_{n\alpha}\varepsilon_\alpha + B_{nj}\eta_j \quad (2-38)$$

D'où on peut tirer :

$$u_m = -(B_{nm})^{-1}(B_{n\alpha}\varepsilon_\alpha + B_{nj}\eta_j) \quad (2-39)$$

Si on redéfinit les valeurs qui nous intéressent :

$$C_{jk} = \left. \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial \eta_j \partial \eta_k} \right|_\varepsilon \text{ et } e_{\alpha j} = \left. \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \eta_j} \right|_\varepsilon$$

En utilisant les équations précédentes on trouve :

$$C_{jk} = \bar{C}_{jk} - \Omega_0^{-1} \Lambda_{mj} (K^{-1})_{mn} \Lambda_{nk}$$

$$e_{\alpha j} = \bar{e}_{\alpha j} + \Omega_0^{-1} Z_{m\alpha} (K^{-1})_{mn} \Lambda_{nj}$$

Le calcul de la seconde dérivée de l'énergie par rapport à une ou plusieurs perturbations se fait par la résolution de l'équation de Sternheimer [96], ou bien par application du principe variationnelle (la méthode de Hylleraas [97]) sur la fonctionnelle de la seconde dérivée de l'énergie par rapport à une (ou plusieurs) perturbation(s) qui a la forme générale suivante [98] :

$$E_{el}^{(2)} \{ \Psi^{(0)}, \Psi^{(1)} \} = \sum_{\alpha}^{occ} \left[ \langle \Psi_{\alpha}^{(1)} | H^{(0)} - \varepsilon_{\alpha}^{(0)} | \Psi_{\alpha}^{(1)} \rangle + \langle \Psi_{\alpha}^{(1)} | v_{ext}^{(1)} | \Psi_{\alpha}^{(0)} \rangle + \langle \Psi_{\alpha}^{(0)} | v_{ext}^{(1)} | \Psi_{\alpha}^{(1)} \rangle + \langle \Psi_{\alpha}^{(2)} | v_{ext}^{(2)} | \Psi_{\alpha}^{(0)} \rangle \right] \\ + \frac{1}{2} \int \int \frac{\delta^2 E_{Hxc}}{\delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}')} \Big|_{n^{(0)}} n^{(1)}(\mathbf{r}) n^{(1)}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int \frac{d}{d\lambda} \frac{\delta E_{Hxc}}{\delta n(\mathbf{r})} \Big|_{n^{(0)}} n^{(1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \frac{d^2 E_{Hxc}}{d\lambda^2} \Big|_{n^{(0)}} \quad (2-40)$$

Avec :  $\Psi_{\alpha}^{(1)}$  est la première dérivée de la fonction d'onde, elle doit varier sous la contrainte :

$\langle \Psi_\alpha^0 | \Psi_\beta^1 \rangle = 0$  pour tous états occupés  $\alpha$  et  $\beta$ . La première variation de la densité est donnée par :

$$n^{(1)}(r) = \sum_{\alpha}^{occ} (\Psi_\alpha^{*(1)}(\mathbf{r})\Psi_\alpha^{(0)}(\mathbf{r}) + \Psi_\alpha^{*(0)}(\mathbf{r})\Psi_\alpha^{(1)}(\mathbf{r})) \quad (2-41)$$

Le même formalisme est appliqué pour obtenir les propriétés non linéaires, mais qui représentent les troisièmes dérivées de l'énergie par rapport à une (ou plusieurs) perturbation(s).

### II.8 La théorie moderne de la polarisation

La polarisation macroscopique est un concept central pour la description d'un milieu diélectrique [99]. Elle est liée aux différentes propriétés diélectriques d'un solide par ses dérivées par rapport à une (ou plusieurs) perturbation(s) comme on a vu au paragraphe précédent. Elle est définie comme un vecteur intensif qui représente le moment dipolaire par unité de volume. Il y a eu des tentatives pour définir la polarisation microscopique pour un cristal comme le moment dipolaire par l'unité de volume [30,100], mais cette définition est absurde, car il n'y a pas un choix unique du volume ce qui donne à la polarisation plusieurs valeurs différentes [101]. Une nouvelle vision est apparue au début des années 90 qui a abouti au développement, avec succès, de la théorie microscopique dite "la théorie moderne de la polarisation" [102-104]. Tout a commencé par la remarque qu'on ne peut pas accéder à la polarisation elle-même, mais à la différence de la polarisation entre deux états connectés entre eux par un processus adiabatique. La différence de la polarisation sera égale à l'intégrale du courant macroscopique qui traverse le diélectrique pendant ce changement. Le point crucial est de considérer la polarisation dans un système cristallin comme une propriété dynamique du courant et pas de la densité électronique [105]. La différence vient du fait que la densité électronique qui est le carré du module de la fonction d'onde où on perd tout renseignement sur la phase de la fonction d'onde, ce qui n'est pas le cas pour le courant qui a une dépendance essentielle à la phase. Revenant à la définition de la polarisation d'un diélectrique, elle est composée de deux termes : la partie ionique qui ne pose aucun problème si on considère que la charge des ions est concentrée sur des points fixes et la partie électronique qui nous intéresse de plus, soit :

## Chapitre II: Le cadre théorique

---

$$\mathbf{P} = \frac{1}{\Omega} \left[ e \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \mathbf{R}_{\alpha} - e \int_{\Omega} \mathbf{r} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] \quad (2-42)$$

Avec  $Z_{\alpha}$  et  $\mathbf{R}_{\alpha}$  sont les numéros et les positions atomiques,  $e$  la valeur absolue de la charge d'un électron et  $n(\mathbf{r})$  la densité électronique. On ne peut pas calculer la partie électronique, tout simplement parce que l'opérateur position ne conserve pas les conditions aux limites de Born-von Karman, car  $\mathbf{r}n(\mathbf{r})$  n'est pas une fonction périodique bien que  $n(\mathbf{r})$  l'est [106,107]. Tout d'abord, puisqu'on ne peut accéder qu'à la différence de la polarisation on doit écrire cette variation à l'aide d'un paramètre  $\lambda$  qui prend la valeur 0 pour l'état initial et 1 pour l'état final:

$$\Delta \mathbf{P} = \int_0^1 \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \lambda} d\lambda \quad (2-43)$$

Pour une valeur donnée du paramètre  $\lambda$ , nous pouvons écrire:

$$\mathbf{P}(\lambda) = \frac{e}{\Omega} \int_{\Omega} \mathbf{r} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2-44)$$

On utilisant la définition de la densité électronique nous trouvons:

$$\mathbf{P}(\lambda) = -\frac{2e}{(2\pi)^3} \sum_{i=1}^M \int_{BZ} \langle u_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | u_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) \rangle d\mathbf{k} \quad (2-45)$$

La sommation se fait sur toutes les bandes occupées. Pour contourner le problème de l'opérateur position on écrit la dérivée de la polarisation par rapport à  $\lambda$ :

$$\frac{d\mathbf{P}}{d\lambda} = -\frac{2e}{(2\pi)^3} \sum_{i=1}^M \int_{BZ} \left[ \langle u_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) | \mathbf{r} \left| \frac{du_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r})}{d\lambda} \right\rangle + c.c \right] d\mathbf{k} \quad (2-46)$$

Où c.c est le complexe conjugué du premier terme. On peut écrire l'équation 2-46 sous la forme suivante:

$$\frac{d\mathbf{P}}{d\lambda} = -\frac{2e}{(2\pi)^3} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1, j \neq i}^{\infty} \int_{BZ} \left[ \langle u_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | u_{(j,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) \rangle \langle u_{(j,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) \left| \frac{du_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r})}{d\lambda} \right\rangle + c.c \right] d\mathbf{k} \quad (2-47)$$

En utilisant le commutateur des opérateurs position et l'hamiltonien:

$$[\mathbf{r}, H(\mathbf{k})] = i\nabla_{\mathbf{k}} H(\mathbf{k}) \quad (2-48)$$

On obtient :

$$\begin{aligned} \langle u_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)} | [\mathbf{r}, H_{\mathbf{k}}] | u_{(j,\mathbf{k})}^{(\lambda)} \rangle &= (E_j - E_i) \langle u_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | u_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) \rangle \\ &= i \langle u_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) | \nabla_{\mathbf{k}} H_{\mathbf{k}} | u_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) \rangle \end{aligned} \quad (2-49)$$

Ce qui nous donne:

$$\langle u_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | u_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) \rangle = i \frac{\langle u_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) | \nabla_{\mathbf{k}} H_{\mathbf{k}} | u_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) \rangle}{(E_j - E_i)} \quad (2-50)$$

En remplaçant (2-50) dans (2-46), on trouve:

$$\frac{d\mathbf{P}}{d\lambda} = -\frac{2ie}{(2\pi)^3} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1, j \neq i}^{\infty} \int_{ZB} \left[ \frac{\langle u_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) | \nabla_{\mathbf{k}} H_{\mathbf{k}} | u_{(j,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) \rangle \langle u_{(j,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) | \frac{du_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r})}{d\lambda} \rangle}{(E_j - E_i)} + c.c \right] d\mathbf{k} \quad (2-$$

51)

En appliquant la méthode des perturbations au premier ordre [108], on obtient:

$$|\nabla_{\mathbf{k}} u_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}\rangle = \sum_{j=1, j \neq i}^{\infty} |u_{(j,\mathbf{k})}^{(\lambda)}\rangle \frac{\langle u_{(j,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) | \nabla_{\mathbf{k}} H_{\mathbf{k}} | u_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) \rangle}{(E_i - E_j)} \quad (2-52)$$

En substituant (2-52) dans (2-51), on élimine la sommation sur j:

$$\frac{d\mathbf{P}}{d\lambda} = -\frac{2ie}{(2\pi)^3} \sum_{i=1}^M \int_{ZB} \left\{ \left\langle \nabla_{\mathbf{k}} u_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) \left| \frac{du_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r})}{d\lambda} \right\rangle - \left\langle \frac{du_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r})}{d\lambda} \left| \nabla_{\mathbf{k}} u_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) \right\rangle \right\} d\mathbf{k} \quad (2-53)$$

On peut tirer l'expression de la différence de la polarisation:

$$\Delta\mathbf{P} = -\frac{2ie}{(2\pi)^3} \sum_{i=1}^M \int_{ZB} \int_0^1 d\lambda \left\{ \left\langle \nabla_{\mathbf{k}} u_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) \left| \frac{du_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r})}{d\lambda} \right\rangle - \left\langle \frac{du_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r})}{d\lambda} \left| \nabla_{\mathbf{k}} u_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) \right\rangle \right\} d\mathbf{k} \quad (2-54)$$

On peut simplifier la formule précédente, on remarque que:

$$\left\langle \nabla_{\mathbf{k}} u_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) \left| \frac{du_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r})}{d\lambda} \right\rangle = \nabla_{\mathbf{k}} \left\langle u_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) \left| \frac{du_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r})}{d\lambda} \right\rangle - \left\langle u_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) \left| \nabla_{\mathbf{k}} \frac{du_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r})}{d\lambda} \right\rangle \quad (2-55)$$

Et:

$$\left\langle \frac{du_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r})}{d\lambda} \left| \nabla_{\mathbf{k}} u_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) \right\rangle = \frac{d}{d\lambda} \left\langle u_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) \left| \nabla_{\mathbf{k}} u_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) \right\rangle - \left\langle u_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) \left| \nabla_{\mathbf{k}} \frac{du_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r})}{d\lambda} \right\rangle \quad (2-56)$$

Le terme  $\int_{ZB} \frac{d}{d\lambda} \left\langle u_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) \left| \nabla_{\mathbf{k}} u_{(i,\mathbf{k})}^{(\lambda)}(\mathbf{r}) \right\rangle$  s'annule puisqu' on travaille dans la jauge périodique, d'où on peut tirer une forme simplifiée de la polarisation, dite formule de King Smith et Vanderbilt:

$$\mathbf{P}(\lambda) = -\frac{2ie}{(2\pi)^3} \sum_{i=1}^M \int_{BZ} \left\langle u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \left| \nabla_{\mathbf{k}} u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \right\rangle d\mathbf{k} \quad (2-57)$$

La valeur de l'intégrale est bien connue comme la phase de Berry [109] (la phase de Zack [110]) pour la calculer on utilise la formule de Marzari et Vanderbilt [111]:

$$\nabla f(\mathbf{k}) = \sum w_{\mathbf{b}} \mathbf{b} [f(\mathbf{k} + \mathbf{b}) - f(\mathbf{k})] \quad (2-58)$$

Où:  $\mathbf{b}$  est le vecteur qui connecte un  $\mathbf{k}$ -point à ces proches voisins.

$w_{\mathbf{b}}$  : un facteur de poids (*weight factor*).

Et la discrétisation de la formule de King Smith Vanderbilt (éq : 2.57) donne:

$$\mathbf{P} = \frac{2e}{N_{\mathbf{k}} \Omega} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{b}} w_{\mathbf{b}} \mathbf{b} \text{Im} \{ \ln \det [S(\mathbf{k} + \mathbf{b}, \mathbf{k})] \} \quad (2-$$

59)

Où le facteur "2" prend en compte l'état du spin, S est la matrice de recouvrement entre les fonctions de Bloch à  $\mathbf{k}$  et  $\mathbf{k} + \mathbf{b}$  avec les éléments:

$$S_{n,m}(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{b}) = \left\langle u_{n,\mathbf{k}} \left| u_{m,\mathbf{k}+\mathbf{b}} \right\rangle \quad (2-60)$$



Le :  $N_{\mathbf{k}}$  est le nombre de  $\mathbf{k}$ -points dans une direction de l'espace réciproque ou on fait la projection de la polarisation.

### II.8.1 les fonctions de Wannier

Les fonctions de Wannier [112]  $W_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  sont des fonctions orthogonales normalisées. Elles sont caractérisées par deux indices: l'indice de la bande  $n$  et le vecteur du réseau direct  $\mathbf{R}$ . Ces fonctions sont utilisées dans l'étude des structures électroniques des solides et leurs propriétés diélectriques. Elles sont très utiles dans l'étude de la nature des liaisons [113], les propriétés du transport des nanostructures [114] et les électrons hautement corrélés [115]. Les fonctions de Wannier représentent les transformées de Fourier des fonctions de Bloch:

$$W_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{BZ} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R})} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{k} \quad (2-61)$$

Les fonctions de Wannier donnent une interprétation physique intéressante aux phases de Berry. En exprimant la relation (2-57) en fonction des fonctions de Wannier on trouve:

$$\mathbf{P}(\lambda) = -\frac{2e}{\Omega} \sum_{i=1}^M \int \mathbf{r} |W_i^{(\lambda)}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (2-62)$$

La contribution de la bande  $n$  à la partie électronique de la polarisation s'exprime par:

$$\mathbf{P}_n(\lambda) = -\frac{2e}{\Omega} \int \mathbf{r} |W_n^{(\lambda)}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (2-63)$$

La relation précédente permet de conclure que la polarisation due aux électrons de la bande  $n$  n'est que le barycentre des fonctions de Wannier. Nous pouvons alors assimiler le gaz d'électrons à un système de charges ponctuelles situés aux centres des fonctions de Wannier associées aux bandes occupées, et la différence de la polarisation prend la forme suivante:

$$\Delta\mathbf{P} = -\frac{2e}{\Omega} \sum_{i=1}^M \mathbf{d}_i \quad (2-64)$$

Avec:

$$\mathbf{d}_i = \int \mathbf{r} \left[ |W_i^{(2)}(\mathbf{r})|^2 - |W_i^{(1)}(\mathbf{r})|^2 \right] d\mathbf{r} \quad (2-65)$$

### II.8.2 La perturbation du champ électrique

L'interaction entre un électron et un champ électrique extérieur est gouvernée par le potentiel  $V(\mathbf{r}) = e\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\mathbf{r}$ . Bien que cette forme du potentiel soit largement utilisée pour étudier la réponse des molécules à un champ électrique, son utilisation dans le cas d'un système cristallin est incorrecte à cause de la non périodicité de  $V(\mathbf{r})$ , qui est causé par l'opérateur position discutée plus haut. D'un autre coté ce potentiel et non liant, on peut expliquer ça par la possibilité du transfert d'électron d'une bande de valence vers une bande de conduction, dans ce cas le solide soumis à un champ électrique n'a pas d'état fondamental. Pour contourner ce problème, Nune et Vanderbilt [116] ont proposé un schéma ou ils ont utilisés les fonctions de Wannier dans le cas d'un champ électrique suffisamment petit pour éliminer le courant dû au transfert inter bande et exprimer la fonctionnelle de l'énergie qui a la forme suivante:

$$E[W_n, \boldsymbol{\varepsilon}] = E_0[W_n] - \Omega_0 \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{P} \quad (2-66)$$

On peut extraire de cette expression l'énergie de polarisation:

$$E_{pol} = -\Omega_0 \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{P} \quad (2-67)$$

Le terme  $\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{P}$  agit en tant que potentiel externe au même titre que le potentiel ionique, il est linéaire avec le champ électrique et ne dépend que de ce dernier. Cette expression de l'énergie de polarisation est utilisée pour calculer les propriétés optiques : linéaire (la susceptibilité électrique linéaire) et non linéaires (la susceptibilité électrique du second ordre et les coefficients électro-optique).

### II.9 Les propriétés optiques linéaires et non linéaires

Les propriétés optiques d'un diélectrique représentent la réponse du matériau à une onde électromagnétique, plus précisément le champ électrique de cette dernière. Dans la

## Chapitre II: Le cadre théorique

---

limite statique, où on travaille avec des fréquences supérieures à ceux des phonons et pas assez importantes pour déclencher des transitions électroniques, cette réponse est une polarisation induite, qu'on la trouve dans l'expression de l'énergie de la polarisation de l'équation (2-67).

### II.9.1 La susceptibilité électrique linéaire

Comme on a vu au paragraphe 1.7, la susceptibilité électrique linéaire est la seconde dérivée de l'énergie du système perturbé, donc de l'énergie de polarisation, par rapport à deux champs électriques, ce qui représente la première dérivée de la polarisation par rapport à un champ électrique.

$$\chi_{\alpha\beta} = \frac{\partial \mathbf{P}_{\alpha}}{\partial \varepsilon_{\beta}} = - \frac{\partial^2 E_{pol}}{\partial \varepsilon_{\alpha} \partial \varepsilon_{\beta}} \Big|_{u,\eta} \quad (2-68)$$

La susceptibilité électrique est liée à la permittivité relative  $\varepsilon_r$  et à l'indice de réfraction par la relation tensorielle suivante:

$$\mathbf{n}_{\alpha\beta} = \sqrt{\varepsilon_{r\alpha\beta}} = \sqrt{1 + \chi_{\alpha\beta}} \quad (2-69)$$

### II.9.2 Les propriétés optiques non linéaires

Les propriétés non linéaires sur lesquelles on va se concentrer sont la susceptibilité électrique du second ordre  $\chi_{ijk}^{(2)}$  et les coefficients électro-optique (EO)  $r_{ijk}$ . Elles représentent la troisième dérivée de l'énergie du système perturbé par rapport à des perturbations. Pour accéder à ces propriétés on aura besoin en premier lieu de calculer la troisième dérivée de l'énergie de la polarisation, qui est donnée par [117]:

$$E^{\lambda_1\lambda_2\lambda_3} = \frac{1}{6} \frac{\partial^3 E}{\partial \lambda_1 \partial \lambda_2 \partial \lambda_3} \Big|_{\lambda_1=0, \lambda_2=0, \lambda_3=0} \quad (2-70)$$

## Chapitre II: Le cadre théorique

Où  $\lambda_i$  est une perturbation (champ électrique, déplacement atomique ou déformation) et  $E^{\lambda_1\lambda_2\lambda_3}$  représente la valeur moyenne des permutations possibles entre les  $\lambda_i$

$$E^{\lambda_1\lambda_2\lambda_3} = \frac{1}{6} \left( \tilde{E}^{\lambda_1\lambda_2\lambda_3} + \tilde{E}^{\lambda_1\lambda_3\lambda_2} + \tilde{E}^{\lambda_2\lambda_1\lambda_3} + \tilde{E}^{\lambda_2\lambda_3\lambda_1} + \tilde{E}^{\lambda_3\lambda_1\lambda_2} + \tilde{E}^{\lambda_3\lambda_2\lambda_1} \right) \quad (2-71)$$

Avec :

$$\begin{aligned} \tilde{E}^{\lambda_1\lambda_2\lambda_3} = & \sum_{\alpha} \left( \langle \Psi_{\alpha}^{\lambda_1} | (T + V_{ext})^{\lambda_2\lambda_3} | \Psi_{\alpha}^{(0)} \rangle + \langle \Psi_{\alpha}^{\lambda_1} | (T + V_{ext} + V_{Hxc})^{\lambda_2} | \Psi_{\alpha}^{\lambda_3} \rangle + \langle \Psi_{\alpha}^{(0)} | (T + V_{ext})^{\lambda_1\lambda_2\lambda_3} | \Psi_{\alpha}^{(0)} \rangle + \right. \\ & \left. \langle \Psi_{\alpha}^{(0)} | (T + V_{ext})^{\lambda_1\lambda_2} | \Psi_{\alpha}^{\lambda_3} \rangle \right) - \sum_{\alpha,\beta} A_{\beta\alpha}^{\lambda_2} \langle \Psi_{\alpha}^{\lambda_1} | \Psi_{\beta}^{\lambda_3} \rangle + \frac{1}{6} \int d\mathbf{r}.d\mathbf{r}'.d\mathbf{r}'' \cdot \frac{\partial^3 E_{Hxc} [n^{(0)}]}{\partial n(\mathbf{r}).\partial n(\mathbf{r}').\partial n(\mathbf{r}'')} n^{\lambda_1}(\mathbf{r}).n^{\lambda_2}(\mathbf{r}').n^{\lambda_3}(\mathbf{r}'') \\ & + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}.d\mathbf{r}' \cdot \frac{d}{d\lambda_2} \frac{\delta^2 E_{Hxc} [n^{(0)}]}{\delta n(\mathbf{r}).\delta n(\mathbf{r}')} \Bigg|_{\lambda=0} n^{\lambda_1}(\mathbf{r}).n^{\lambda_3}(\mathbf{r}') + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \cdot \frac{d^2}{d\lambda_1 d\lambda_3} \frac{\delta E_{Hxc} [n^{(0)}]}{\delta n(\mathbf{r})} \Bigg|_{\lambda=0} \cdot n^{\lambda_2}(\mathbf{r}) + \frac{1}{6} \frac{d^3 E_{Hxc} [n^{(0)}]}{d\lambda_1 d\lambda_2 d\lambda_3} \Bigg|_{\lambda=0} \end{aligned} \quad (2-72)$$

Où  $T$  : L'énergie cinétique.

$E_{Hxc}$  : est la somme de l'énergie de Hartree et d'échange et corrélation.

$\Lambda_{\beta\alpha}^{\lambda_2} = \int \langle \Psi_{\beta}^{(0)} | (T + v_{ext} + v_{Hxc})^{\lambda_2} | \Psi_{\alpha}^{(0)} \rangle$  : représente le multiplicateur de Lagrange du premier ordre. Pour le calcul de la troisième dérivée de l'énergie de polarisation, Nune et Gonze [118] ont adopté deux approches équivalentes :

- Soit tout d'abord calculé la polarisation selon l'équation (2-57) puis faire la discrétisation après avoir effectué le développement perturbatif de l'énergie du système, équation (2-67). Cette méthode est dite DAPE (*Discretization After Perturbation Expansion*)
- Soit appliqué le «  $2n+1$  théorème » directement à l'équation (2-59) et effectuer ensuite un développement perturbatif de l'énergie (PEAD) (*Perturbation Expansion After Discretization*).

La seconde méthode converge plus rapidement que la première, c'est pour cette raison elle est implémentée dans le code ABINIT avec l'approximation LDA (PW92). Avec cette méthode (PEAD), la troisième dérivée de l'énergie prend la forme suivante :

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{pol}^{\lambda_1 \varepsilon_i \lambda_3} = & \frac{-e}{N_{\vec{K}}} Im \left\{ \sum_{\vec{K}} \sum_{\vec{b}} w_{\vec{b}} (\vec{b} \cdot \vec{G}_i) \times \left[ 2 \sum_{n,m}^{occ} \langle u_{n\vec{K}}^{\lambda_1} | u_{m\vec{K}+\vec{b}}^{\lambda_3} \rangle Q_{mn}(\vec{K}, \vec{K} + \vec{b}) \right. \right. \\ & \left. \left. - \sum_{n,m,l,l'}^{occ} S_{mn}^{\lambda_1}(\vec{K}, \vec{K} + \vec{b}) \cdot Q_{nl}(\vec{K}, \vec{K} + \vec{b}) \times S_{ll'}^{\lambda_3}(\vec{K}, \vec{K} + \vec{b}) \cdot Q_{l'm}(\vec{K}, \vec{K} + \vec{b}) \right] \right\} \quad (2-73) \end{aligned}$$

Où  $Q$  est la matrice inverse de  $S$ , et  $S^{\lambda_i}$  est la première perturbation de  $S$ , donnée par :

$$S_{nm}^{\lambda_i}(\vec{K}, \vec{K} + \vec{b}) = \langle u_{n\vec{K}}^{\lambda_i} | u_{m\vec{K}+\vec{b}}^{(0)} \rangle + \langle u_{n\vec{K}}^{(0)} | u_{m\vec{K}+\vec{b}}^{\lambda_i} \rangle$$

La susceptibilité électrique du second ordre  $\chi_{ijk}^{(2)}$  représente la troisième dérivée de l'énergie par rapport à trois champs électriques [119], elle est donnée par :

$$\chi_{ijl}^{(2)} = -\frac{3}{\Omega_0} \frac{\partial^3 E_{pol}}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j \partial \varepsilon_l} = -\frac{3}{\Omega_0} E^{\varepsilon_i \varepsilon_j \varepsilon_l} \quad (2-74)$$

Et  $E^{\varepsilon_i \varepsilon_j \varepsilon_l}$  est calculé à partir de la relation :

$$\begin{aligned} \tilde{E}^{\varepsilon_i \varepsilon_j \varepsilon_l} = & \frac{-e}{N_K} Im \sum_{\mathbf{K}} \sum_{\mathbf{b}} w_{\mathbf{b}} (\mathbf{b} \cdot \mathbf{G}_j) \left[ 2 \sum_{n,m}^{occ} \langle u_{n\mathbf{K}}^{\varepsilon_i} | u_{m\mathbf{K}+\mathbf{b}}^{\varepsilon_l} \rangle Q_{mn}(\mathbf{K}, \mathbf{K} + \mathbf{b}) \right. \\ & \left. - \sum_{n,m,n',m'}^{occ} S_{mn}^{\varepsilon_i}(\mathbf{K}, \mathbf{K} + \mathbf{b}) \cdot Q_{nm'}(\mathbf{K}, \mathbf{K} + \mathbf{b}) \cdot S_{n'm'}^{\varepsilon_l}(\mathbf{K}, \mathbf{K} + \mathbf{b}) \cdot Q_{mm'}(\mathbf{K}, \mathbf{K} + \mathbf{b}) \right] \\ & + \frac{2}{N_K} \sum_{\mathbf{K}} \sum_{n,m}^{occ} \left[ \delta_{m,n} \langle u_{n\mathbf{K}}^{\varepsilon_i} | v_{Hxc}^{\varepsilon_j} | u_{m\mathbf{K}}^{\varepsilon_l} \rangle - \langle u_{m\mathbf{K}}^{(0)} | v_{Hxc}^{\varepsilon_j} | u_{n\mathbf{K}}^{(0)} \rangle \langle u_{n\mathbf{K}}^{\varepsilon_i} | u_{m\mathbf{K}}^{\varepsilon_l} \rangle \right] \\ & \frac{1}{6} \int d\mathbf{r} \cdot d\mathbf{r}' \cdot d\mathbf{r}'' \cdot \frac{\delta^3 E_{XC} [n^0]}{\delta n(\mathbf{r}) \cdot \delta n(\mathbf{r}') \cdot \delta n(\mathbf{r}'')} n^{\varepsilon_i}(\mathbf{r}) n^{\varepsilon_j}(\mathbf{r}') n^{\varepsilon_l}(\mathbf{r}'') \quad (2-75) \end{aligned}$$

La valeur moyenne de  $E^{\varepsilon_i \varepsilon_j \varepsilon_l}$  utilisée dans l'équation (2-74) est obtenue à partir de l'équation (2-71). La variation des indices de réfraction par rapport à un champ électrique statique ou à basse fréquence (l'effet Pockel) est décrite par les coefficients EO linéaires  $r_{ijk}$ .

$$\Delta(\varepsilon^{-1})_{ij} = \sum_{\gamma=1}^3 r_{ij\gamma} \cdot \mathcal{E}_{\gamma} \quad (2-76)$$

## Chapitre II: Le cadre théorique

---

Avec  $(\epsilon^{-1})_{ij}$  est l'inverse du tenseur diélectrique,  $r_{ij\gamma}$  les éléments du tenseur EO et  $\mathcal{E}_\gamma$  le champ électrique selon la direction  $\gamma$ . Le tenseur EO, dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, peut être exprimé comme la somme de trois parties [117]:

- Une partie électronique, où le champ électrique agit sur les électrons de valence, en considérant que les atomes restent immobiles. Cette partie est liée à la susceptibilité électrique du second ordre et aux indices de réfraction
- Une contribution ionique, due à la relaxation des positions atomiques après l'application du champ électrique, elle est calculée à partir de la charge effective de borne.
- Une partie piézoélectrique, elle est due à l'effet piézoélectrique inverse, où le cristal subit une déformation après l'application d'un champ électrique. Elle est calculée à partir des coefficients piézoélectriques  $d_{ij}$ .

## Chapitre II: Le cadre théorique

---

### Références

1. E. Schrodinger. (première Mitteilung). *Ann. Physik* 79, (1926) 361.
2. E. Schrodinger. (deuxième Mitteilung). *Ann. Physik* 79, (1926) 489.
3. E. Schrodinger. (quatrième Mitteilung). *Ann. Physik* 81, (1926) 109.
4. E. Schrodinger. *The Physical Review*, 28, (1926), 1049.
5. M. Born, J. R. Oppenheimer. *Ann Phys.* 87, (1927) 457.
6. D. R. Hartree. *Proc: Combridge Philos. Soc* 24, (1928) 89.
7. V. Fock. *Z. Phys.* 61, (1930) 795.
8. J. C. Slater. *Phys Rev.* 34, (1929) 1293.
9. L. H. Thomas. *Proc. Combridge Phil. Soc* 23, (1927) 542.
10. E. Fermi. *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6, (1927) 602.
11. P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev B*, 136, (1964) 864.
12. M. Levy. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 76, (1979) 6062.
13. M. Levy and J. P. Perdew, in *Density Functional Methods in Physics*, edited by R. M. Dreizler and I. daProvidencia, Plenum, New York, 1985, p. 11.
14. E. Kaxiras. *Atomic and Electronic Structure of Solids*, Cambridge University Press, New York, 2003, p 60.
15. W. Kohn, L. J. Sham. *Phys. Rev* 140, (4A) (1965) 1133.
16. R. M. Martin. *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods*, Combridge University Press, New York, 2004, p. 135.
17. D.M. Ceperley, B.J. Alder. *Phys. Rev. Lett.* 45, (1980) 566.
18. P. L. Taylor, O. Heinonen. *A Quantum Approach to Condensed Matter Physics*, Cambridge University Press, New York, 2004, p. 191.
19. P. Flude. *Electron Correlations in Molecules and solids*. Berlin; Heidelberg; New York: Springer, 1995, p. 49.
20. U. V. Barth, L. Hedin. *J. Phys. C* 5, (1972) 1629.
21. A. K. Rajagopal, J. Callaway. *Phys. Rev B.* 7, (1973) 1912.
22. F. Herman, J. p. Van Dyke, I. P. Ortenberger. *Phys. Rev Lett.* 22, (1969) 807.
23. P. S. Svendsen, U. V. Barth. *Phys. Rev B.* 54, (1996) 17402.
24. D. C. Langreth, M. J. Mehl. *Phys. Rev. Lett.* 47, (1981) 446.
25. J. P. Perdew. *Phys. Rev. B* 33, (1986) 8822.
26. M. Filatov, W. Thiel. *Phys. Rev. A* 57, (1998) 189.
27. J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha. *Phys. Rev. Lett.* 82, (1999) 2544.
28. A. D. Becke. *J. Chem. Phys.* 98, (1993) 5648.
29. C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr. *Phys. Rev. B* 37, (1988) 785.
30. N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. "Solid State Physics". Saunders College Publishing. 1976.

## Chapitre II: Le cadre théorique

---

31. F. Bloch. *Z. Phys.* 52, (1928) 555.
32. A. Baldereschi. *Phys. Rev. B* 7, (1973) 5212.
33. D.J. Chadi, M.L. Cohen. *Phys. Rev. B* 8, (1973) 5747.
34. H. J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B* 13, (1976) 5188.
35. J. Junquera, Ó. Paz, D. Sánchez-Portal, E. Artacho. *Phys. Rev. B* 64, (2001) 235111.
36. J-L. Fattebert, F. Gygi. *Comp. Phys. Comm.* 162,(2004) 24.
37. K. Cho, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, P.K. Lam. *Phys. Rev. Lett.* 71, (1993)1808.
38. B. Meyer. NIC Series, Vol. 31, ISBN 3-00-017350-1, pp. 71-83, 2006.
39. P. Pulay. *Mol. Phys.* 197, (1969) 17.
40. J. Harris,R. O. Jones. *Phys. Rev.Lett.* 41, (1978) 191.
41. J.C. Phillips, L. Kleinman. *Phys. Rev. Lett.* 116, (1959) 287.
42. G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M.Schlüter. *Phys. Rev. B* 26, (1982) 4199.
43. X. Gonze, R. Stumpf, M. Scheffler. *Phys. Rev. B* 44, (1991) 8503.
44. S. G. Louie, S. Froyen, M. L. Cohen. *Phys. Rev. B* 26, (1982) 1738.
45. D.R.Hamann, M. Schlüter, C. Chiang. *Phys. Rev. Lett* 43, (1979) 1494.
46. N. Troullier, J. L. Martins. *Phys. Rev. B* 43, (1991) 1993.
47. D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* 41, (1990) 7892.
48. P. E. Blöchl. *Phys. Rev. B* 50, (1994) 17953.
49. M. Fuchs, M. Scheffler, *Comput. Phys. Commun.*119, (1999) 67.
50. J. Korrynga. *Physica.* 13, (1947) 392.
51. W. Kohn, N. Rostoker. *Phys. Rev.* 94, (1954) 1111.
52. J. C. Slater. *Phys. Rev.* 51, (1937) 846.
53. N. Elyashar. D.D. Koelling. *Phys. Rev. B* 13, (1976) 5362.
54. H. Bross. *Kondens. Mater* 3, (1964) 119.
55. H. Bross, G. Bohn, G. Meister, W. Schube. H. Stohr. *Phys. Rev. B* 2, (1970) 3098.
56. D.D. Koelling, *Phys. RevB.* 2, (1970) 290.
57. P. M. Marcus. *Int. J. Quantum Chem.* 1, (1967) 567.
58. O.K. Andersen, *Phys. Rev B.* 12, (1975) 3060.
59. S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction. 2002-2013 (2nd edition), ISBN 978-90-807215-1-7.
60. S. Blügel. G. Bihlmayer. NIC Series, Vol. 31, ISBN 3-00-017350-1, pp. 85-129, 2006.
61. D. J. Singh, L. Nordström. "PLANEWAVES, PSEUDOPOTENTIALS AND THE LAPW METHOD". 2006 Springer Science+Business Media, Inc. p 63.
62. S. Goedecker. *Phys. Rev. B* 47, (1993) 9881.
63. J. Yu, A. J. Freeman, R. Podloucky, P. Herzig, P. Weinberger. *Phys. Rev. B* 43, (1991) 532.
64. D. Singh. *Phys. Rev. B* 43, (1991) 6388.
65. M. T. Yin, M. L. Cohen. *Phys. Rev. B* 26, (1982) 3259.



## Chapitre II: Le cadre théorique

---

66. A. Fleszar, R. Resta. *Phys. Rev. B* 31, (1985) 5305.
67. P. E. Van Camp, V. E. Van Doren, J. T. Devreese. *Phys. Rev. Lett.* 42, (1979) 1224.
68. M. S. Hybertsen. S. G. Louie. *Phys. Rev. B* 35, (1987) 5585.
69. S. Baroni, P. Giannozzi. *Phys. Rev. Lett.* 58, (1987) 1861.
70. R. D. King-Smith, R. J. Needs. *J. Phys: Condens Matter.* 2, (1990) 3431.
71. J. Chen, L. L. Boyer. H. Krakauer. M. J. Mehl. *Phys. Rev. B* 37, (1998) 3295.
72. P. Ravindra, L. Fast, P. A. Korzhavyi, B. Johansson. J. Wills, O. Eriksson. *J. Appl. Phys.* 84, (1998) 4891.
73. S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi. *Rev. Mod. Phys.* 73, (2001) 515.
74. A. Dalgarno. *Proc. R. Soc. Lond. A.* 251, (1959) 282.
75. R. McWeeny. *Phys. Rev.* 126, (1962) 1028.
76. P. W. Langhoff, J. D. Lyons, R. P. Hurst. *Phys. Rev.* 148, (1966) 18.
77. E. A. Hylleraas. *Z. Phys.* 65, (1930) 209.
78. E. Wigner. *Math. Natur. Anz.* (Budapest) 53, (1935) 477.
79. H. Hellmann. (Franz Deuticke, Leipzig, 1937) pp 61 et 285.
80. R. P. Feynman. *Phys. Rev.* 56, (1939) 340.
81. O. Nielsen, R. Martin. *Phys. Rev. Lett.* 50, (1983) 697.
82. O. Nielsen, R. Martin. *Phys. Rev. B* 32, (1985) 3780.
83. P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni. *Phys. Rev. B* 43, (1991) 7231.
84. Z. H. Levine, D. C. Allan. *Phys. Rev. Lett* 63, (1989) 1719.
85. Z. H. Levine, D. C. Allan. *Phys. Rev. B* 43, (1991) 4187.
86. S. Baroni, P. Giannozzi, A. Testa. *Phys. Rev. Lett* 59, (1987) 2662.
87. Z. H. Levine. *Phys. Rev. B* 42, (1990) 3567.
88. D. K. Blat, N. E. Zein. V. I. Zinenko. *J. Phys. Condens. Matter* 3, (1991) 5515.
89. X. Gonze. J-P. Vigneron. *Phys. Rev. B* 39, (1989) 13120.
90. A. Fleszar. X. Gonze. *Phys. Rev. Lett* 64, (1990) 2961.
91. X. Gonze, D. C. Allan, M. P. Teter. *Phys. Rev. Lett* 68, (1992) 3603.
92. R. D. King-Smith, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* 47, (1993) R1651.
93. R. W. Nunes, X. Gonze. *Phys. Rev. B* 63, (2001) 155107.
94. X. Wu, D. Vanderbilt, D. R. Hamann. *Phys. Rev. B* 72, (2005) 035105.
95. D. R. Hamann, X. Wu, K. M. Rabe, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* 71, (2005) 035117.
96. R.M. Sternheimer. *Phys. Rev.* 96, (1954) 951.
97. E. A. Hylleraas. *Rev. Mod. Phys.* 35, (1963) 421.
98. X. Gonze. *Phys. Rev. A.* 95, (1995) 1096.
99. L. D. Landau, E. M. Lifshitz. "Electrodynamics of Continuous Media" Pergamon Press, Oxford. 1984.
100. C. Kittel. "Introduction to Solid State Physics" 7<sup>ème</sup> ed. Wiley, Newyork. 1996.

## Chapitre II: Le cadre théorique

---

101. R. M. Martin. *Phys. Rev. B* 9, (1974) 1998.
102. R. D. King-Smith, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* 47, (1993) 1651.
103. D. Vanderbilt, R. D. King-Smith. *Phys. Rev. B* 48, (1993) 4442.
104. R. Resta. *Rev. Mod. Phys.* 66, (1994) 899.
105. R. Resta. *Ferroelectrics*. 136, (1992) 51.
106. R. Resta. *Phys. Rev. Lett.* 80, (1998) 1800.
107. R. Resta. *J. Quantum Chem.* 75, (1999) 599.
108. D. Vanderbilt. R. Resta, "Quantum electrostatics of insulators: Polarization, Wannier functions, and electric fields," in *Conceptual foundations of materials properties: A standard model for calculation of ground- and excited-state properties*, S.G. Louie and M.L. Cohen, eds. (Elsevier, The Netherlands, 2006), pp. 139-163.
109. M. V. Berry. *Proc. R. Soc. London. A* 392, (1984) 45.
110. J. Zak. *Phys. Rev. Lett.* 62, (1989) 2747.
111. N. Marzari. D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* 56, (1997) 12847.
112. G. H. Wannier. *Phys. Rev.* 52, (1937) 191.
113. C. Sgiarovello. M. Peressi. R. Resta. *Phys. Rev. B* 64, (2001) 115202.
114. A. Calzolari, N. Marzari, I Souza, M. B. Nardelli. *Phys. Rev. B* 69, (2004) 35108.
115. A. P. Kądziaława, J. Spalek, J. Kurzyk, W. Wójcik. *Eur. Phys. J. B.* 86, (2013) 252.
116. R. W. Nunes, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. Lett* 73, (1994) 712.
117. M. Viethen, X. Gonze, Ph. Ghosez. *Phys. Rev. B* 71, (2005) 125107.
118. R. W. Nunes, X. Gonze. *Phys. Rev. B* 63, (2001) 155107.
119. A. Dal Corso, F. Mauri. *Phys. Rev. B* 50, (1994) 5756.

## CHAPITRE III :

### LE $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>

### III-1. Introduction

L'iodate de lithium est le matériau le plus étudié parmi tous les iodates métalliques et il est le seul utilisé et commercialisé (la phase alpha). LiIO<sub>3</sub> possède trois phases : la phase  $\alpha$  (hexagonale) qui est stable jusqu'à la température 247 °C ou il subit une transition réversible vers la phase  $\gamma$  (orthorhombique) puis à 277°C il endure une autre transition irréversible vers la phase  $\beta$  (quadratique). Le  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> cristallise dans le groupe spatial P6<sub>3</sub> (N° :173), il est connu pour ses propriétés pyroélectriques, piézoélectriques et d'optique non linéaire [1-6], en plus il est un bon conducteur ionique quasi-unidimensionnel [7-8]. En outre, il est prévu pour être un bon candidat pour les effets photo-réfractifs en particulier lorsqu'il est dopé par des ions métalliques [9-11]. Il est obtenu à partir d'une solution aqueuse à basse température d'où on peut obtenir des cristaux de bonne qualité, il possède les caractéristiques remarquables suivantes [12-13]:

- Large domaine de transparence qui s'étend de 0.3 $\mu$ m dans le proche UV à l'IR moyen 6.0  $\mu$ m.
- récemment il a été découvert qu'il est transparent entre 9 et 11  $\mu$ m.
- Une bonne biréfringence dans le domaine de transparence.
- Deux coefficients non linéaires ( $d_{31}$  et  $d_{33}$ ) relativement élevés.
- Un faible coefficient d'absorption linéaire.
- Une bonne résistance à l'endommagement optique.

Bien que le  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> détient de bonnes propriétés il présente des inconvénients qui limitent son utilisation surtout dans le proche IR, on peut citer les désagréments suivants :

- Un faible accord de phase dans le proche IR.
- Une grande hygroscopicité.
- Une faible stabilité thermique.
- La difficulté d'obtenir un cristal pur, car la synthèse dans un milieu acide conduit souvent à une solution solide Li<sub>(1-x)</sub>H<sub>x</sub>IO<sub>3</sub> [14-15].

La structure cristalline de  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> se présente comme un empilement hexagonal des d'anions iodates (IO<sub>3</sub><sup>-</sup>) où les atomes de Li occupent les sites interstitiels, dans cette structure l'atome de Li est coordonné à six atomes d'oxygène, se localisant au centre d'un octaèdre régulier. Ceci conduit à conclure que les liaisons Li-O apportent une contribution négligeable aux phénomènes ONL-quadratique devant la contribution des liaisons I-O qui forment une

coordination très asymétrique, où l'atome de l'iode est coordonné à six atomes d'oxygène avec deux genres de liaisons : trois courtes (1.8Å) et trois longues (2.9Å). Dans cet environnement le doublet électronique non liant (*lone paire*) qui se situe dans le vide laissé par les trois liaisons faibles (langues) occupe un volume équivalent à un atome d'oxygène. La Figure 3.1 montre l'environnement de l'atome d'iode, et le doublet électronique libre [16].

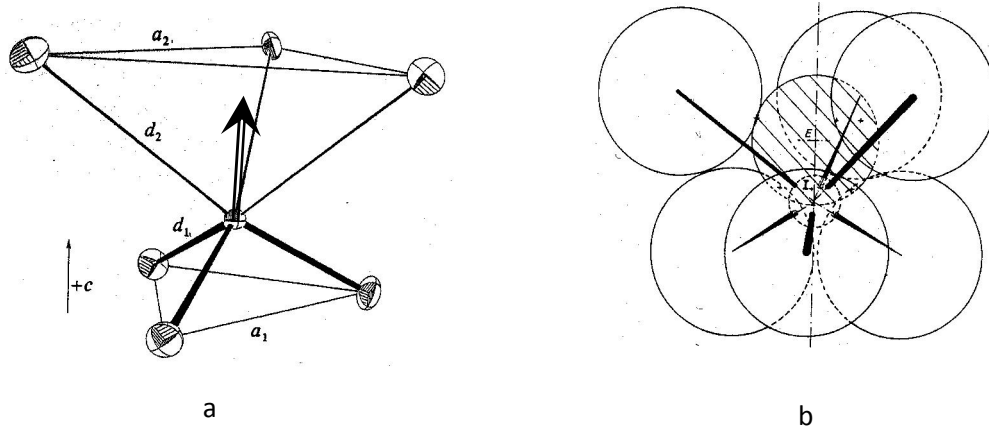


Figure 3.1 : a) Environnement de l'iode dans un groupement IO<sub>3</sub>.

b) Empilement compact d'atomes d'oxygène et de la « lone paire »

La figure 3.2 présente la maille de  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>.

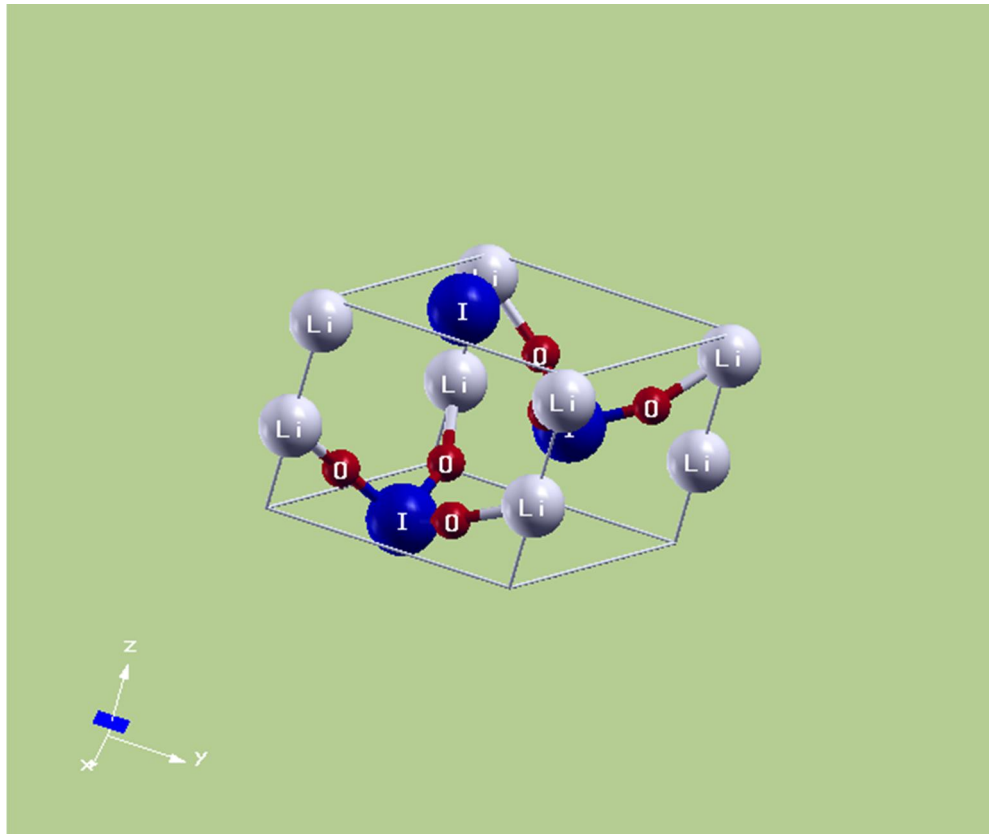


Figure 3.2 : La maille du  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>.

### III-2. Résultats et discussions

On a mené les calculs en utilisant les deux méthodes FP-LAPW (*all electrons*) avec le code wien2k et la méthode des pseudo-potentiels avec les codes ABINIT et CASTEP. La première méthode a été utilisée pour calculer les propriétés structurales, électroniques (densité de charge, densité d'états totale et partielle) et la dispersion des propriétés optique linéaire en fonction de l'énergie du photon incident en utilisant la PBE-GGA [17] pour le potentiel d'échange-corrélation. ABINIT a été utilisée pour le calcul des propriétés structurales et en appliquant la DFPT on a calculé les propriétés linéaire et non linéaire suivantes : les constants élastiques, les coefficients piézoélectriques, les indices de réfraction, les coefficients  $d_{ij}$  d'optique non linéaire et les coefficients  $r_{ij}$  optoélectrique, où la PW-LDA [18] pour exprimer le potentiel d'échange et corrélation a été utilisé, des pseudopotentiels *norm-conserving* Troullier-Martin [19] avec les électrons de valence : 2s, 2s 2p 5s 5p pour les atomes de Li, O et I respectivement. Les charges statiques (analyse de population de Mulliken) ont été calculées en utilisant le code CASTEP.

#### III-2-1. Etude de convergence

Avant de passer au calcul des différentes propriétés, il faut déterminer tout d'abord les paramètres de calcul. Dans le cas de la méthode FP-LAPW il s'agit du paramètre  $RK_{max}$  qui est responsable de la taille de la base sur laquelle on fait la projection de la fonction d'onde et le nombre des points dans la première zone de Brillouin où on résout les équations de Khon-Sham. Il faut attirer l'attention que le choix des rayons  $R_{MT}$  des atomes est fait pour réduire au maximum l'espace interstitiel, car cette région est traitée par des ondes planes, ce qui rend le temps de calcul plus important. Le tableau 3-1. présente les  $R_{MT}$  et les états de valences d'atomes de LiIO<sub>3</sub>.

Tableau 3-1. Les états de valences et les rayons  $R_{MT}$  des atomes Li, I et O.

| atome | États de valence | $R_{MT}$ |
|-------|------------------|----------|
| Li    | 2s               | 1.8      |
| I     | 4d 5s 5p         | 1.95     |
| O     | 2s 2p            | 1.53     |

### Chapitre III: $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>

Les résultats de l'étude de convergence de l'énergie totale en fonction des paramètres  $RK_{\max}$  et le nombre de points d'échantillonnage de IBZ  $nkpt$  sont représentés dans les figures 3.3 et 3.4 respectivement.

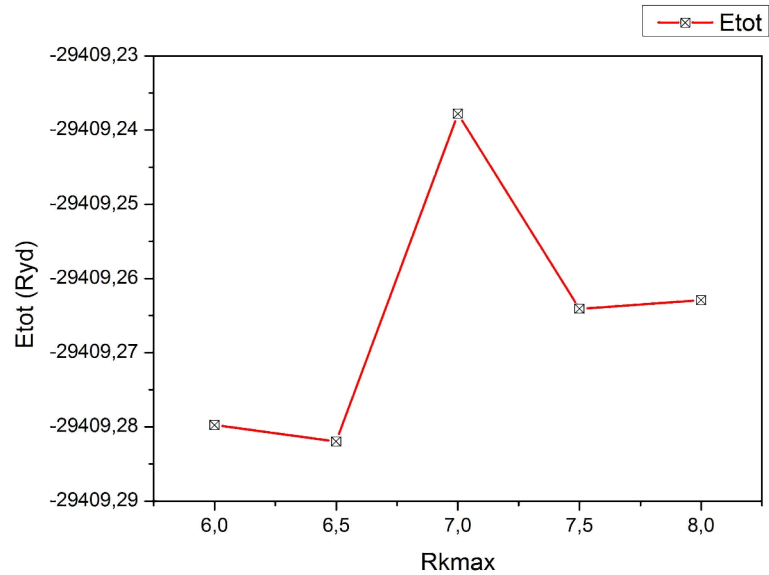


Figure 3.3. Convergence de Etot en fonction de  $RK_{\max}$

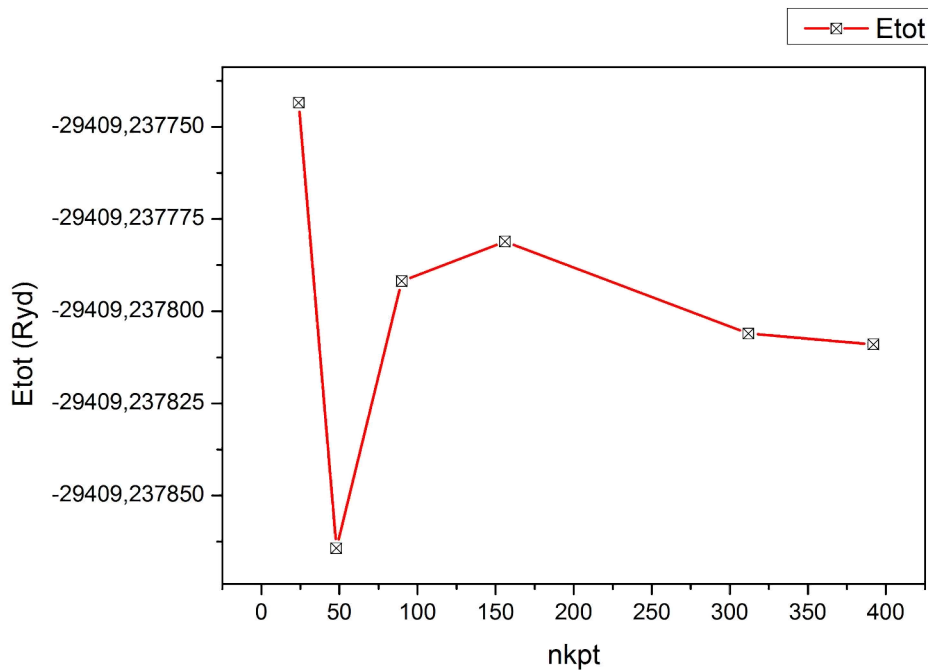


Figure 3.4. L'étude de convergence de Etot vs le nombre de points dans IBZ.

## Chapitre III: $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>

Le critère le plus important dans cette étude de convergence est la variation relative de l'énergie totale en fonction de RKmax ou nkpt, les tableaux 3.2 et 3.3 clarifient le choix des paramètres de calcul.

Tableau 3.2. L'étude de convergence de Etot vs RKmax (nkpt=312)

| RK <sub>max</sub> | Etot (Ry)      | $\Delta$ Etot/Etot |
|-------------------|----------------|--------------------|
| 6                 | -29409,2797523 | -5,72431E-07       |
| 6.5               | -29409,2819637 | -6,47626E-07       |
| 7                 | -29409,2378061 | 8,53862E-07        |
| 7.5               | -29409,2640707 | -3,92118E-08       |
| 8                 | -29409,2629175 | 0                  |

Tableau 3.3. L'étude de convergence de Etot vs nkpt (RKmax=7)

| grille   | nkpt | Etot (Ry)      | $\Delta$ Etot/Etot |
|----------|------|----------------|--------------------|
| 6 6 4    | 24   | -29409,2377435 | 2,22855E-09        |
| 8 8 6    | 48   | -29409,2378643 | -1,88E-09          |
| 10 10 9  | 90   | -29409,2377918 | 5,8451E-10         |
| 12 12 10 | 156  | -29409,2377811 | 9,49056E-10        |
| 15 15 14 | 312  | -29409,2378061 | 1,00309E-10        |
| 16 16 16 | 392  | -29409,2378090 | 0                  |

On analysant les résultats obtenus, on voit bien que la variation relative de l'énergie totale est de l'ordre de  $10^{-10}$  pour les paramètres de calcul RKmax=7 et nkpt=312.

On a mené une étude similaire dans le cas de la méthode des pseudopotentiels pour les paramètres Ecut et nkpt. Les figures 3.5 et 3.6 exhibent les résultats de cette étude. Pour une analyse plus approfondie des résultats de cette étude, ces résultats sont rassemblés dans les tableaux 3.4 et 3.5, où on a calculé la variation relative de l'énergie totale pour les deux cas. Ces résultats nous permettent de choisir comme paramètres de calcul les valeurs : Ecut=60Ha et une grille de 8x8x8. Avec ces valeurs la variation de Etot est de l'ordre de  $10^{-9}$ .



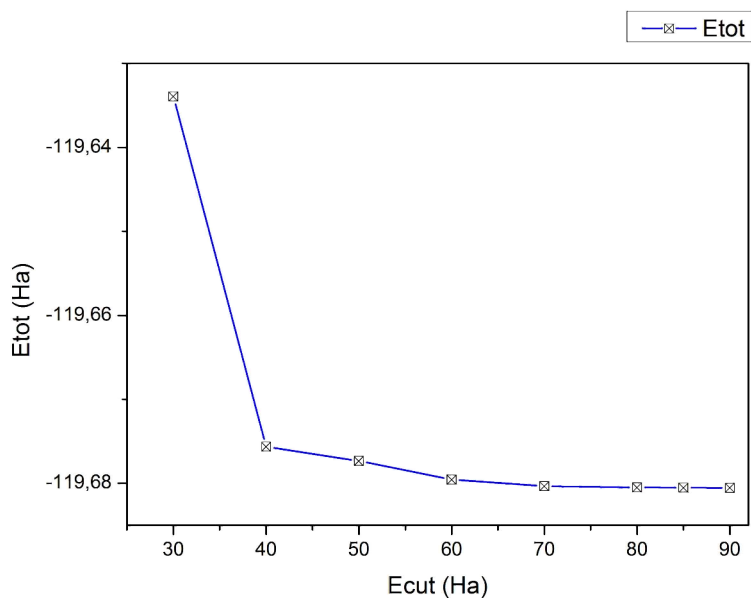


Figure 3.5. L'étude de convergence de Etot (Ha) vs Ecut (Ha) (nkpt=60).

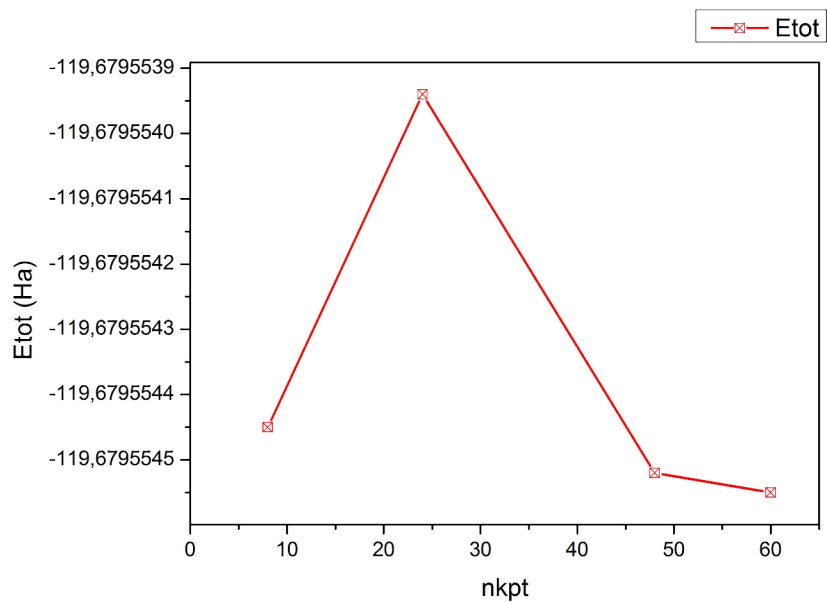


Figure 3.6. L'étude de convergence de Etot vs nkpt (Ecut=60Ha)

Tableau 3.4. L'étude de convergence de Etot (Ha) vs Ecut (Ha) (nkpt=60)

| Ecut (Ha) | Etot (Ha)    | $\Delta$ Etot/Etot |
|-----------|--------------|--------------------|
| 30        | -119,6339345 | 3,89E-04           |
| 40        | -119,6756412 | 4,09E-05           |
| 50        | -119,6773324 | 2,67E-05           |
| 60        | -119,6795546 | 8,16E-06           |
| 70        | -119,6803329 | 1,65E-06           |
| 80        | -119,6804874 | 3,63E-07           |
| 85        | -119,6805123 | 1,54E-07           |
| 90        | -119,6805308 | 0                  |

Tableau 3.5. L'étude de convergence de Etot (Ha) vs nkpt (Ecut=60Ha)

| grille   | nkpt | Etot (Ha)     | $\Delta$ Etot/Etot |
|----------|------|---------------|--------------------|
| 4 4 4    | 8    | -119,67955445 | 8,3556E-10         |
| 6 6 6    | 24   | -119,67955394 | 5,0969E-09         |
| 8 8 8    | 48   | -119,67955452 | 3,4258E-09         |
| 10 10 10 | 60   | -119,67955455 | 0                  |

### III-2-2. Propriétés structurales

Avant de passer au calcul des différentes propriétés du  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>, il faut tout d'abord optimiser et relaxer la structure, en cherchant à minimiser l'énergie et annuler les forces d'Hellmann-Feynman qui s'exercent sur les atomes. En tout il y a six degrés de liberté, les paramètres de la maille  $a$  et  $c$ , plus les positions atomiques générales :  $z(I)$  et les trois coordonnées de l'atome d'oxygène. On a utilisé le programme BFGS [20] pour optimiser la structure avec le code ABINIT, et dans le cas du code wien2k le BFGS a été utilisé pour

## Chapitre III: $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>

relaxer la structure. On a parfois besoin de faire plusieurs cycles d'optimisation pour arriver à la structure optimale. Le tableau 3.6 expose les résultats obtenus par les deux méthodes. La figure 3.7 présente la variation de l'énergie en fonction du volume d'où on a pu déterminer l'équation d'état théorique en ajustant les points de données de cette courbe à l'équation de Birch-Murnaghan [21].

Tableau 3.6. Les paramètres de maille expérimental et calculer : a, c (Å) et les coordonnées réduites.

| structure             | a       | c      | Li (0 0 z) | O (x yz)                 |
|-----------------------|---------|--------|------------|--------------------------|
| Exp <sup>a</sup> .    | 5.4815  | 5.1709 | 0.8907     | (0.3440, 0.2504, 0.1698) |
| Cal <sup>b</sup> .    | 5.36816 | 5.0190 | 0.9225     | (0.3387, 0.2655, 0.1673) |
| Nos calculs (FP-LAPW) | 5.5044  | 5.1254 | 0.9382     | (0.3425, 0.2595, 0.1715) |
| Nos calculs (PW-PP)   | 5.326   | 5.1064 | 0.9016     | (0.3451, 0.2662, 0.1517) |

<sup>a</sup> références [16]

<sup>b</sup> référence [22]

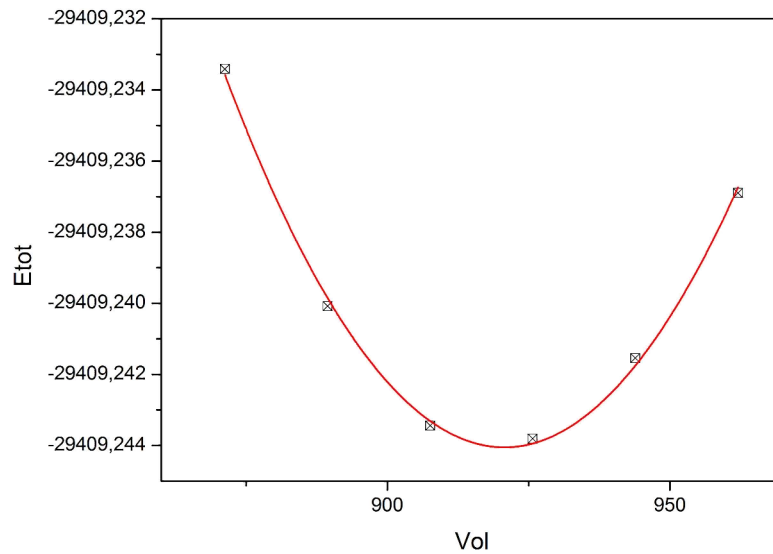


Figure 3.7. L'énergie  $E_{tot}$  (Ryd) en fonction du volume ( $u.a^3$ ).

En analysant les résultats, on voit bien que les deux méthodes sous-estiment le volume, avec des erreurs différentes. La GGA (FP-LAPW) sous-estime le volume avec une différence relative de  $5.10^{-4}$ , avec un élargissement du paramètre  $a$  et une décroissance du paramètre  $c$ , par contre la LDA (PW-PP) sous estime le volume avec une variation relative de 6%. Ce qu'il faut remarquer dans ces résultats, c'est la sous estimation de la GGA du paramètre  $c$ , ce qui est contraire à la tendance générale de la GGA [23].

### III-2-3. Structure électronique

La structure électronique qui comprend la densité électronique, la structure des bandes d'énergie et la densité d'états électroniques totale et partielles ont été calculées par la méthode FP-LAPW. Le but principal est de connaître la nature des liaisons entre atomes. Les figures 3.8 et 3.9 présentent les contours de la densité de charge sur un plan qui contient les trois atomes I, O et Li. On remarque bien sur ces figures les déformations de contours autour des atomes d'oxygène et d'iode, ce qui implique un caractère covalent de cette liaison, par contre autour de l'atome de lithium la déformation des contours est minime ce qui nous indique un caractère ionique de la liaison Li-O, ces conclusions seront examinées en analysant les densités d'états partiels. La structure de bandes et les densités d'états sont présentées dans les figures 3.10 et 3.11 respectivement. Le maximum de la bande de valence se situe au point  $\Gamma$ , et le minimum de la bande de conduction se trouve au point K, ce qui nous donne un *gap* (bande interdite) indirect de 3.439eV ce qui est légèrement sous-estimé par rapport à la valeur expérimentale qui est de 3.934eV, avec une erreur de 3.2%. La valeur calculée du *gap* avec le code ABINIT est de 3.413eV. Les deux largeurs de bande calculées dans ce travail sont très proches l'une à l'autre et plus proches de la valeur expérimentale que tous ceux calculés précédemment. Le tableau 3.7 regroupe les résultats du *gap* calculer et ceux obtenus par des travaux antérieurs. Les états de valences sont divisés en deux, la partie interne composée par des états localisés au  $[-19.6, -19.1]$ ,  $[-17, -16.6]$  et  $[-11.2, -9.8]$  eV, qui sont composés par les états : 2s de O et 5s de I pour la première zone, pour la seconde elle est composée par les états 2s de O essentiellement et partiellement par 5p de I.

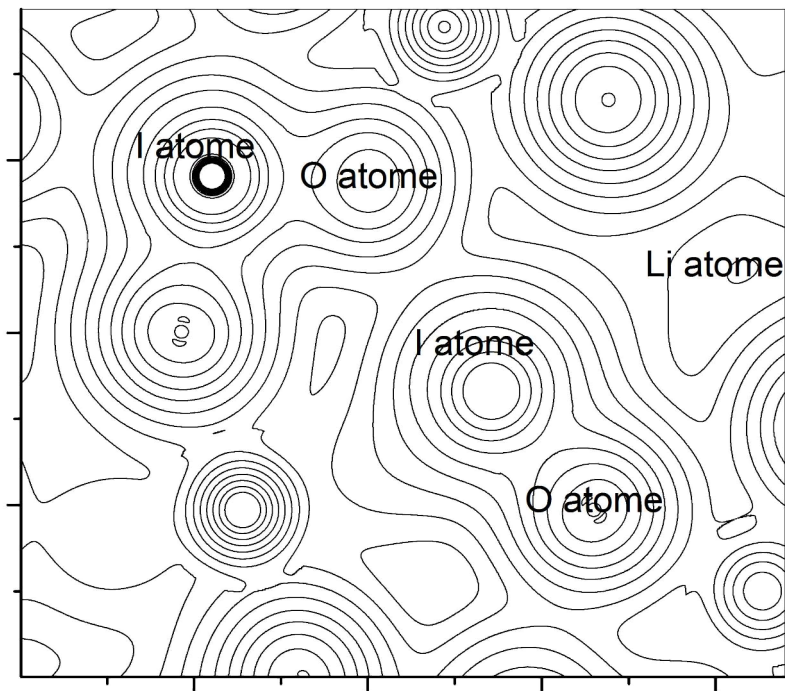


Figure 3.8. Les contours de la densité électronique dans un plan qui contient les trois atomes : I, O et Li.

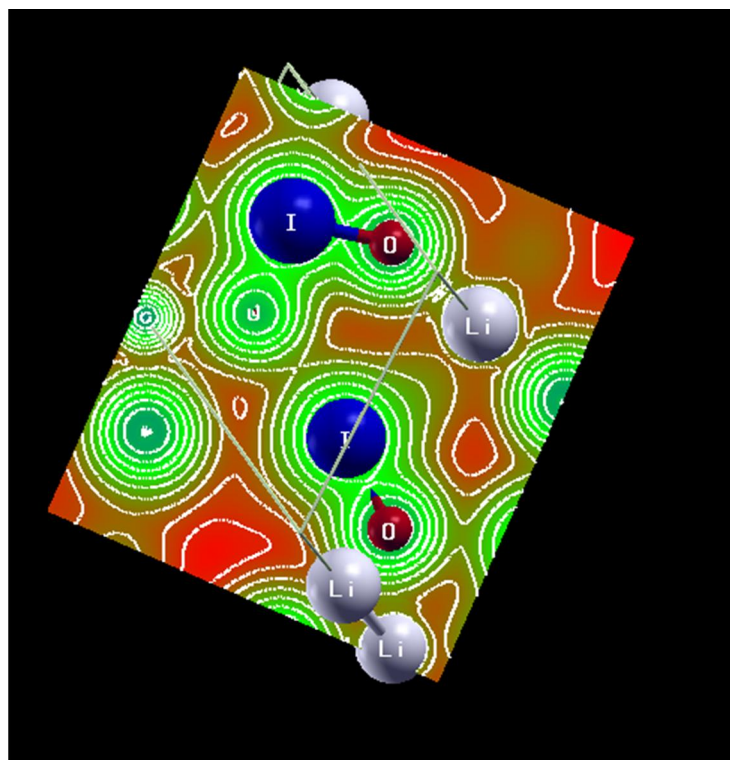


Figure 3.9. La densité électronique calculée à partir du code Xcrysden

La dernière partie, elle se compose surtout des états 5s de I avec une légère contribution des états 2s de O, tous ces états sont responsable de la forte liaison (courte) I-O, l'énergie de cette liaison est plus importante que les liaisons formées par des métaux de transitions ou des terres rares dans quelques pérovskites ou dans les chalcopyrites qui sont actives pour l'ONL [24-25]. La couche externe de la bande de valence est composée par deux sous-couches la première s'étend dans l'intervalle énergétique  $[-5.7,-3.8]$ eV, elle est constituée essentiellement des états 5p de I et de façon moins importante des états 2p de O avec une très légère participation des états 2s, 2p de Li. Cette partie est responsable de l'interaction faible I-O (la longue liaison), la seconde sous couche de la bande de valence qui s'étale sur le domaine  $[-2.4\text{eV},0]$  est formée surtout des états 2p de l'atome d'oxygène avec une très petite participation des états 5p de l'atome de l'iode et les états de lithium, cette partie de la bande de valence est due aux interactions entre les atomes d'oxygène d'où la courte distance entre les atomes d'oxygène. La bande de conduction est formée par les états 5p de I et 2p de Li avec une très petite contribution des états 2p de O. Il faut noter que la contribution de l'atome de lithium à la bande de valence est négligeable, ce qui indique un transfert de charge vers l'oxygène, ce qui donne la liaison Li-O un caractère ionique conduisant à l'environnement de symétrie sphérique de l'ion  $\text{Li}^+$ . L'atome de lithium adopte le même caractère que celui adopté dans les semi-conducteurs I-III-VI<sub>2</sub> comme  $\text{LiInS}_2$  et  $\text{LiInSe}_2$  [26-27] et contrairement au cas du  $\gamma$ - $\text{LiAlO}_2$  [28] où l'atome du lithium a une contribution non négligeable dans la bande de valence et dans les propriétés diélectrique. Pour en savoir plus sur la nature des liaisons Li-O et I-O on a calculé la charge statique de Mulliken par l'intermédiaire du code CASTEP, les deux résultats obtenus sont 0.02 et 0.34 respectivement. On peut confirmer en se basant sur ces valeurs le caractère purement ionique de la liaison Li-O et le double caractère covalent-ionique de la liaison I-O.

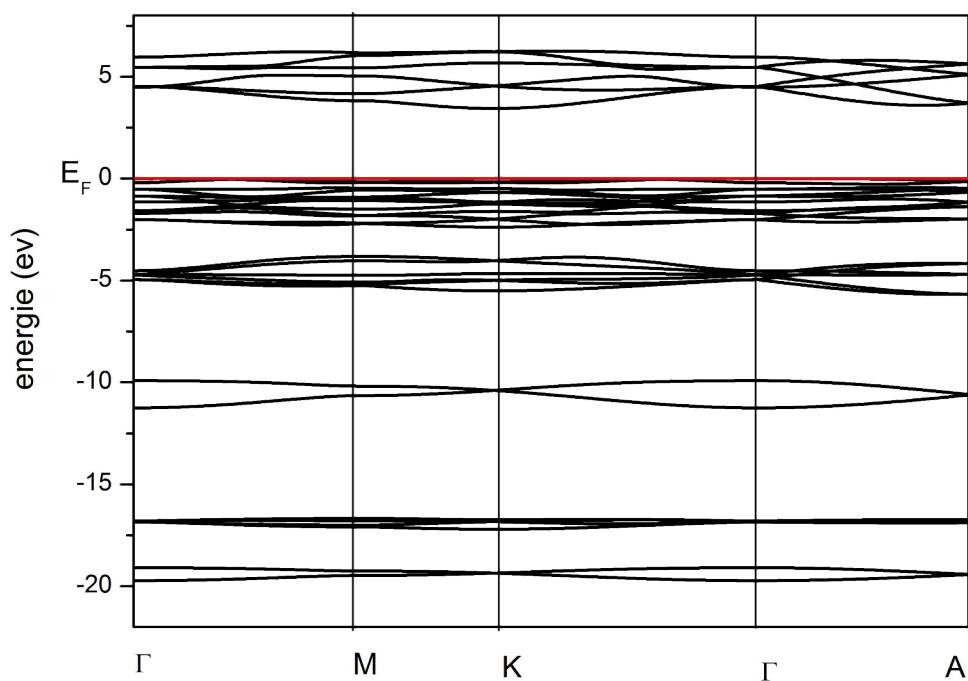


Figure 3.10. Structure des bandes d'énergie de LiIO<sub>3</sub> calculée suivant les points de haute symétrie

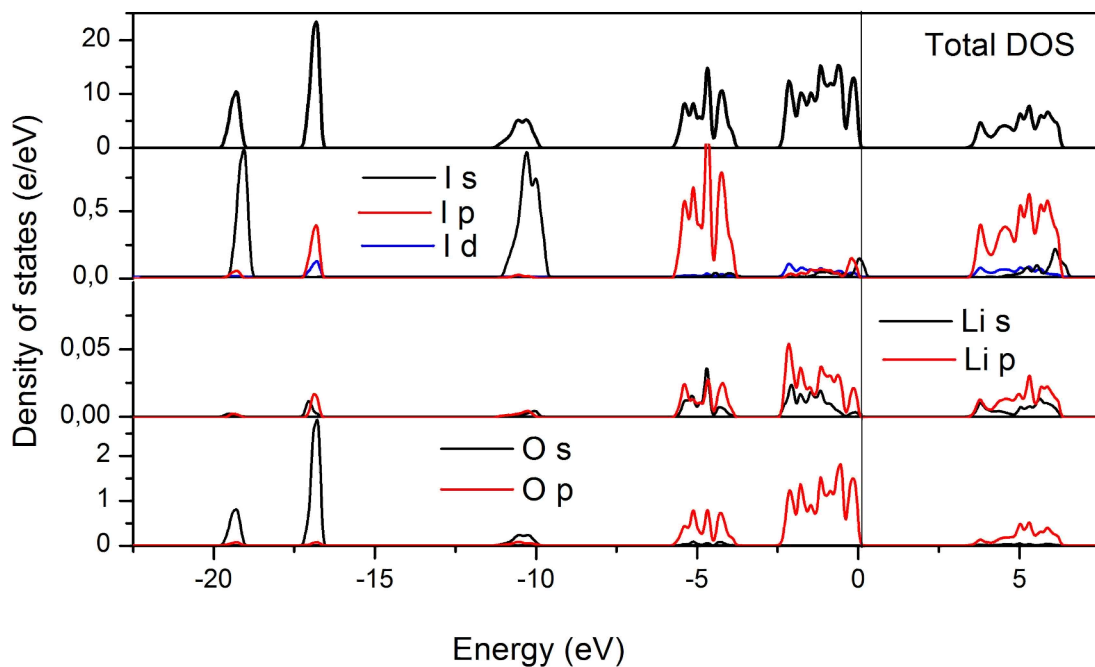


Figure 3.11. La densité électronique totale et les densités partielles de LiIO<sub>3</sub>

Tableau 3. 7. L'énergie de la bande interdite expérimentale et calculées.

|                       | E <sub>gap</sub> (eV) |
|-----------------------|-----------------------|
| Exp <sup>a</sup>      | 3.934                 |
| Nos calculs (FP-LAPW) | 3.439                 |
| Nos calculs (PW-PP)   | 3.413                 |
| Theo <sup>b</sup>     | 3.297                 |
| Theo <sup>c</sup>     | 6.15                  |

<sup>a</sup> [29]

<sup>b</sup> [22]

<sup>c</sup> [30]

### III-2-4. Les propriétés élastiques et piézoélectriques

En appliquant la DFPT implémentée dans le code ABINIT, on a pu calculer les constantes élastiques et les coefficients piézoélectriques. Bien sûr cette étape vient après une très bonne optimisation de la structure et relaxation des atomes pour annuler les forces d'Hellmann-Feynman. Les constants élastiques  $C_{ij}$  déterminent la réponse d'un matériau à des forces (contraintes) externes, elles jouent un rôle très important dans la résistance mécanique du matériau. Elles nous fournissent également des informations sur le caractère de liaison entre les plans atomiques adjacents, comme elles peuvent être une source d'information sur l'anisotropie dans le matériau et enfin la stabilité mécanique de la structure. La phase  $\alpha$  de l'iodate de lithium, qui cristallise dans le système hexagonal, possède cinq constants élastiques indépendants, le tenseur de ces constants prend la forme suivante [31-32]:

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (3-1)$$

Avec :



## Chapitre III: $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>

$$C_{66} = \frac{1}{2} \cdot (C_{11} - C_{12}) \quad (3-2)$$

Les conditions de stabilité mécanique (les critères de Born) sont obtenues en imposant que les valeurs propres de la matrice  $C$  soient positives [33]:

$$\begin{cases} C_{44} \geq 0 \\ C_{11} - C_{12} \geq 0 \\ C_{11} + C_{33} + C_{12} \geq 0 \\ (C_{11} - C_{12}) \cdot C_{33} - 2 \cdot C_{13}^2 \geq 0 \end{cases} \quad (3-3)$$

Les résultats de calcul obtenus et les valeurs expérimentales et d'autres valeurs calculées sont présentés dans le tableau 3.8. Les conditions de stabilité sont toutes satisfaites. En analysant les résultats et en comparant les valeurs calculées et expérimentales, on remarque une légère déviation qui varie entre 1% et 9% pour les constantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  et  $C_{66}$ . Mais pour les valeurs de  $C_{13}$  et  $C_{33}$  on signale des erreurs relatives 11% et 19% respectivement. Si on compare nos résultats avec ceux de la référence [34], on trouve que nos calculs sont plus proches des valeurs expérimentales. Les autres propriétés mécaniques : le module de compression (bulk modulus)  $B$ , le module de cisaillement (shear modulus)  $G$ , le module de Young  $E$  et le coefficient de poisson  $\sigma$ , ont été calculés à partir des constantes élastiques  $C_{ij}$ , dans les trois approximations : Voigt [35], Reuss [36], et Hill [37] en utilisant les équations : (3-4)-(3-11). Les valeurs obtenues sont représentées dans le tableau 3.9.

Tableau 3.8. les constants élastiques expérimentaux et calculés (GPa).

|                   | $C_{11}$ | $C_{12}$ | $C_{13}$ | $C_{33}$ | $C_{44}$ | $C_{66}$ |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Exp <sup>a</sup>  | 83       | 30.8     | 15.6     | 54.8     | 18.1     | 26.1     |
| Theo <sup>b</sup> | 87.842   | 30.826   | 18.374   | 67.051   | 19.790   | 26.212   |
| Theo <sup>c</sup> | 86.13    | 29.35    | 12.32    | 66.13    | 20.90    | 28.39    |

<sup>a</sup> [38]

<sup>b</sup> présent travail

<sup>c</sup> [34]

## Chapitre III: $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>

$$B_V = \frac{[2.(C_{11} + C_{12}) + 4.C_{13} + C_{33}]}{9} \quad (3-4)$$

$$G_V = \frac{M + 12.(C_{44} + C_{66})}{30} \quad (3-5)$$

$$B_R = \frac{C^2}{M} \quad (3-6)$$

$$G_R = \frac{5}{2} \cdot \frac{C^2 \cdot C_{44} \cdot C_{66}}{3 \cdot B_V \cdot C_{44} \cdot C_{66} + C^2 \cdot (C_{44} + C_{66})} \quad (3-7)$$

Avec :  $M = C_{11} + C_{12} + 2.C_{33} - 4.C_{13}$  et  $C^2 = (C_{11} + C_{12}).C_{33} - 2.C_{13}^2$

$$B_H = \frac{1}{2} \cdot (B_V + B_R) \quad (3-8)$$

$$G_H = \frac{1}{2} \cdot (G_V + G_R) \quad (3-9)$$

$$E = \frac{9 \cdot B \cdot G}{3 \cdot B + G} \quad (3-10)$$

$$\sigma = \frac{3 \cdot B - 2 \cdot G}{2 \cdot (3 \cdot B + G)} \quad (3-11)$$

Tableau 3.9. Le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E (GPa), le coefficient de Poisson  $\sigma$  et le rapport B/G.

|     | $B_X$ | $G_X$ | $E$   | $\sigma$ | $B/G$ |
|-----|-------|-------|-------|----------|-------|
| X=V | 40.62 | 24.48 |       |          |       |
| X=R | 37.65 | 23.47 | 59.73 | 0.25     | 1.63  |
| X=H | 39.14 | 23.97 |       |          |       |

On remarque que les constantes de compression  $C_{11}$  et  $C_{33}$  sont plus importantes que ceux du cisaillement  $C_{44}$  et  $C_{66}$ . Le  $C_{11}$  est plus important que le  $C_{33}$ , ce qui implique une résistance à la compressibilité le long de l'axe a (b) plus importante que celle le long de l'axe c. Le coefficient de poisson est de 0.25, indiquant ainsi la dominance du caractère covalent dans les liaisons. Le rapport  $B/G$  est couramment utilisé pour décrire la ductilité ou la fragilité du

## Chapitre III: $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>

matériau avec la valeur critique de 1.75 [39], le rapport  $B/G$  pour notre matériau est de 1.63 ce qui indique la nature plus au moins fragile de l'iodate de lithium.

L'effet piézoélectrique direct est la capacité à se polariser sous l'action d'une contrainte, et l'effet inverse c'est de se déformer sous l'influence d'un champ électrique. Tous les matériaux acentriques possèdent cette propriété. Les coefficients  $d_{ij}$  qui forment un tenseur d'ordre trois représentent les secondes dérivées de l'énergie par rapport aux perturbations d'un champ électrique et d'une déformation. La phase alpha de l'iodate de lithium a quatre coefficients piézoélectriques indépendants. Le tenseur piézoélectrique du groupe ponctuel 6 a la forme suivante [32]:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{14} & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3-12)$$

Les résultats calcul obtenus et les valeurs expérimentales sont rapportés dans le tableau 3.10.

Tableau 3.10. les coefficients piézoélectriques  $d_{ij}$  (pC/N) de LiIO<sub>3</sub>.

|                   | $d_{31}$ | $d_{33}$ | $d_{14}$ | $d_{15}$ |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|
| Exp <sup>a</sup>  | 3.5      | 48.5     | 7.3      | 55.5     |
| Theo <sup>b</sup> | 4.20     | 29.16    | 7.43     | 38.22    |

<sup>a</sup> [40]

<sup>b</sup> présent travail

On remarque que les valeurs obtenues sont trop loin des valeurs expérimentales sauf pour le coefficient  $d_{14}$  et d'une façon moins importante pour le coefficient  $d_{33}$ . On croit que cela est dû à la présence des protons d'hydrogène dans les cristaux réels, car en réalité on ne peut obtenir un cristal parfait, mais des solutions solides  $\text{Li}_{(1-x)}\text{H}_x\text{IO}_3$ , par contre les valeurs des deux coefficients  $d_{31}$  et  $d_{14}$  sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales. Il faut juste remarquer qu'il n'y a pas des valeurs théoriques des coefficients piézoélectriques.

### III-2-5. Les propriétés optiques linéaires

Dans le cas d'ondes électromagnétiques assez faibles, la relation qui relie la polarisation induite et le champ électrique reste linéaire (CHAP I). L'induction électrique  $\mathbf{D}$  est donnée par la relation suivante :

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \cdot \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_0 \cdot \mathbf{E} + \varepsilon_0 \cdot \chi \cdot \mathbf{E} = \varepsilon_0 \cdot (1 + \chi) \cdot \mathbf{E} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \mathbf{E} \quad (3-13)$$

Avec  $\varepsilon_r$  est la constante diélectrique, dans le cas d'un champ statique c'est un tenseur d'ordre deux (tous ces éléments sont des réels), mais pour le cas dynamique où le champ électrique varie avec le temps,  $\varepsilon_r$  est une fonction complexe de la fréquence du champ électrique<sup>1</sup>.

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i \cdot \varepsilon_2 \quad (3-14)$$

Dans ce cas, la partie imaginaire  $\varepsilon_2$  est calculée à partir des probabilités de transitions électroniques entre bandes de valences et bande de conduction (*interband transition*), suivant l'équation suivante [41]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3\mathbf{k} \sum_{n,n'} |\langle \mathbf{k}n | \mathbf{p} | \mathbf{k}n' \rangle|^2 \times f(\mathbf{k}n)(1-f(\mathbf{k}n')) \delta(E_{\mathbf{k}n} - E_{\mathbf{k}n'} - \hbar\omega). \quad (3-15)$$

Avec  $V$  le volume de la maille,  $e$  et  $m$  la charge et la masse de l'électron,  $\hbar\omega$  l'énergie du photon incident,  $f(\mathbf{k}n)$  est la distribution de Fermi-Dirac,  $\mathbf{p}$  est l'opérateur du moment cinétique et  $\mathbf{k}n$  la fonction d'onde. En utilisant la relation de Kramers-Kronig [42-43], on peut calculer la partie réelle  $\varepsilon_1$  :

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega') \cdot \omega' \cdot d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (3-16)$$

On peut alors déduire les autres propriétés comme la réflectivité, l'absorption, la perte d'énergie (*energy loss*) et l'indice de réfraction qui sont donnés par les relations suivantes :

$$R(\omega) = \left( \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right)^2 \quad (3-17)$$

$$I(\omega) = \sqrt{2\omega} \cdot \left( \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right)^{1/2} \quad (3-18)$$

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{(\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega))} \quad (3-19)$$

<sup>1</sup> On omette le r dans la fonction diélectrique

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega))^{1/2} \quad (3-20)$$

Avant d'exposer nos résultats avec la méthode FP-LAPW il faut juste remarquer que le calcul des propriétés optique doit se faire avec un maillage plus dense que celui utilisé pour le calcul des propriétés structurales et électroniques, alors il fallait utiliser un nombre de 748 points  $k$  dans la première zone de Brillouin. Dans nos calculs des propriétés optiques, on n'a pas utilisé la correction du ciseau (*the scissor correction*) [44] parce que la différence entre le gap expérimental et le gap calculé est très faible. Les courbes de dispersion des propriétés optiques : la fonction diélectrique (partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  et partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$ ), la réflectivité  $R(\omega)$ , l'absorption  $I(\omega)$ , la perte d'énergie  $L(\omega)$  et les indices de réfraction  $n(\omega)$  le long des deux directions cristallographiques  $a$  et  $c$  sont présentées dans figures 3.12 et 3.13.

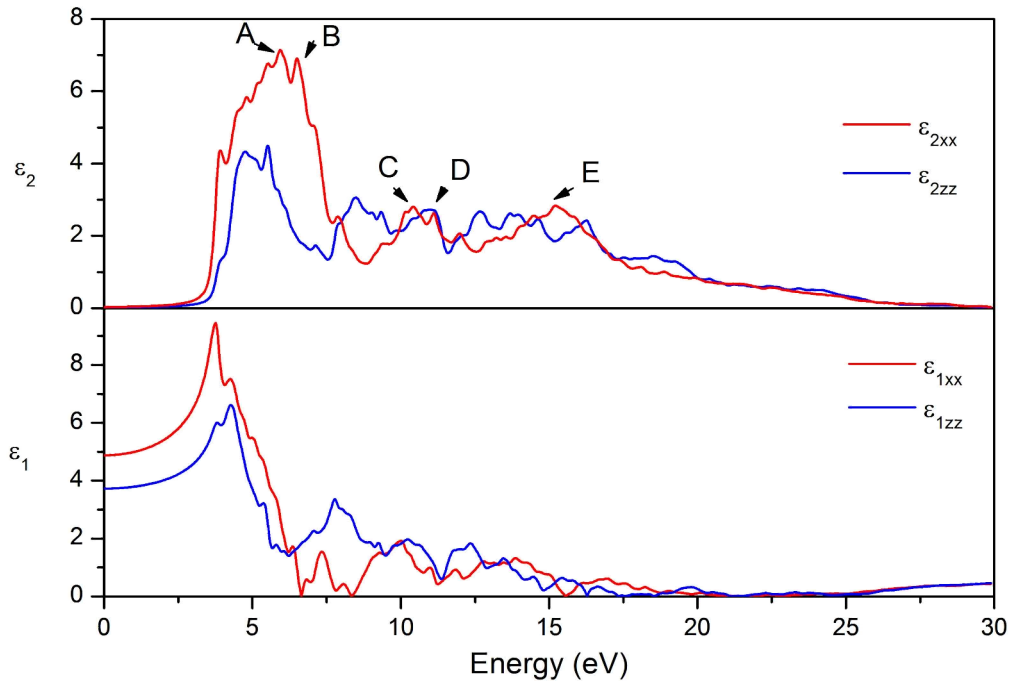


Figure 3.12. La fonction diélectrique : la partie imaginaire et la partie réelle en fonction de l'énergie du photon incident.

Les pics dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique correspondent aux transitions électroniques entre bandes de valences et les bandes de conduction. Dans notre cas, on peut

## Chapitre III: $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>

remarquer cinq pics majeurs notés A, B, C, D et E. On peut les associer aux transitions électroniques suivantes: le pic A à 5.9eV (4.8eV) et le pic B situé à 6.5eV (5.5eV) dans les deux directions xx et zz respectivement correspondent aux transitions entre les états O-2p (BV) et les états I-5p (BC), les deux pics suivants C et D situés à 10.5eV (8.6eV) et 11.2eV (10.7eV) correspondent aux transitions entre les états I-5p (BC) et O-2p (BV) ou les états Li-2s,2p (BC) et enfin le dernier pic E campé à 15.1eV (12.6eV) est due aux transitions entre les états I-5s (BV) et les états O-2p (BC) avec les états excités de Li. Il faut remarquer qu'un pic n'est pas le résultat d'un seul genre de transitions électroniques, mais il peut être le résultat de plusieurs transitions directes et indirectes avec le même niveau énergétique. La forme générale de la partie imaginaire calculée de la fonction diélectrique est en bon accord avec le spectre expérimental mesuré à 9K° correspondant [30]. Pour la partie réelle de la fonction diélectrique,  $\epsilon_1(\omega)$  la quantité la plus importante est sa limite statique  $\epsilon_1(0)$  qui nous permet de calculer l'indice de réfraction à la limite statique. Les résultats obtenus pour les indices de réfraction avec les deux méthodes et les valeurs mesurées expérimentalement sont rapportés au tableau 3.11.

Tableau 3.11. Les valeurs expérimentales et calculées des indices de réfraction ordinaire  $n_o$  et extraordinaire  $n_e$  de LiIO<sub>3</sub>.

| méthode               | $n_o$               | $n_e$               |
|-----------------------|---------------------|---------------------|
| Exp <sup>a</sup>      | 1,678< $n_o$ <1,811 | 1,792< $n_e$ <1,982 |
| Nos calculs (FP-LAPW) | 1.93                | 2.21                |
| Nos calculs (PW-PP)   | 1.73                | 1.79                |

<sup>a</sup> [29]

On remarque que les indices de réfraction calculés sont en bon accord avec les valeurs expérimentales, et surtout ceux obtenus par la DFPT. Pour les autres propriétés on remarque un premier pic dans le graphe de  $L(\omega)$  à 8eV (7eV) qui correspond à la fréquence plasma  $\omega_p$  où on constate une réduction brutale de la réflectivité  $R(\omega)$ . On note aussi un autre pic situé à 25.5eV (25.8eV). A ces fréquences, la réflectivité subit une forte diminution. D'après le spectre d'absorption, le gap optique se situe à 3.3eV pour les deux composantes. Suivant le graphe de dispersion des indices de réfraction en fonction de l'énergie du photon incident,

notre matériau est uniaxe négatif ( $n_e - n_o < 0$ ) au début du spectre jusqu'à 7eV puis il devient uniaxe positif jusqu'à 10eV. La biréfringence  $n_e - n_o$  prend la valeur 0.25 à la limite statique, la plus grande de ça valeur est de 0.8 à la fréquence 8eV.

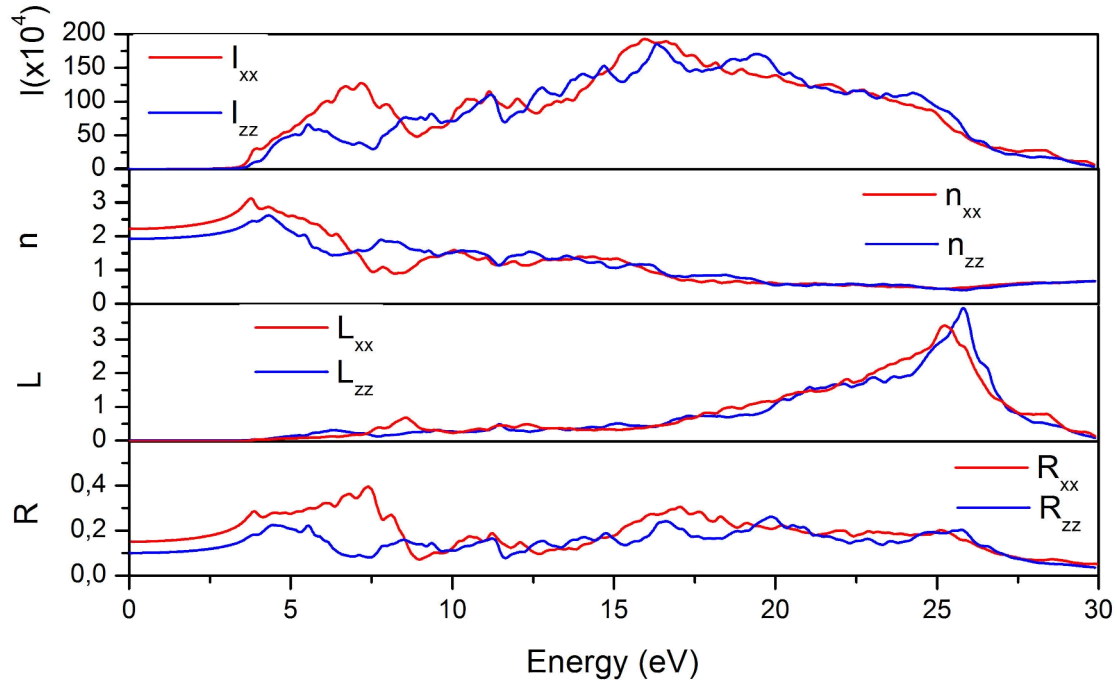


Figure 3.13. Les propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon incident (eV) le long des directions cristallographiques a et c: absorption  $I$ , l'indice de réfraction  $n$ , la perte d'énergie  $L$  et la réflectivité  $R$ .

### III-2-6. Les propriétés non linéaires

Les propriétés non linéaires qui comprennent les coefficients d'optique non linéaire  $d_{ij}$ , et les coefficients électro-optique (EO)  $r_{ij}$ , sont calculés avec le code ABINIT, en utilisant la DFPT et en tirant profit du  $(2n+1)$  théorème pour le calcul de la troisième dérivée de l'énergie par rapport aux perturbations (voir chap.2 § II.9.2) : trois champs électriques dans le cas des  $d_{ij}$  et deux champs électriques et une déformation pour le calcul des coefficients  $r_{ij}$ . La nouvelle théorie de la polarisation a été utilisée pour le calcul de la polarisation et le traitement du champ électrique en utilisant le formalisme des phases de Berry (Chap 2). Pour le groupe d'espace  $P6_3$  qui appartient au groupe ponctuel 6, le tenseur des coefficients  $r_{ij}$  d'électro-optique a la forme suivante [45]:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ r_{41} & r_{51} & 0 \\ r_{51} & -r_{41} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3-21)$$

Le  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> possède deux coefficients indépendants d'optique non linéaire  $d_{ij}$ :  $d_{31}$  et  $d_{33}$ . Le tableau 3.12 regroupe les valeurs théoriques calculées dans ce travail et les résultats expérimentaux.

Tableau 3.12. Les coefficients  $d_{ij}$  d'optique non linéaire et électro-optique  $r_{ij}$ .

|                   | $d_{31}$ | $d_{33}$ | $r_{13}$ | $r_{33}$ | $r_{41}$ | $r_{51}$ |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Exp <sup>a</sup>  | 4.4      | 4.6      | 4.1±0.6  | 6.4±1    | 1.4±0.2  | 3.3±0.7  |
| Théo <sup>b</sup> | 4.41     | 5.81     | 5.22     | 8.96     | 1.53     | 4.88     |

<sup>a</sup> [29]

<sup>b</sup> présent travail

On remarque que les résultats obtenus sont en très accord avec ceux mesurés. Contrairement aux coefficients piézoélectriques, ces résultats nous permettent de conclure que les propriétés physiques du second ordre sont moins sensibles à la présence des protons d'hydrogène dans les cristaux d'iodate de lithium réels, car les valeurs calculées et expérimentales sont très proches.

### III-3. Conclusion

Nous avons commencé le présent travail par le calcul des différentes propriétés de l'iodate de lithium, qui sont déjà connues pour qu'elles soient une référence pour les propriétés des autres matériaux. Les résultats obtenus pour le LiIO<sub>3</sub> sont généralement en très bon accord avec les valeurs expérimentales, ce qui nous encourage à étaler cette étude pour les autres matériaux dont leurs propriétés physiques ne sont pas connues jusqu'à présent.



### REFERENCES :

1. M. Choy, R. Byer, Phys Rev B 14 (1976) 1693.
2. M. Okada, S. Ieiri, Phys. Lett. 34A (1971) 63.
3. R. Echardt, H. Masuda, Y. Fan, R. Byer, IEEE J. Quant. Elect. 26 (1990) 922.
4. F. Nash, J. Bergman, G. Boyd, E. Turner, J. Appl. Phys. 40 (1969) 5201.
5. O. Vlokh, I. Velchko, L. Laz'ko, Sov. Phys. Cryst. 20 (1975) 263.
6. C. Rosso, Elaboration et caractérisation de l'iodate de lithium pour l'optique guidée, Ph.D. thesis, Université de Savoie (1995).
7. S. Haussühl, Physica Status Solidi B 29 (1968) 159.
8. M. A. Gaffar, A. A. El. Fadl, J. Phys. Chem. Solids 60, (1999) 1633.
9. A. R. Pogosyan, E. M. Urikin and G. F. Dobrzhanskii, Sov. Phys. Solid State 24, (1982) 2063.
10. F. Laeri, R. Jumgen, G. Angelows, U. Vieteze, T. Engel, M. Wurtz and D. Hilgenberg. Appl. Phys. B: Lasers Opt. 54, (1995) 351.
11. J. Xu, X. Yue and R. A. Rupp, Phys. Rev. B 54, (1996) 16618.
12. V.G. Dmitriev, G.G. Gurzadyan, D.N. Nikogosyan, "Handbook of Nonlinear Optical Crystals", Springer Series in Optical Sciences, Vol. 64 Springer Verlag (1998). (references dedans).
13. J. M. Crettez, E. Coquet, J. Pannetier, J. Bouillot, M. Durand-Le Foch, *J. Solid State Chem.*, 56 (1985) 133.
14. J. Le Roy, J. M. Crettez, E. Coquet, J. Bouillot, *Solid State Commun.* 75(7) (1990) 539.
15. J. S. Chae, K. Lee, M. S Jang, J. H. Ro, *J. Korean Phys. Soc.* 35 (1999) 1367.
16. E. Coquet, J. M. Crettez, J. Pannetier, J. Bouillot, J. C. Damien, *Acta Crystallog. Sect. B* 39 (1983) 408.
17. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. 77, (1996) 3865.
18. J. P. Perdew, Y. Wang. Phys. Rev. B 45, (1992) 13244.
19. N. Troullier, J. L. Martins. Phys. Rev. B 43, (1991) 1993.
20. H. B. Schlegel. J. Comp. Chem. 3. (1982) 214.
21. F. Birch. Phys. Rev. 71. (1947) 809.
22. Y-M. Nie. Arxiv. 074.2323 v2 [Physics Optics] (2007).
23. T. Asada, K. Terakura. Phys. Rev B 47. (1993) 15992.
24. I. Solovyev, N. Hamada, K. Terakura. Phys. Rev. B 53 (1996) 7158.
25. B. N. Harmon, V. P. Antropov, A. I. Lichtenstein, I. V. Solovyev, V. I. Anisimov, J. Phys Chem. Solids 56 (1995) 1521.
26. T-h. Ma, C-h. Yang, Y. Xie, L. Sun, W-q. Lv, R. Wang, C-q. Zhu and M. Wang, Computational Materials Science 47 (2009) 99.
27. T-h. Ma, C-h. Yang, Y. Xie, L. Sun, W-q. Lv, R. Wang, Y-l. Ren, Physica B 405 (2010) 363.

28. S. Q. Wu, Z. F. Hou, Z. Z. Zhu, Computational Materials Science 46 (2009) 221.
29. D. N. Nikogosyan. “*Optical Crystals A Complete Survey*” Springer Science+Business Media (2003).
30. M. Kiltaura, N. Fujita, M. Itoh. H. Nakagawa. Phys. Rev. B 73, (2006) 115110.
31. S. Bhagavantam, “Crystal symmetry and physical properties” Academic Press, London, New York. (1996).
32. R. F. Tinder. “Tensor Properties of Solids” synthesis lectures on engineering 4 Morgan & Claypool Publishers (2008).
33. M. Born and K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices (Oxford : Clarendon, Oxford, UK, 1954).
34. R. Lec, W. Soluch. Ultrasonics Symposium. (1977) 389.
35. W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik (Teubner, Leipzig, 1928).
36. A. Reuss, Z. Angew. Math. Mech. 9, (1929) 49.
37. R. Hill, Proc. Phys. Soc. London A 65, (1952) 349.
38. Y. Gang, C. Yu, A. Xin-You, Z-Q. Jiang, L-H. Cao, W-D. Wu, Z. Yao. Chin. Phys. Lett. 30 (2013) 067101.
39. S. F. Pugh. Philos. Mag. 45, (1954) 823.
40. S. Haussühl. Physica Status Solidi B 29 (1968) 159.
41. S. Saha, T. P. Sinha, A. Mookerjee. Phys. Rev. B 62 (2000) 8828.
42. H. A. Kramers. Nature 113 (1924) 673.
43. R. L. Kronic. J Opt Soc Am. 547 (1926) 12.
44. Z. H. Levine and D. C. Allan, Phys. Rev. Lett. 63, (1989) 1719.
45. R. E. Newnham. “Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure” OXFORD University Press (2005).

## CHAPITRE IV :

### LE $\text{TlIO}_3$

## IV-1. Introduction

L'iodate de thallium TlIO<sub>3</sub> cristallise dans le groupe d'espace  $R3m$  N°160 de la classe  $3m$  (système trigonal). Il a été synthétisé la première fois en 1947 [1] puis le rapport  $d_{311}/d_{333}$  a été mesuré par l'équipe du *Bell Laboratories* en 1974 [2]. La détermination de sa structure n'était faite qu'en 1987 [3]. Cette structure est une structure typique d'iodates métalliques avec un environnement asymétrique de l'atome d'iode composé de trois liaisons courtes I-O et trois liaisons longues I-O, cela est dû à l'activité du *lone paire* de l'iode [4]. Le thallium (I) est entouré par sept ligands iodate, il est le centre d'un polyèdre déformé constitué de dix atomes d'oxygène avec des longueurs de la liaison Tl-O qui varie entre 3Å et 3.8Å. Les angles de la maille primitive (rhomboédrique) sont de 89.19°, elle est très proche de la structure cubique. La figure 4.1 présente l'environnement d'iode dans TlIO<sub>3</sub> [3]. Il a été très peu étudié. On croit que la toxicité du thallium [5] est responsable du manque d'intérêt pour ce matériau, même qu'on le trouve dans d'autres matériaux pour l'ONL [6, 7]. Récemment d'autres iodates de thallium ont été synthétisés, c'est le Tl(III)(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> et Tl<sub>4</sub>(IO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> [8]. Dans ce chapitre, comme au chapitre précédent pour l'iodate de lithium, on présentera les résultats des calculs menés par les deux méthodes (FP-LAPW et PP-PW). Après une étude de convergence, pour déterminer les paramètres de calculs, une optimisation structurale est réalisée concernant les paramètres de maille  $a$  et  $c$  et les paramètres internes (positions atomiques). Enfin on exposera les différentes propriétés obtenues à l'issue de cette étude.

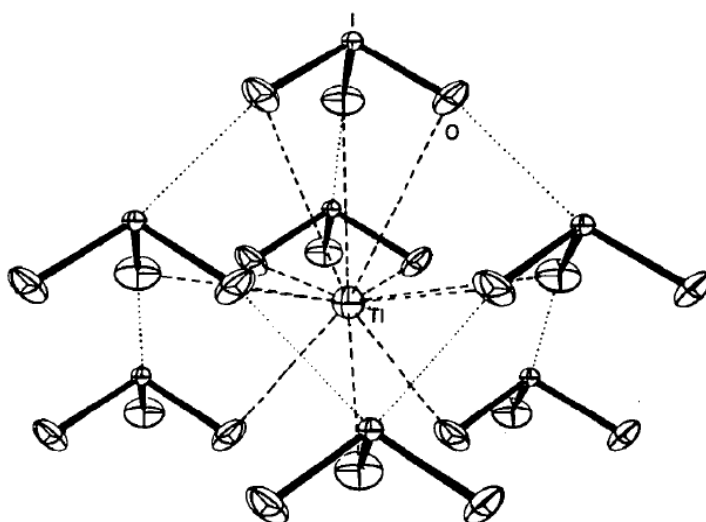


Figure 4.1. L'environnement de l'atome de l'iode dans le TlIO<sub>3</sub> [3].

Les Figures 4.2 et 4.3 représentent les deux mailles : primitive (rhomboédrique) et la maille conventionnelle (hexagonal).

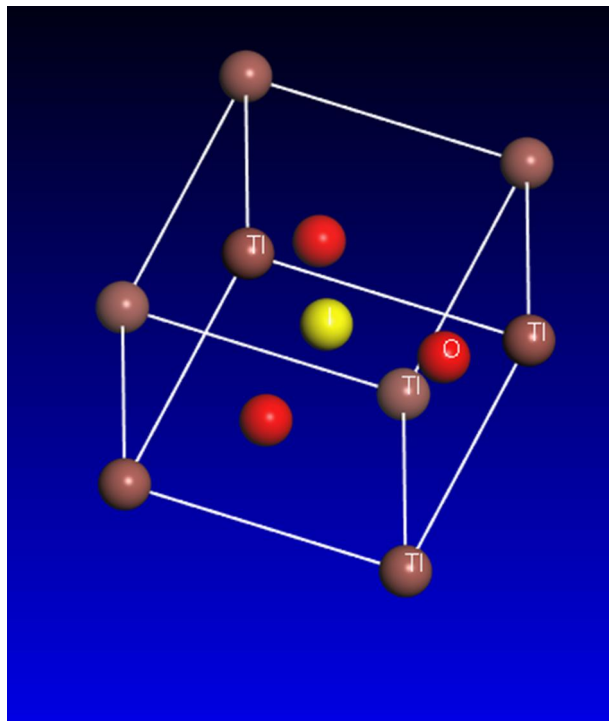


Figure 4.2. La maille primitive de TiO<sub>3</sub>.

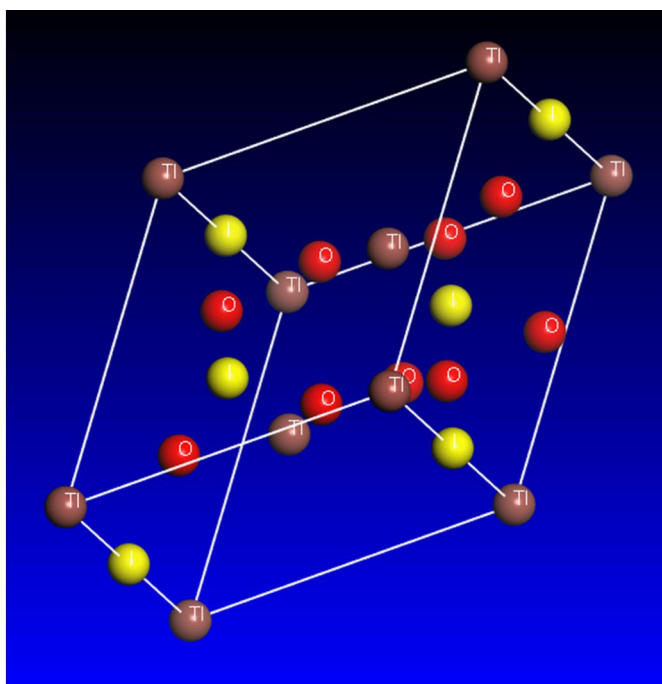


Figure 4.3. La maille conventionnelle de TiO<sub>3</sub>.

## IV-2. Résultats et discussions

Les calculs pour ce matériau ont été menés de la même méthode présentée dans le chapitre III, une étude de la convergence de l'énergie en fonction des paramètres des calculs pour les deux méthodes (FP-LAPW et PW-PP) suivies d'une optimisation structurale : volume, le rapport c/a et positions internes pour le code de Wien2k. D'autre part, une optimisation totale par la méthode BFGS [9] est accomplie dans le cas du code abinit et enfin vient l'étape de calcul des différentes propriétés. On va présenter les différents résultats obtenus pour l'iodate de thallium.

### IV-2-1. Etude de convergence

Le tableau 4.1 exhibe les rayons des sphères MT des différents atomes et les électrons de valences pris en considération durant les calculs par le code Wien2k.

Tableau 4-1. Etats de valences et les rayons  $R_{MT}$  des atomes Tl, I et O.

| atome | Etats de valence | $R_{MT}$ |
|-------|------------------|----------|
| Tl    | 5d 6s 6p         | 2.4      |
| I     | 4d 5s 5p         | 1.9      |
| O     | 2s 2p            | 1.4      |

Les figures 4.4 et 4.5 présentent les résultats de cette étude de convergence par rapport aux paramètres: R.Kmax et le nombre des points  $k$  respectivement.

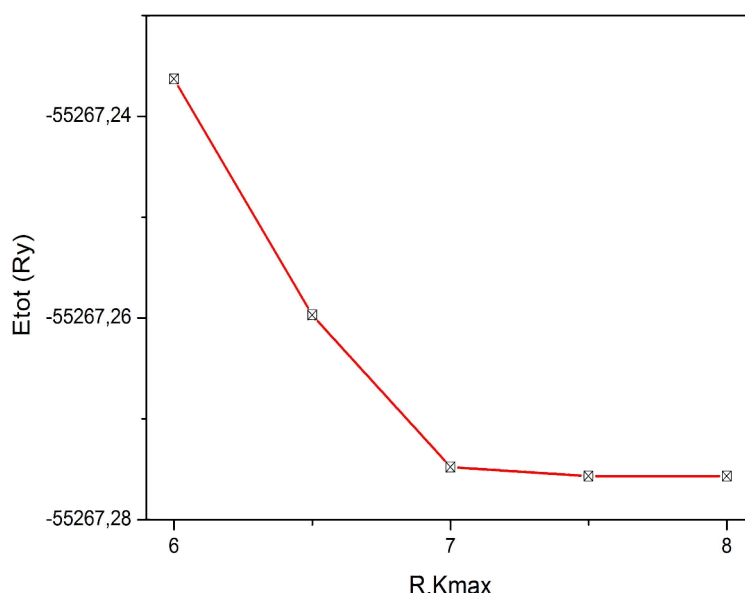


Figure 4.4. Etude de la convergence de l'énergie en fonction de R.Kmax.

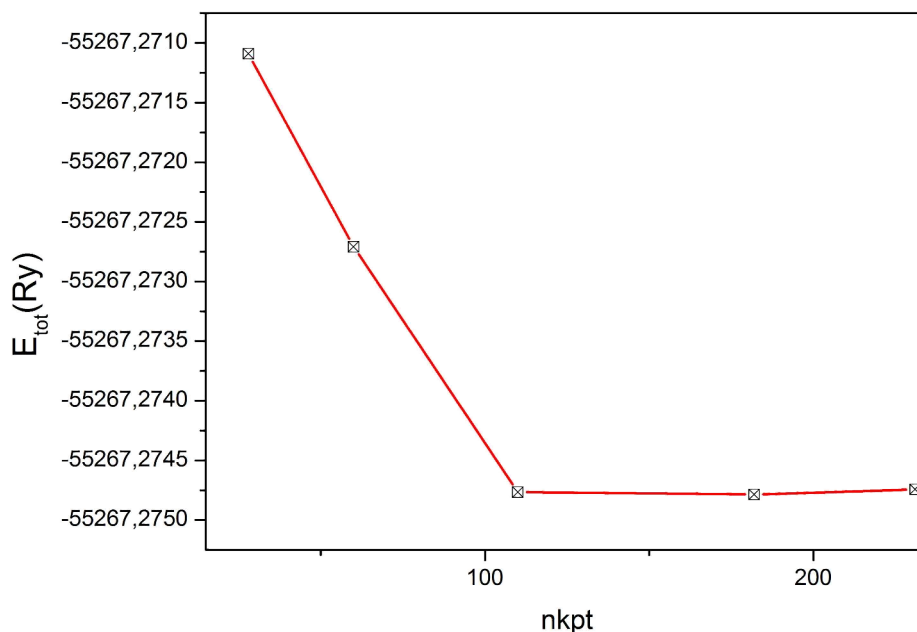


Figure 4.5. La Convergence de l'énergie en fonction de nombres des points  $k$ .

La variation de l'énergie en fonction de ces deux paramètres est présentée aux tableaux 4.2 et 4.3.

Tableau 4.2. L'étude de convergence de Etot vs RKmax (nkpt=108)

| RK <sub>max</sub> | Etot (Ry)      | $\Delta E_{tot}/E_{tot}$ |
|-------------------|----------------|--------------------------|
| 6                 | -55267,2362752 | 7,01825E-07              |
| 6.5               | -55267,2596806 | 2,78329E-07              |
| 7                 | -55267,2747660 | 5,37551E-09              |
| 7.5               | -55267,2750637 | -1,158E-11               |
| 8                 | -55267,2750631 | -                        |

Tableau 4.3. L'étude de convergence de Etot vs nkpt (R.Kmax=7)

| nkpt | Etot (Ry)       | $\Delta E_{tot}/E_{tot}$ |
|------|-----------------|--------------------------|
| 28   | -55267,27108986 | 6,60935E-08              |
| 60   | -55267,27270912 | 3,67948E-08              |
| 108  | -55267,274766   | -4,2213E-10              |
| 182  | -55267,274786   | -7,8401E-10              |
| 231  | -55267,27474267 | -                        |

D'après les résultats présentés précédemment, on peut conclure sans aucune ambiguïté que le choix des paramètres suivant :  $R.K_{max}=7$  et  $nkpt=108$  est une sélection judicieuse.

Pour la méthode PW-PP les pseudopotentiels utilisés dans notre travail sont du types *norm-conserving* Troullier-Martin [10], avec les états : 2s 2p, 5s 5p et 6s 6p pour les atomes O, I et Ti respectivement. Les figures 4.6 et 4.7 représentent la variation de l'énergie totale (pseudo-énergie) du système en fonction de l'énergie de coupe  $E_{cut}$  et le nombre des points  $k$  dans la première zone de Brillouin. Pour une meilleure analyse de ces résultats, on les représente dans les tableaux 4.4 et 4.5.

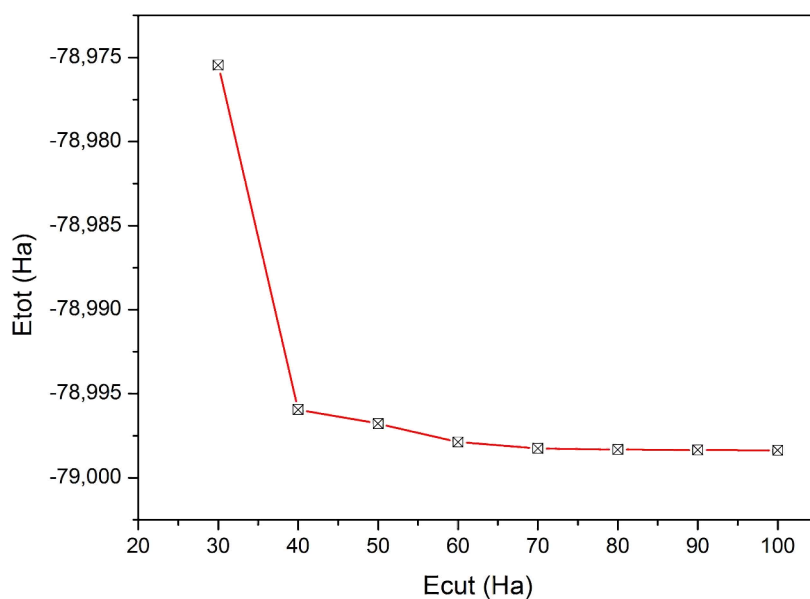


Figure 4.6. L'énergie totale en fonction de l'énergie de coupe  $E_{cut}$ .

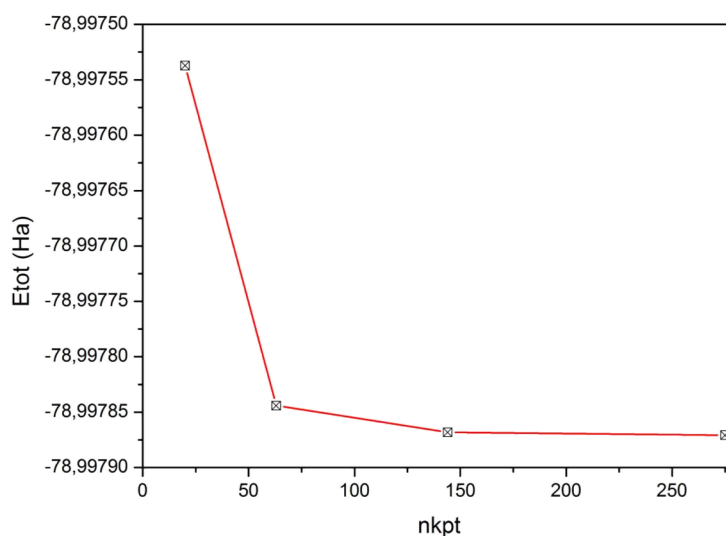


Figure 4.7. La variation de l'énergie en fonction de nombre des points  $k$



Tableau 4.4. L'étude de convergence de Etot (Ha) vs Ecut (Ha) (nkpt=275)

| Ecut (Ha) | Etot (Ha)   | $\Delta E_{tot}/E_{tot}$ |
|-----------|-------------|--------------------------|
| 30        | -78,9754534 | 2,8998E-04               |
| 40        | -78,9959401 | 3,0651E-05               |
| 50        | -78,9967746 | 2,0087E-05               |
| 60        | -78,9978708 | 6,2117E-06               |
| 70        | -78,9982483 | 1,4329E-06               |
| 80        | -78,9983225 | 4,9398E-07               |
| 90        | -78,9983438 | 2,2378E-07               |
| 100       | -78,9983615 | -                        |

Tableau 4.5. L'étude de convergence de Etot (Ha) vs nkpt (Ecut =60 Ha)

| nkpt | Etot (Ha)   | $\Delta E_{tot}/E_{tot}$ |
|------|-------------|--------------------------|
| 20   | -78,9975372 | 4,2233E-06               |
| 63   | -78,9978441 | 3,3744E-07               |
| 144  | -78,9978682 | 3,2887E-08               |
| 275  | -78,9978708 | -                        |

En analysant ces tableaux, on voit qu'avec le choix d'une énergie de coupure égale à 80Ha et d'une grille de points  $k$  de 10x10x10 avec 275 points dans la zone de Brillouin réduite, la variation relative de l'énergie est très petite et insignifiante alors elle est négligeable.

#### IV-2-2. Propriétés structurales

Une optimisation générale a été menée comme pour le premier matériau (chapitre III). Comme pour l'iodate de lithium on a six degrés de liberté. Il faut juste souligner qu'on a fait plusieurs cycles d'optimisation (volume et le rapport  $c/a$ ) pour arriver aux paramètres optimaux présentés au tableau 4.6. La figure 4.8 représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume. Ces résultats ont été ajustés à l'équation d'état de Birch-Murnaghan [11]. La figure 4.9 montre le changement de l'énergie en fonction du rapport  $c/a$ , par ailleurs le tableau 4.6, rassemble les paramètres de maille, les coordonnées réduites.

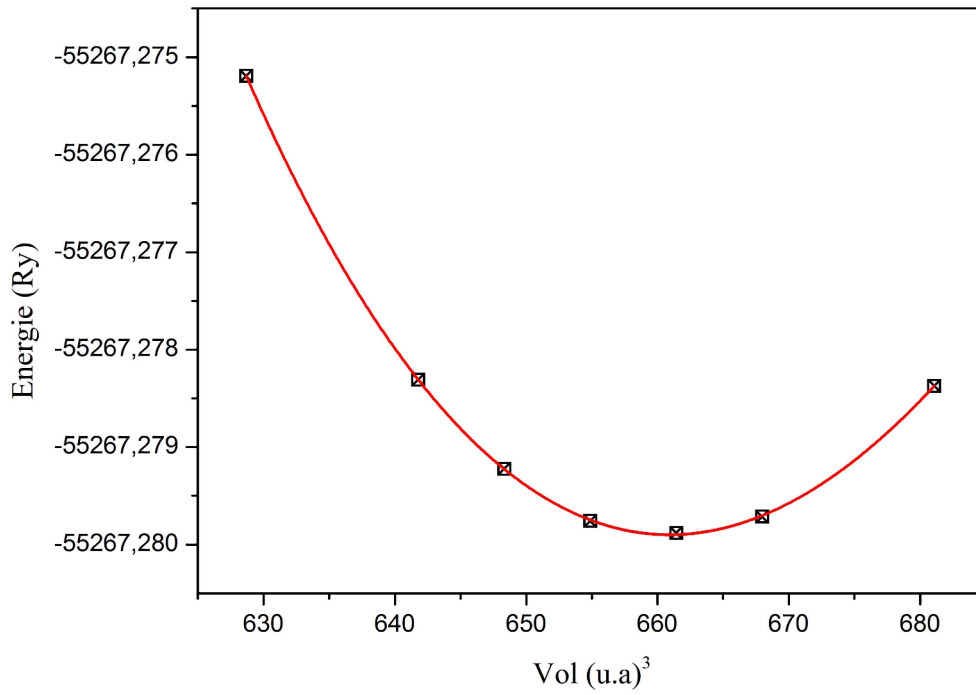


Figure 4.8. La variation de l'énergie (Ry) en fonction du volume (u.a.)<sup>3</sup>.

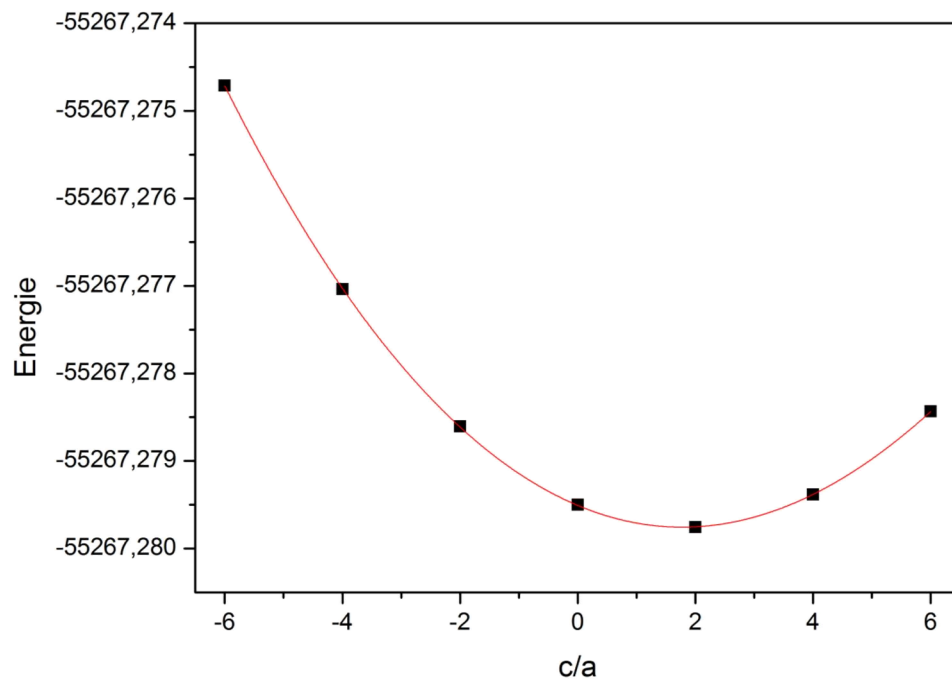


Figure 4.9. La variation de l'énergie (Ry) en fonction de la variation du rapport  $c/a$  (%).

Tableau 4.6. Paramètres de maille expérimentaux et calculés :  $a$ ,  $c$  (Å), coordonnées réduites et module de compressibilité  $B$  (GPa) de TlIO<sub>3</sub>.

| structure                | $a$ (Å) | $c$ (Å) | I (0 0 z) | O (x yz)                 |
|--------------------------|---------|---------|-----------|--------------------------|
| Exp <sup>a</sup> .       | 6.352   | 7.945   | 0.4953    | (0.1465, 0.293, 0.389)   |
| Nos calculs<br>(FP-LAPW) | 6.432   | 8.204   | 0.4948    | (0.1471, 0.2952, 0.3894) |
| Nos calculs<br>(PW-PP)   | 5.942   | 8.001   | 0.5085    | (0.1596, 0.319, 0.403)   |

<sup>a</sup> référence : [3]

On remarque en premier lieu la surestimation des paramètres de maille  $a$  et  $c$  par la GGA et avec des erreurs de 1.2% et 3.2% respectivement, par conséquent le volume est sur estimé avec une erreur de 5.8%, par contre pour la LDA, elle sous-estime le paramètre  $a$  avec une erreur de 6.4%, qui n'est pas le cas pour le paramètre  $c$  qui est sur estimé avec une erreur de 0.7%, par ailleurs le volume est sous-estimé par une erreur de 11.8%.

#### IV-2-3. Structure électronique

Comme au chapitre précédent, on a calculé par la méthode FP-LAPW la structure électronique de l'iodate de thallium : densité électronique, densité des états et structure de bandes. La figure 4.10 présente la densité électronique dans un plan contenant les trois atomes : Tl, I et O. On peut remarquer la symétrie sphérique de la densité de charge autour de l'atome de thallium avec une légère déviation vers l'atome d'oxygène, on peut conclure que la liaison Tl-O n'est pas complètement ionique ce qui va être vérifié en examinant les densités d'états. Par contre cette densité est plus directionnelle entre les atomes de l'iode et d'oxygène indiquant ainsi le double caractère de cette liaison, ce résultat est confirmé par l'analyse des populations de Mullikan calculées pour la liaison I-O qui a la valeur de 0.20. Cette valeur est moins importante que celle calculer pour l'iodate de lithium (CHAP III). On conclut alors, que le caractère covalent est moins important. Pour la liaison Tl-O on n'a pas pu calculer cette valeur, car la distance entre l'atome de thallium et l'oxygène est très grande (supérieure à 3 Å). Pour une analyse plus profonde on présente la structure des bandes calculée aux points de hautes symétries et les densités d'états : totale et partielles, qui sont présentés dans les figures 4.11 et 4.12 respectivement. Le maximum de la bande de valence se situe au point  $T$  et le minimum de bandes de conduction au point  $W$ , ce qui nous donne un gap indirect de 3.87 eV.

Il faut signaler l'absence de toutes valeurs expérimentale ou théorique de la largeur de la bande interdite dans la littérature. Mais sachant que la sous-estimation de la GGA du gap, la valeur réelle du gap doit être plus importante de quelque pourcent. On peut conclure que ce matériau est transparent dans le domaine de l'infrarouge, le visible et le proche ultra-violet.

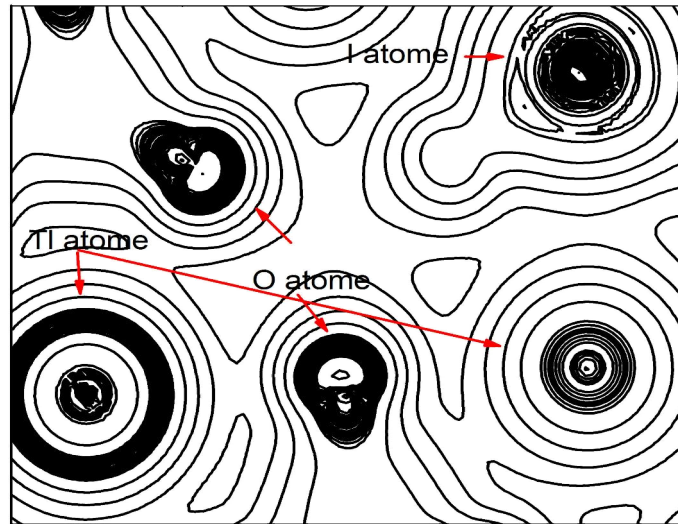


Figure 4.10. Les contours de la densité électronique dans un plan qui contient les trois atomes : I, O et Ti.

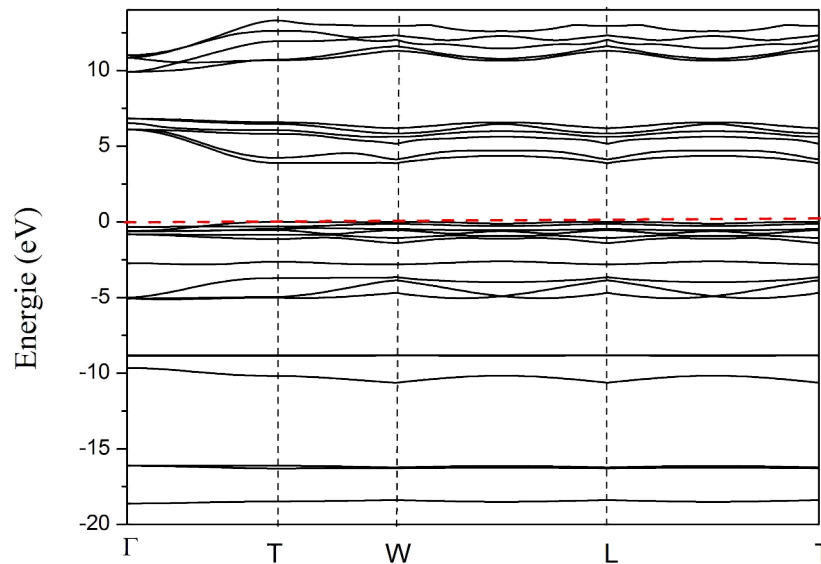


Figure 4.11. La structure des bandes calculée suivant les points de haute symétrie de TiO<sub>3</sub>.

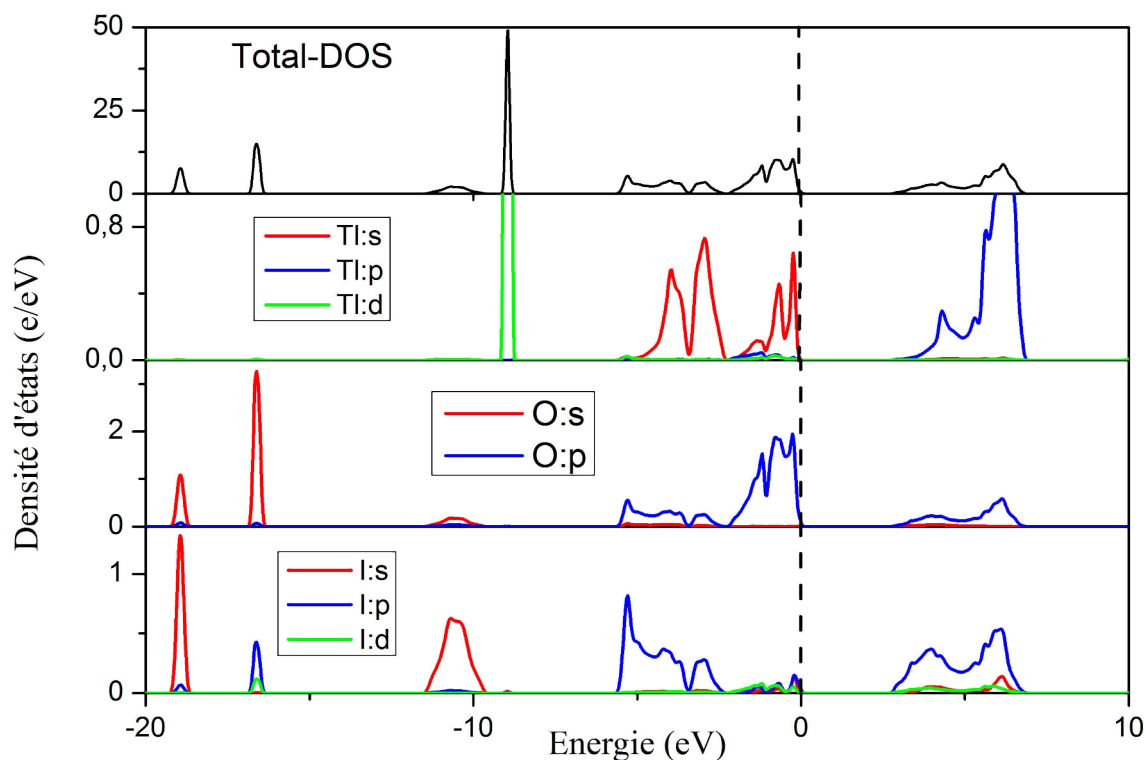


Figure 4.12. Les densités d'états : total et partielles de TlIO<sub>3</sub>.

En analysant la structure de bandes et la densité d'états, on peut remarquer que les états de valences sont divisés en deux : une partie (des bandes) intérieure(s), qui se situe dans les intervalles [-18.6, -18.4], [-16.3, -16.1], [-10.6, -9.6] et [-8.85, -8.82] eV et qui sont due aux états suivants : 5s de I et 2s de O pour la première bande, la seconde région est constituée essentiellement de 2s de O et partiellement de 5p de I, la troisième partie se compose en grande partie de 5s de I et d'une façon moins importante de 2s de O. Ces états sont responsable de la liaison I-O forte (courte) et enfin les cinq dernières bandes de cette partie qui sont composées des électrons localisés d de l'atome de thallium, la partie externe des bandes de valences se situe dans les domaines [-5.6, -2.5] et [-2.1, 0] eV. La première partie se constitue d'états 5p de I, 2p de l'oxygène et des états 6s de thallium, ce qui soutient notre hypothèse à propos de la nature de la liaison Tl-O, qu'elle n'est pas purement ionique mais elle a un double caractère covalent-ionique. La dernière partie est formée essentiellement d'états 2s de O et partiellement des états 6s de Tl. Les bandes de conduction qui s'étalent sur

l'intervalle : [3.8, 6.8] eV sont composées des états 6p de Ti et de 5p de I avec une très légère contribution des états 2p de O. En général on remarque une ressemblance entre les formes deux densités d'états des matériaux : LiIO<sub>3</sub> et TiIO<sub>3</sub>, avec une légère différence dans les positions de ces états.

IV-2-4. Propriétés élastiques et piézoélectriques

A) Les constantes élastiques

Les constantes élastiques  $C_{ij}$  et les coefficients piézoélectriques  $d_{ij}$  ont été calculés en utilisant la DFPT (CHAP II). Le TiIO<sub>3</sub> qui se cristallise dans la classe 3m possède six constantes élastiques indépendantes réparties dans le tenseur comme suit [12,13]:

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ \cdot & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & C_{44} & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C_{44} & C_{14} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 1/2(C_{11} - C_{12}) \end{pmatrix} \quad (4-1)$$

Les conditions de stabilités mécaniques de notre composé sont [14] :

$$\begin{cases} C_{11} > |C_{12}| \\ C_{13}^2 < \frac{1}{2} C_{33} (C_{11} + C_{12}) \\ C_{14}^2 < \frac{1}{2} C_{44} (C_{11} - C_{12}) = \frac{1}{2} C_{44} C_{66} \\ C_{44} \geq 0 \end{cases} \quad (4-2)$$

Les résultats de calcul obtenus sont rapportés au tableau suivant.

Tableau 4.7. Les constants élastiques calculés de TiIO<sub>3</sub> (GPa).

| C <sub>11</sub> | C <sub>12</sub> | C <sub>13</sub> | C <sub>14</sub> | C <sub>33</sub> | C <sub>44</sub> |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 91.18           | 37.74           | 20.05           | -0.0002         | 47.17           | 27.49           |

On remarque que les quatre conditions de stabilité (4-2) sont bien satisfaites. Comme on l'a déjà souligné auparavant, il n'y a pas dans la littérature de valeurs expérimentales ou

théoriques pour ces constantes. Puisque les valeurs théoriques des  $C_{ij}$ , calculés par la même méthode pour l'iodate de lithium, sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales, on peut conclure que les constantes élastiques du tableau 4.7 sont très proches des valeurs réelles et peuvent être prises comme référence. D'autre part, on remarque que ces valeurs sont très proches de ceux obtenus pour l'iodate de lithium (CHAP III) sauf pour la valeur de  $C_{33}$ . le  $C_{11}$  est deux fois plus importantes que le  $C_{33}$ , ce qui indique que la compressibilité le long l'axe a (b) est plus dur que la compressibilité le long l'axe c, d'un autre coté on remarque que les constantes correspondant à la compressibilité  $C_{11}$  et  $C_{33}$  sont plus importantes que celles de cisaillement  $C_{44}$  et  $C_{66}$ . Les autres propriétés mécaniques : le module de compressibilité  $B$ , le module de cisaillement  $G$ , le module de Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\sigma$  sont calculés à partir des équations (3-4)-(3-11) sauf pour le module de cisaillement dans l'approximation de Reuss qui est donnée par:

$$G_R = \frac{5}{2} \cdot \frac{C^2 \cdot (C_{44} \cdot C_{66} - C_{14}^2)}{3 \cdot B_V \cdot (C_{44} \cdot C_{66} - C_{14}^2) + C^2 \cdot (C_{44} \cdot C_{66})} \quad (4-3)$$

Les résultats obtenus pour ces propriétés sont groupés sur le tableau 4.8.

Tableau 4.8. Le module de compressibilité  $B$ , le module de cisaillement  $G$ , le module de Young  $E$  (GPa), le coefficient de Poisson  $\sigma$  et le rapport  $B/G$ .

|     | $B_X$ | $G_X$ | $E$   | $\sigma$ | $B/G$ |
|-----|-------|-------|-------|----------|-------|
| X=V | 42.80 | 26.45 | 63.99 | 0.23     | 1.53  |
| X=R | 36.89 | 25.47 |       |          |       |
| X=H | 39.84 | 25.96 |       |          |       |

On remarque que les deux modules  $B$  et  $G$  sont légèrement plus important que ceux calculés pour l'iodate de lithium (chap III § 3 p.65). Le coefficient de Poisson est de 0.23, indiquant ainsi la dominance du caractère covalent sur les liaisons existantes dans le matériau. Le rapport  $B/G$  est de 1.53, il est moins important que celui calculé pour l'iodate de lithium, ce qui indique que l'iodate de thallium est plus fragile que l'iodate de lithium.

B) Les coefficients piézoélectriques

La classe 3m possède quatre coefficients piézoélectriques  $d_{ij}$  indépendants qui sont :  $d_{15}$ ,  $d_{22}$ ,  $d_{31}$ ,  $d_{33}$ . Ils forment le tenseur suivant [12] :

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & -2d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4-3)$$

Les coefficients calculés avec le code ABINIT sont exposés dans le tableau 4.8. Comme pour les autres propriétés, on ne dispose pas d'autres valeurs pour comparer avec nos résultats. Si on fait une comparaison avec les coefficients de l'iodate de lithium on remarque que ceux obtenus pour l'iodate de thallium sont plus importants notamment le  $d_{15}$  (38.22 pC/N) et le  $d_{33}$  (29.16 pC/N).

Tableau 4.8. Les coefficients piézoélectriques calculés (pC/N)

| $d_{15}$ | $d_{22}$ | $d_{31}$ | $d_{33}$ |
|----------|----------|----------|----------|
| -40.65   | 1.52     | 1.53     | -31.58   |

IV-2-5. Propriétés d'optiques linéaires

Pour calculer la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\epsilon_2$ , puis déduire la partie réelle de cette fonction  $\epsilon_1$  en utilisant la relation de Kramers-Kronig [15, 16], et enfin calculer la dispersion des autres propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon incident (CHAP III), on a utilisé le programme optic dans le code Wien2k avec un nombre plus élevé des points k dans le réseau réciproque, la grille utilisée est de 16x16x16 avec 408 points. La correction du ciseau [17] n'a pas été appliquée, car on ne dispose pas de la valeur réelle du gap. La dispersion de la fonction diélectrique avec ces deux parties réelle et imaginaire le long des directions cristallographiques  $a$  et  $c$  est représenté dans la figure 4. 13 et les autres propriétés optiques sont figurés sur la 4. 14.



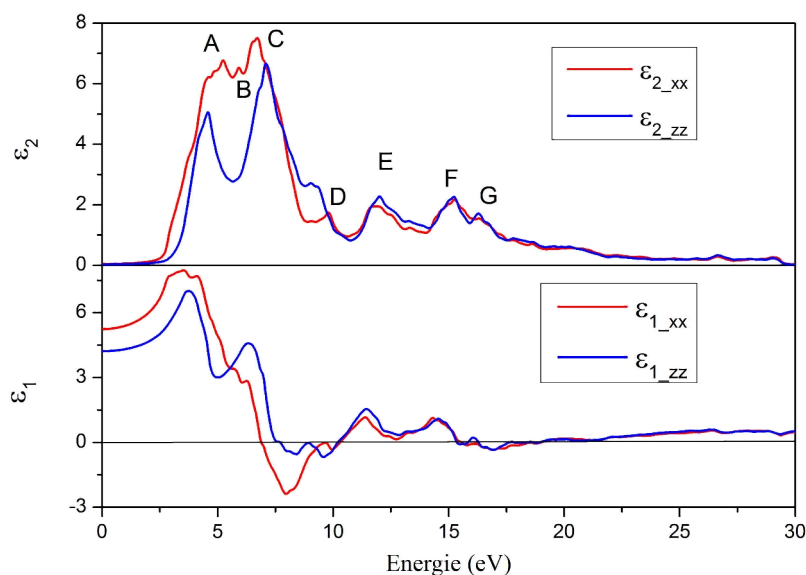


Figure 4. 13. La fonction diélectrique (la partie imaginaire  $\epsilon_2$  et la partie réelle  $\epsilon_1$ ) en fonction de l'énergie du photon incident (eV).

Les importants pics dans la courbe de la partie imaginaire  $\epsilon_{2-xx}$  ( $\epsilon_{2-zz}$ ) de la fonction diélectrique sont notés A, B, C, D, E, F et G, fig. 4.13. On peut leur attribuer les transitions électroniques suivantes : les pics : A qui se situe à 5.2eV (4.6eV) et le pic B à 5.9eV (6.8eV) sont dues aux transitions d'électrons des états : s de Tl (BV) et s de l'atome d'oxygène (BV) vers les états p de l'iode (BC). Les pics C et D situés à 6.7eV (7.1eV) et 9.8eV (9.1eV) respectivement correspondent aux transitions entre les états p de l'iode (BV) et les états d de Tl (BC), le pique E à 11.8eV (12eV) coïncident avec les transitions des états localisés d de thallium (BV) vers les états p de l'iode (BC) et enfin les deux pics F et G situés à 15.3eV et 16.5eV (16.3eV) respectivement sont dues aux transitions électroniques entre les états s de l'iode (BV) et les états p de Tl (BC), il faut juste remarquer, comme on l'a vu au chapitre précédent, qu'un seul pic n'est pas seulement dû à un seul genre de transition, mais il est le résultat de plusieurs transitions directe et indirecte avec le même niveau énergétique. On peut tirer de la partie réelle de la fonction diélectrique les indices de réfraction statique  $n_o$  et  $n_e$  qui sont rapportés au tableau 4.8 avec ceux obtenus par la DFPT. Il n'y a pas dans la littérature des valeurs des indices de réfraction pour l'iodate de thallium, pour comparer ou valider nos résultats, mais vu les résultats obtenus pour l'iodate de lithium dans le chapitre III, on peut

conclure que ces résultats sont une bonne estimation des valeurs réelles d'indices de réfraction de notre matériau.

Dans le graphe de  $L$  qui représente la perte d'énergie (*energy loss*) on remarque le premier pic à 6.2eV(5eV) suivant la direction cristallographique  $a(c)$ , ce qui correspond à la fréquence du plasma pour ce matériau, on remarque qu'elle est moins importante que celle calculée pour l'iodate de lithium. Pour cette fréquence la réflectivité  $R$  subit une diminution brusque. D'après le graphe de la dispersion de l'absorption  $I$  le gap optique se situe à 2.5eV (2.8eV). L'iodate de thallium est un matériau uniaxe, d'après le graphe des indices de réfraction il est uniaxe négatif jusqu'à 6.1eV puis il devient uniaxe positif, il redevient uniaxe négatif à 9.6eV jusqu'à 10.1eV. La biréfringence de ce matériau prend sa valeur maximale qui est de 0.51 à 8.8eV et elle de 0.18 à la limite statique avec les deux méthodes de calcul.

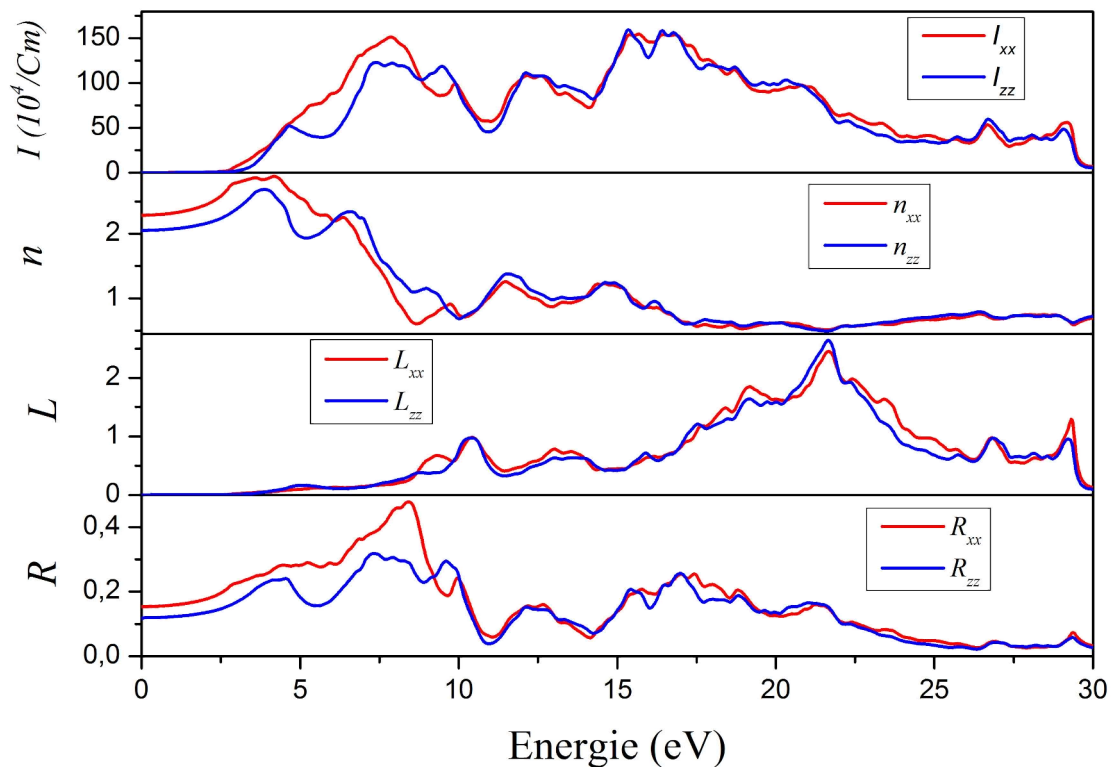


Figure 4. 14. Les propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon incident (eV) le long des directions cristallographiques  $a$  et  $c$ : absorption  $I$ , l'indice de réfraction  $n$ , la perte d'énergie  $L$  et la réflectivité  $R$ .

Tableau 4. 9. Les indices de réfraction calculés par les deux méthodes.

|         | $n_o$ | $n_e$ |
|---------|-------|-------|
| FP-LAPW | 2.23  | 2.05  |
| PW-PP   | 2.42  | 2.24  |

#### IV-2-6. Les propriétés non linéaires

En appliquant la DFPT implémentée dans le code ABINIT, en tirant profil du théorème  $2n+1$  et en utilisant la méthode des phases de Berry, les coefficients non linéaires qui enveloppent les coefficients  $d_{ij}$  d'optique non linéaire et les coefficients d'électro-optique  $r_{ij}$  ont été calculés. Le groupe 3m à qui appartient l'iodate de thallium possède quatre coefficients électro-optiques indépendants  $r_{ij}$ :  $r_{11}$ ,  $r_{13}$ ,  $r_{33}$  et  $r_{51}$  et trois coefficients indépendants d'optique non linéaire  $d_{ij}$ :  $d_{15}=d_{31}$ ,  $d_{16}=d_{22}$  et  $d_{33}$  qui sont représentés dans les formes tensorielles suivantes [18,19] :

$$\begin{pmatrix} r_{11} & 0 & r_{13} \\ -r_{11} & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{51} & 0 \\ r_{51} & 0 & 0 \\ 0 & -r_{11} & 0 \end{pmatrix} \quad (4-4)$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & -d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4-5)$$

Les résultats obtenus sont rassemblés pour ces coefficients au tableau 4.10.

Tableau 4.10. Les coefficients d'optique non linéaire (pm/V) et électro-optique (pm/V).

| $d_{31}$ | $d_{22}$ | $d_{33}$ | $r_{11}$ | $r_{13}$ | $r_{33}$ | $r_{51}$ |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 15.80    | 0.04     | 12.37    | -2.54    | -3.61    | -4.82    | -3.36    |

On peut remarquer aisément que les coefficients  $d_{ij}$  de l'iodate de thallium sont plus grands que ceux de l'iodate de lithium, ce qui rend ce matériau potentiellement intéressant pour l'optique non linéaire, par contre les coefficients  $r_{ij}$  ont le même ordre de grandeur que ceux de LiIO<sub>3</sub>. Les conditions d'accord de phase prévoient les  $d_{\text{eff}}$  suivants [20] :

$$\begin{cases} d_{ooe} = d_{31} \sin \theta - d_{22} \cos \theta \sin 3\phi \\ d_{eoe} = d_{oeo} = d_{22} \cos^2 \theta \cos 3\phi \end{cases} \quad (4-6)$$

Donc la répartition des  $d_{ij}$  dans le tenseur est très favorable pour la GSH, car  $d_{22}$  est très faible donc le deuxième terme dans  $d_{ooe}$  est négligeable devant le terme en  $d_{31}$ . Par contre la configuration  $d_{eoe}$  n'est pas à envisager, car elle fait intervenir  $d_{22}$  seulement. Pour l'iodate de lithium le coefficient non linéaire effectif dans la direction de l'accord de phase est donné par la relation [20] :

$$d_{ooe} = d_{31} \sin \theta \quad (4-7)$$

Les valeurs expérimentale et calculée de  $d_{31}$  sont de : 4.4 et 4.41pm/V, il est quatre fois moins important que celui de l'iodate de thallium, alors on envisage que le rapport des coefficients non linéaires effectifs soit de cet ordre :

$$d_{ooe}(\text{TlIO}_3) / d_{ooe}(\text{LiIO}_3) \approx d_{31}(\text{TlIO}_3) / d_{31}(\text{LiIO}_3) \approx 3.6$$

On peut conclure que ce matériau sera plus intéressant pour des applications ONL ou piézoélectrique que l'iodate de lithium.

### IV-3. Conclusion

La structure de l'iodate de thallium est très proche de celle de l'iodate de lithium, avec la différence remarquable, le sens de positionnement des ligands iodates. Les ligands iodates dans le TlIO<sub>3</sub> ont la même direction, contrairement à ceux de l'iodate de lithium. Le calcul de la structure électronique révèle que l'iodate de thallium possède un gap indirect de 3.87 eV. Nos calculs prévoient que ce matériau possède des coefficients piézoélectriques et d'optique non linéaire notable. Le coefficient effectif  $d_{ooe}$  est à peu près quatre fois plus important que

## TlIO<sub>3</sub>

---

celui de l'iodate de lithium. Les coefficients d'optique non linéaire de l'iodate de thallium sont plus importants que ceux de la plupart des matériaux ONL connus (KDP, KTP, BBO, LBO...) tableau 1.1 et moins important que ceux de LiNbO<sub>3</sub> et AgGaSe<sub>2</sub>.

RÉFÉRENCES:

1. L. Rivoir, M. Abbad. *An. Soc. Esp. Fis. Quim.* 43, (1947) 1051.
2. J. G. Bergman, J. S. Wood. *J.C.S. Chem. Commun.* 12, (1974) 457.
3. J. G. Bergman, J. S. Wood. *Acta Cryst.* C43, (1987) 1831.
4. E. Coquet, J. M. Crettez, J. Pannetier, J. Bouilot, J. C. Damien, *Acta Crystallog. Sect. B* 39 : (1983) 408.
5. S. G. Arzate, A. Santamaria. *Toxicol Lett.* 99. (1998) 1.
6. D. V. Badikov, V. V. Badikov, G. M. Kuz'micheva, V. L. Panyutin, V. B. Rybakov, V. I. Chizhikov, G. S. Shevyrdyaeva, and E. S. Shcherbakova. *Inorganic Materials.* 40, (2004) 314.
7. H. Y-p. Hong, J. C. Mikkelsen, G. W. Rolland. *Mat. Res. Bull* 9, (1974) 365.
8. J. Yeon, S-H. Kim, P. S. Halasyamani. *J. Solid. State. Chem* 182, (2009) 3269.
9. H. B. Schlegel. *J. Comp. Chem.* 3. (1982) 214.
10. N. Troullier, J. L. Martins. *Phys. Rev. B* 43, (1991) 1993.
11. F. Birch. *Phys. Rev.* 71. (1947) 809.
12. S. Bhagavantam, "Crystal symmetry and physical properties" Academic Press, London, New York. (1996).
13. R. F. Tinder. "Tensor Properties of Solids" synthesis lectures on engineering 4 Morgan & Claypool Publishers (2008).
14. F. Mouhat, F-X. Couder. *Phys Rev B* 90. (2014) 224104.
15. H. A. Kramers. *Nature* 113 (1924) 673.
16. R. L. Kronig. *J Opt Soc Am.* 547 (1926) 12.
17. Z. H. Levine. D. C. Allan, *Phys. Rev. Lett.* 63, (1989) 1719.
18. "INTERNATIONAL TABLES FOR CRYSTALLOGRAPHIE volume D PHYSICAL PROPERTIES OF CRYSTALS" edited by A. Authier. published by: KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS (2003).
19. R. C. Powell. "Symmetry, Group Theory and The Physical Properties of Crystals" Springer Science+Business Media, LLC 2010 (2010).
20. V.G. Dmitriev, G.G. Gurzadyan, D.N. Nikogosyan, "*Handbook of Nonlinear Optical Crystals*", Springer Series in Optical Sciences, Vol. 64 Springer Verlag (1998).

# CHAPITRE V :

## LE $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$

### V-1. Introduction

L'iodate de mercure  $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$  fut synthétisé et ces propriétés chimiques étudiées depuis 1846 [1,2], mais sa structure cristalline et ses propriétés physiques n'ont été étudiées que récemment [3].  $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$  cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace  $P2_1$  N° 4, avec une multiplicité de  $Z=2$ , sa structure est très compliquée. Dans cette structure l'atome de mercure est coordonné à huit atomes d'oxygène avec quatre liaisons plus en moins courtes et quatre liaisons longues formant ainsi un polyèdre très dissymétrique semblable à l'environnement que le Hg(II) adopte dans le  $\text{HgSO}_4$  [4], ce qui nous conduit à penser que la liaison Hg-O contribue au phénomène GSH. Pour l'atome d'iode, on distingue deux cas différents : un atome adopte le même environnement d'iode dans la plupart des iodates métalliques décrits précédemment dans III-1. Le second atome d'iode admet un environnement plus complexe, en plus des trois liaisons courtes ( $d_{\text{I-O}}=1.82\text{\AA}$ ), il forme quatre liaisons longues. Le  $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$  présente une très bonne stabilité thermique, sa température de décomposition est de  $520^\circ\text{C}$ . Il possède une très bonne résistance à l'endommagement optique qui vaut  $4\text{GW}/\text{cm}^2$  supérieur à celle de l'iodate de lithium [5]. Il dispose d'un domaine de transparence très large qui s'étend de  $0.3\mu\text{m}$  dans l'ultraviolet jusqu'à  $12\mu\text{m}$  dans l'infrarouge moyen [3].  $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$  est complètement non-hygroscopique contrairement à l'iodate de lithium. Toutes ces propriétés placent ce composé comme un très bon candidat pour des applications d'optique non linéaire. Ce matériau présente un handicap majeur pour le moment, c'est sa croissance cristalline qui n'est pas maîtrisée jusqu'à maintenant. Dans ce chapitre on présente les résultats des investigations basées sur les deux méthodes FP-LAPW et PW-PP : les propriétés structurales, électroniques, optique linéaire, les constants élastiques, les coefficients : piézoélectrique, optoélectronique et d'optique non linéaire. Mais tout d'abord on doit déterminer les paramètres de calculs après une étude de convergence.

### V-2. Resultats et Discussions

#### V-2-1. Etude de convergence

Le calcul avec le code wien2k a été mené avec la configuration électronique suivante :  $2s\ 2p, 4d\ 5s\ 5p$  et  $5d\ 6s$  comme d'états de valences pour les atomes O, I et Hg respectivement, leur rayon MT sont dans l'ordre : 1.4, 2 et 2.2 Bohr. On a lancé tout d'abord une étude de convergence de l'énergie par rapport à la valeur du paramètre  $R.K_{\text{max}}$  puis par rapport aux nombres des points  $k$ . Les figures 5.1 et 5.2 représentent les résultats de cette étude.



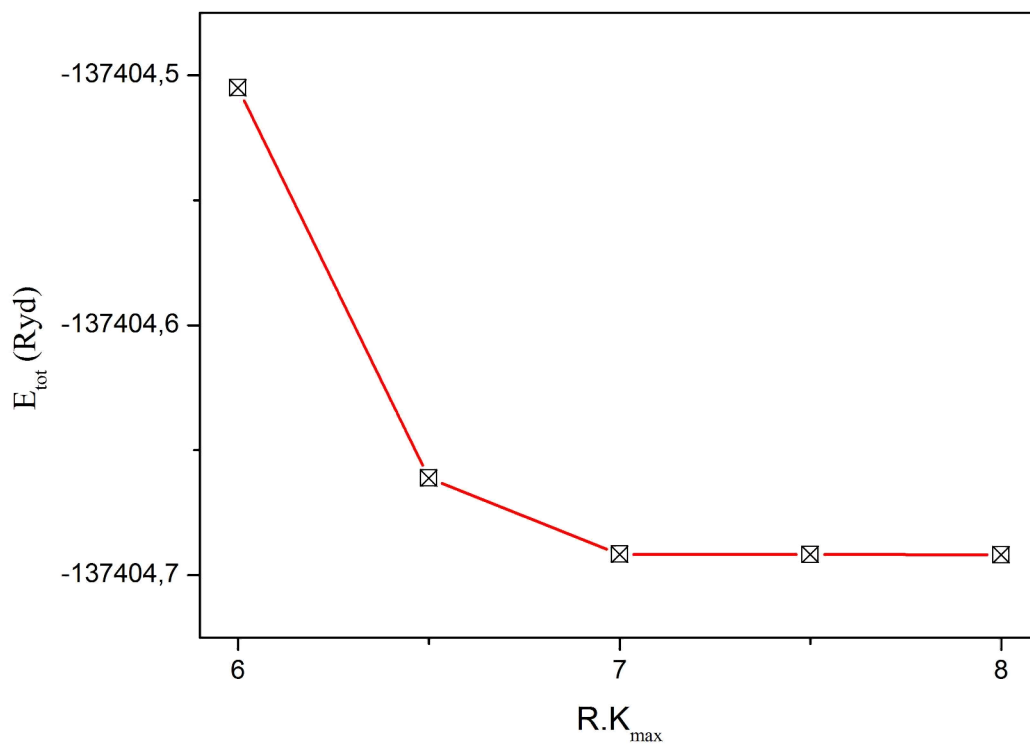


Figure 5.1 : Etude de convergence de l'énergie par rapport au paramètre  $R.K_{\text{max}}$ .

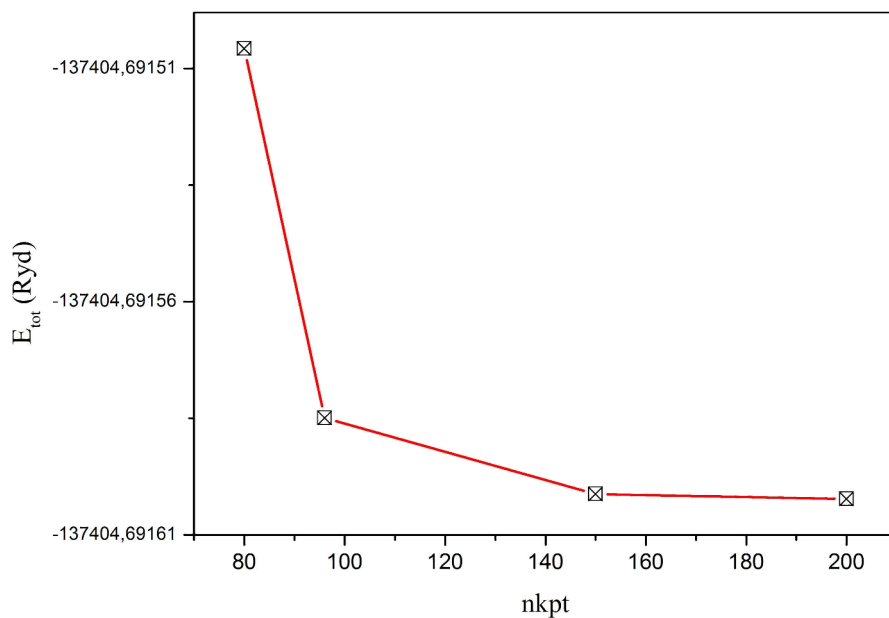


Figure 5.2 : Etude de convergence de l'énergie en fonction de nombre des points  $k$ .

## Chapitre V: Hg(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Pour une meilleure analyse de ces résultats, on les regroupe dans les tableaux 5.1 et 5.2.

Tableau 5.1 : Etude de convergence de l'énergie en fonction du paramètre  $R.K_{\max}$  ( $nkpt=150$ )

| $R.K_{\max}$ | $E_{\text{tot}}(\text{Ryd})$ | $\Delta E_{\text{tot}}/E_{\text{tot}}$ |
|--------------|------------------------------|--|
| 6            | -137404,5049762              | 1,35988E-06                            |
| 6.5          | -137404,6611360              | 2,23379E-07                            |
| 7            | -137404,6916013              | 1,66014E-09                            |
| 7.5          | -137404,6917245              | 7,6345E-10                             |
| 8            | -137404,6918294              | -                                      |

Tableau 5.2 : Etude de convergence de l'énergie en fonction de nombre des points  $k$  ( $R.K_{\max}=7$ )

| $nkpt$ | $E_{\text{tot}}(\text{Ryd})$ | $\Delta E_{\text{tot}}/E_{\text{tot}}$ |
|--------|------------------------------|--|
| 80     | -137404,6915076              | 7,02742E-10                            |
| 96     | -137404,6915868              | 1,26342E-10                            |
| 150    | -137404,6916031              | 7,78723E-12                            |
| 200    | -137404,6916042              | -                                      |

En analysant les résultats précédents, on voit bien que la sélection des paramètres  $R.K_{\max}=7$  et le nombre des points  $k$  150 est un bon choix, car la variation relative de l'énergie totale est de l'ordre de  $10^{-12}$ . Une étude similaire a été menée pour la méthode PW-PP pour les paramètres  $E_{\text{cut}}$  et  $nkpt$ , les résultats sont présentés sur les figures 5.3 et 5.4.

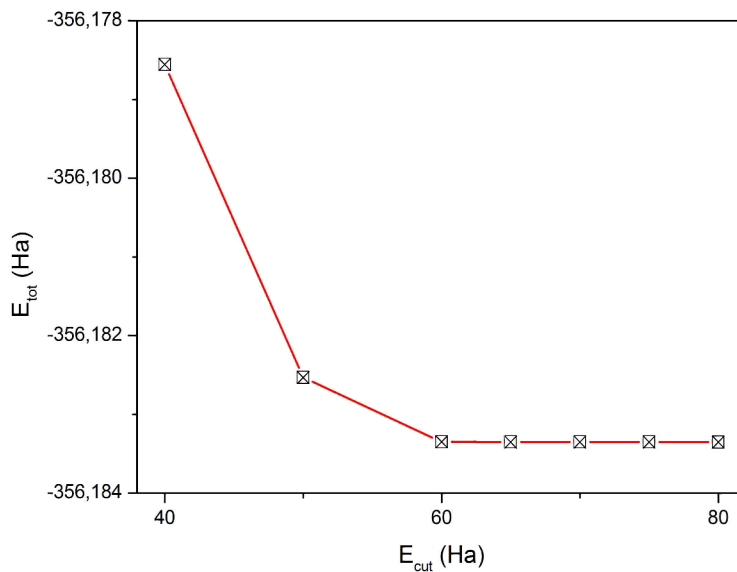


Figure 5.3 : Etude de convergence de l'énergie en fonction de l'énergie de coupure ( $nkpt=160$ ).

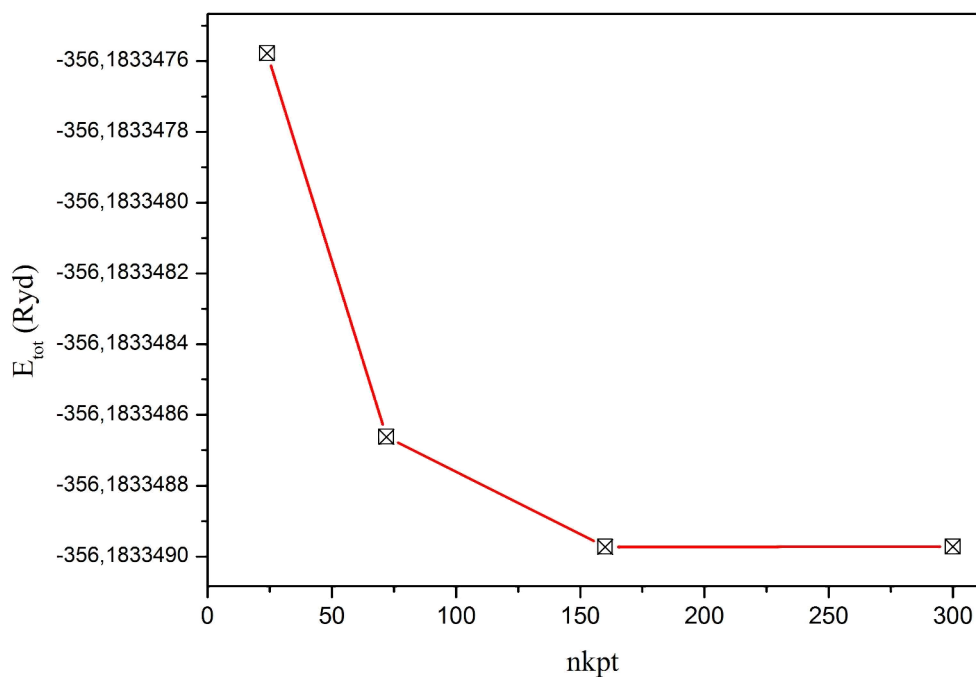


Figure 5.4 : Etude de convergence de l'énergie en fonction de nkpt ( $E_{\text{cut}}=60$  Ha).

Les résultats de l'étude précédente sont regroupés sur les tableaux 5.3 et 5.4.

Tableau 5.3 : Etude de convergence de l'énergie en fonction de l'énergie de coupure (nkpt=160).

| $E_{\text{cut}}$ (Ha) | $E_{\text{tot}}$ (Ha) | $\Delta E_{\text{tot}}/E_{\text{tot}}$ |
|-----------------------|-----------------------|--|
| 30                    | -356,0926573          | 0,00025463                             |
| 40                    | -356,1785548          | 1,3467E-05                             |
| 50                    | -356,1825313          | 2,3026E-06                             |
| 60                    | -356,18335            | 4,0634E-09                             |
| 65                    | -356,1833506          | 2,2741E-09                             |
| 70                    | -356,183351           | 1,0669E-09                             |
| 75                    | -356,1833513          | 4,2113E-10                             |
| 80                    | -356,1833514          | -                                      |

## Chapitre V: Hg(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Tableau 5.4 : Etude de convergence de l'énergie en fonction de nkpt ( $E_{\text{cut}}=60\text{Ha}$ ).

| Grille   | Nkpt | $E_{\text{tot}}$ (Ha) | $\Delta E_{\text{tot}}/E_{\text{tot}}$ |
|----------|------|-----------------------|--|
| 4x4x4    | 24   | -356,1833476          | 3,91328E-09                            |
| 6x6x6    | 72   | -356,1833487          | 8,71579E-10                            |
| 8x8x8    | 160  | -356,183349           | -1,1256E-12                            |
| 10x10x10 | 300  | -356,183349           | -                                      |

Ces résultats ont été obtenus en utilisant des pseudo-potentiels du types *norm-conserving* Troullier-Martin [6] avec les configurations : 2s 2p, 5s 5p et 6s comme états de valences pour les atomes O, I et Hg respectivement. D'après les résultats rassemblés ultérieurement dans les deux tableaux, on a fait le choix d'utiliser les paramètres  $E_{\text{cut}}=60\text{Ha}$  et une grille de 8x8x8 (nkpt=160 points), avec ces paramètres la variation de l'énergie totale est de l'ordre de  $10^{-12}$ .

### V-2-2. Propriétés structurales

On a lancé une optimisation générale : les paramètres de maille  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $\beta$  et les positions atomiques (9 atomes). La majorité du temps de calcul a été consacré à l'optimisation puisque tous les atomes sont en positions générales, ceci nous donne 31 degrés de liberté (plus d'une année et demie). On a utilisé le programme BFGS [7] pour optimiser la structure avec le code Abinit, par contre pour le code wien2k, on a lancé des cycles d'optimisations : volume,  $c/a$ ,  $b/a$  et le  $\beta$  pour trouver les paramètres optimales suivit d'une optimisation des paramètres internes, pour trouver les paramètres optimales. Les résultats de ces opérations d'optimisation : paramètres de maille et positions atomiques optimales sont regroupés avec les valeurs expérimentales dans les tableaux 5.5 et 5.6.

Tableau 5.5 : Les paramètres de maille : expérimentals et théoriques

| structure            | $a$ (Å) | $b$ (Å) | $c$ (Å) | $\beta$ (°) |
|----------------------|---------|---------|---------|-------------|
| exp <sup>a</sup>     | 5.7769  | 5.6020  | 8.9722  | 102.893     |
| Théorie <sup>b</sup> | 5.85    | 5.79    | 9.25    | 102.90      |
| Théorie <sup>c</sup> | 5.62    | 5.51    | 8.69    | 102.65      |

<sup>a</sup> : référence [3].

<sup>b</sup> : FP-LAPW.

<sup>c</sup> : PW-PP.

## Chapitre V: Hg(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Tableau 5.6 : Les positions atomiques : expérimentales et calculées.

| atome | Expérimental [3]           | Théorie (FP-LAPW)         | Théorie (PW-PP)          |
|-------|----------------------------|---------------------------|--------------------------|
| Hg    | (0.570 ;0.3339 ;0.17305)   | (0.5749 ;0.3387 ;0.17548) | (0.5845 ;0.3318 ;0.1714) |
| I(1)  | (0.22721 ;0.3232 ;0.42702) | (0.2268 ;0.324 ;0.424)    | (0.2285 ;0.3083 ;0.4328) |
| I(2)  | (0.92352 ;0.8572 ;0.14907) | (0.9234 ;0.8576 ;0.15014) | (0.9488 ;0.8567 ;0.1556) |
| O(1)  | (0.460 ;0.528 ;0.410)      | (0.4645 ;0.5259 ;0.4101)  | (0.4809 ;0.5077 ;0.4249) |
| O(2)  | (0.971 ;0.510 ;0.3426)     | (0.9707 ;0.5099 ;0.345)   | (0.9856 ;0.5159 ;0.3402) |
| O(3)  | (0.256 ;0.153 ;0.2580)     | (0.2649 ;0.156 ;0.2577)   | (0.2724 ;0.1483 ;0.2747) |
| O(4)  | (0.677 ;0.663 ;0.065)      | (0.669 ;0.6639 ;0.0665)   | (0.6648 ;0.6847 ;0.7357) |
| O(5)  | (0.798 ;0.007 ;0.2953)     | (0.7979 ;0.0059 ;0.2948)  | (0.8298 ;0.0009 ;0.3133) |
| O(6)  | (0.835 ;0.084 ;0.006)      | (0.8338 ;0.081 ;0.0078)   | (0.8454 ;0.1008 ;0.0155) |

On remarque que les paramètres de maille (a, b, c et  $\beta$ ) sont sur estimés par la GGA et sous estimé par la LDA ce qui est la tendance générale de ces deux approximations [8], avec en moyennes des écarts relatifs égaux à 7.9% et 4.35% respectivement. La figure 5.5 présente la structure de l'iodate de mercure optimisé, dans cette structure on reconnaît l'environnement de l'atome d'iode résultant de l'activité du doublé électronique libre *lone paire* [9], avec les deux genres de liaison I-O de longueurs moyennes de 1.86Å et 2.75Å. La variation de l'énergie totale en fonction du volume est tracée dans la figure 5.6, cette variation a été ajustée à l'équation d'état de Murnaghan [10].

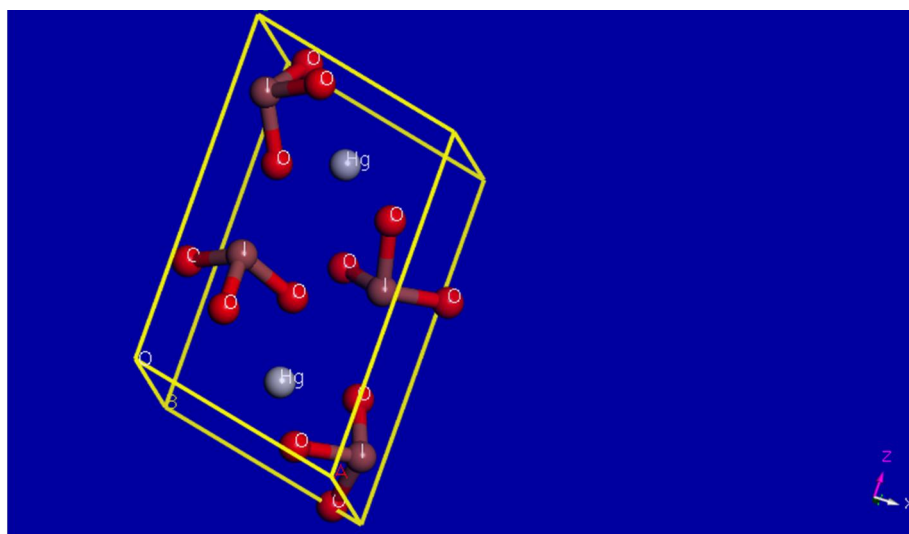


Figure 5.5 : La maille élémentaire optimisée de l'iodate de mercure.

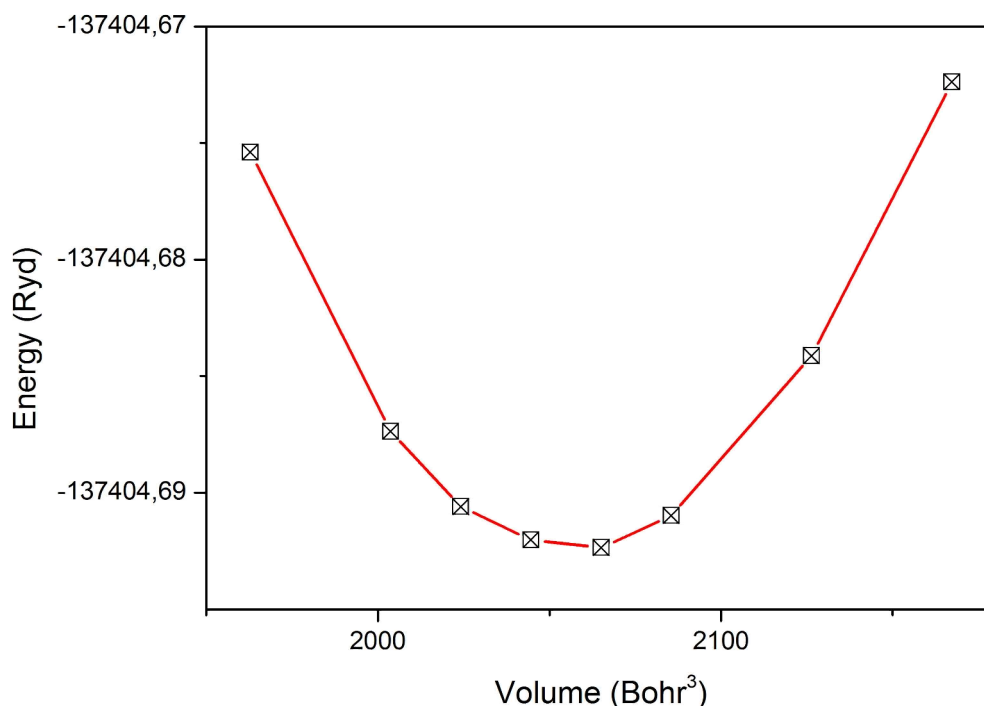


Figure 5.6 : La variation de l'énergie en fonction du volume.

### V-2-3. Structure électronique

Les propriétés électroniques comprenant la densité de charge, densité d'états partiels et total et la structure des bandes ont été calculés comme aux chapitres précédents par le code wien2k. La figure 5.7 présente la projection de la densité électronique sur un plan contenant les trois atomes : O, I et Hg. On distingue facilement le double caractère de la liaison courte (courte) I-O, par contre on remarque une très légère déviation de la densité de charge autour de l'atome de mercure vers l'atome de l'oxygène ce qui donne à la liaison Hg-O un double caractère ionique-covalent, bien que cette liaison est dominée par l'aspect ionique. Cette remarque est soutenue par l'analyse de population de Mulliken calculé par le code CASTEP : elle a une valeur moyenne 0.25 pour la liaison I-O et de 0.08 pour la liaison Hg-O. Cette dernière valeur est légèrement supérieure à celle calculée pour la liaison Li-O dans  $\text{LiIO}_3$  (CHAP III). On pense que cet aspect de la liaison M-O dans l'iodate de mercure rend la contribution de cette liaison plus importante dans le phénomène GSH. La structure de bandes pour le  $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$  a été calculée le long des points de hautes symétries dans la première zone de Brillouin, elle est représentée dans la figure 5.8. Le maximum des bandes de valences (BV) et le minimum des bandes de conduction (BC), se trouvent tous les deux près du point D, ce qui nous donne une largeur de la bande interdite *gap* direct de valeur 2.61eV, mais

connaissant la tendance générale de la GGA à sous-estimer cette valeur [11], la valeur réelle doit être plus importante que 2.61eV.

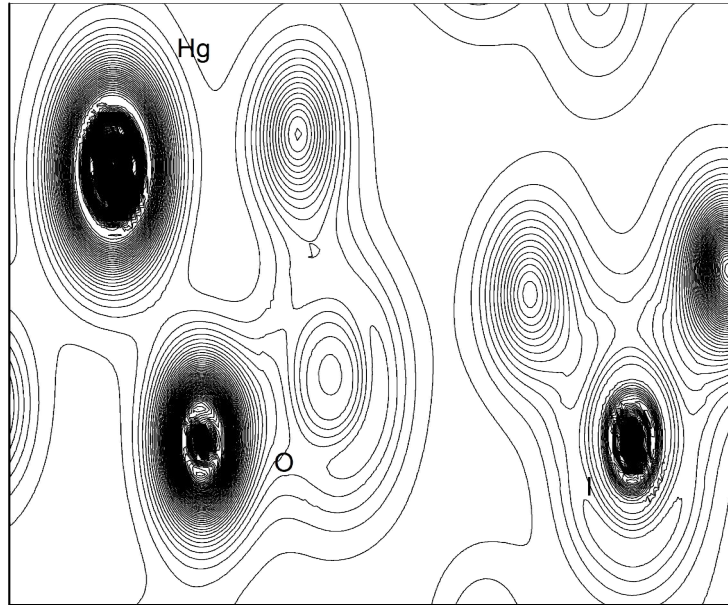


Figure 5.7 : La densité de charge dans un plan contenant les trois atomes.

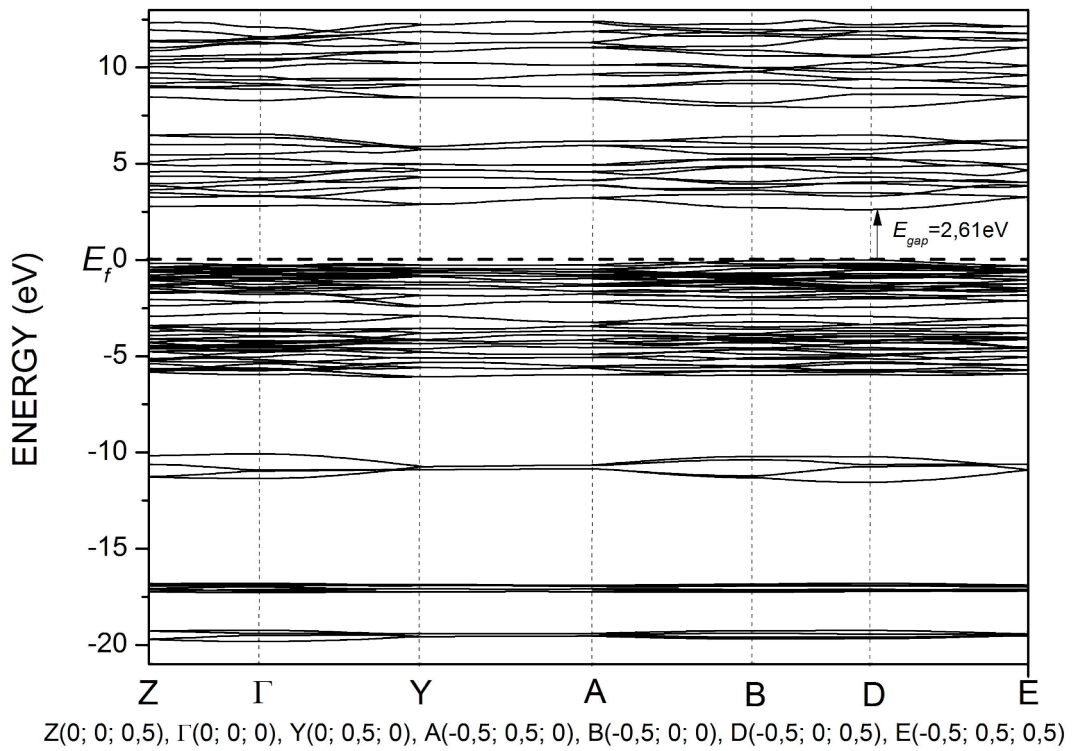


Figure 5.8 : La structure de bande le long des parcours à haute symétrie de  $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$ .

Les densités d'états totale et partielles calculées sont présentées sur la figure 5.9. Comme les autres iodates métalliques  $\text{LiIO}_3$  et  $\text{TlIO}_3$  et autres [12-14], les états de valences sont divisés en deux parties : une partie profonde s'étalant sur le domaine  $[-19.84, -9.98]$  eV, elle est composée de trois sous domaine, le premier  $[-19.84, -19.12]$  eV, il est constitué principalement des états 5s de I et partiellement par les 2s de O. Le second sous domaine qui occupe l'intervalle énergétique  $[-17.3, -16.6]$  eV est composé essentiellement des états 2s de O avec une très légère contribution des états 5p de I et le dernier sous domaine se situe à  $[-11.6, -10]$  eV, il est dû particulièrement aux états 5s de I avec une modeste contribution des états 2s de O. Ces états sont responsables de la liaison forte entre les atomes de l'iode et celles d'oxygène. La seconde partie des états de valence c'est la partie externe qui se situe dans le domaine énergétique  $[-6.1, 0]$  eV. Il est lui-même divisé en deux parties. La première partie occupe l'intervalle  $[-6, -2.5]$  eV, elle est due principalement aux états 5p de I et 5d de Hg avec

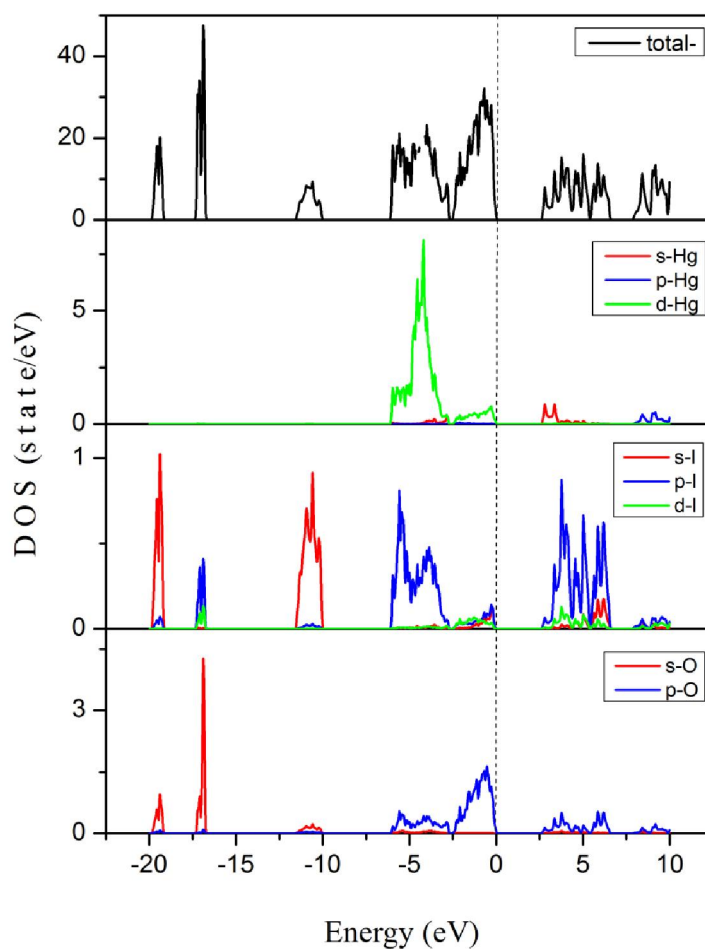


Figure 5.9 : Les densités des états : totale et partielles de  $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$ .



une faible participation des états 2p de O. La dernière partie occupe le domaine [-2.5, 0] eV est constitué des états 2p de O avec une contribution non négligeable des états 5p de I et 5d de Hg. La faible (longue) liaison I-O comme la liaison Hg-O sont dues à cette hybridation.

#### V-2-4. Propriétés élastiques et piézoélectriques

L'iodate de mercure cristallise dans la classe cristalline 2 et possède 13 constantes élastiques indépendantes  $C_{ij}$  et 8 coefficients piézoélectriques indépendants  $d_{ij}$ . Ces coefficients sont répartis dans leurs tenseurs respectifs comme suit [15, 16]:

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & c_{15} & 0 \\ \cdot & c_{22} & c_{23} & 0 & c_{25} & 0 \\ \cdot & \cdot & c_{33} & 0 & c_{35} & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & c_{44} & 0 & c_{46} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & c_{55} & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & c_{66} \end{pmatrix} \quad (5-1)$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{34} & 0 & d_{36} \end{pmatrix} \quad (5-2)$$

Les conditions de stabilité mécanique sont [16, 17]:

$$\left\{ \begin{array}{l} c_{11}, c_{22}, c_{33}, c_{44}, c_{55}, c_{66} > 0 \\ [c_{11} + c_{22} + c_{33} + 2.(c_{12} + c_{13} + c_{23})] > 0 \\ (c_{33}.c_{55} - c_{35}^2) > 0, (c_{44}.c_{66} - c_{46}^2) > 0 \\ (c_{22} + c_{33} - 2.c_{23}) > 0 \\ [c_{22}(c_{33}.c_{55} - c_{35}^2) + 2.c_{23}c_{25}c_{35} - c_{23}^2c_{55} - c_{25}^2c_{33}] > 0 \\ 2[c_{15}.c_{25}(c_{33}.c_{12} - c_{13}.c_{23}) + c_{15}.c_{35}(c_{22}.c_{13} - c_{12}.c_{23}) + c_{25}.c_{35}(c_{11}.c_{23} - c_{12}.c_{13})] - \\ [c_{15}^2(c_{22}.c_{33} - c_{23}^2) + c_{25}^2(c_{11}.c_{33} - c_{13}^2) + c_{35}^2(c_{11}.c_{22} - c_{12}^2) + c_{55}.g] > 0 \end{array} \right. \quad (5-3)$$

Avec :  $g = c_{11}.c_{22}.c_{33} - c_{11}.c_{23}^2 - c_{22}.c_{13}^2 - c_{33}.c_{12}^2 + 2c_{12}.c_{13}.c_{23}$

## Chapitre V: Hg(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Les résultats de calcul des  $C_{ij}$  sont regroupés dans le tableau 5.7.

Tableau 5.7 : Les constants élastiques calculés de Hg(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (GPa).

| $C_{11}$ | $C_{22}$ | $C_{33}$ | $C_{44}$ | $C_{55}$ | $C_{66}$ | $C_{12}$ | $C_{13}$ | $C_{15}$ | $C_{23}$ | $C_{25}$ | $C_{35}$ | $C_{46}$ |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 80.11    | 90.67    | 88.55    | 26.76    | 24.32    | 31.69    | 51.85    | 39.82    | 0.45     | 46.90    | -0.58    | -6.50    | -0.52    |

On remarque que toutes les conditions de stabilité sont satisfaites. Il faut souligner que c'est la première estimation de ces constantes. On faisant une comparaison qualitative entre ces valeurs et ceux obtenus aux chapitres précédents, on remarque une très grande différence dans la valeur du  $C_{33}$  en faveur de celle de l'iodate de mercure. Une autre différence, même qu'elle est légère, dans les valeurs de  $C_{12}$  et  $C_{13}$ , toujours en faveur de ceux de Hg(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Les constantes qui correspondent à la compression  $C_{11}$ ,  $C_{22}$  et le  $C_{33}$  sont presque trois fois plus importantes que ceux correspondant au cisaillement  $C_{44}$ ,  $C_{55}$  et le  $C_{66}$ . Le  $C_{22}$  est le plus important parmi tous les  $C_{ij}$  indiquant ainsi que l'iodate de mercure est plus résistant à la compression le long de l'axe  $b$ . les autres propriétés mécaniques : le module de compressibilité  $B$ , le module de cisaillement  $G$ , le module de Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\sigma$ , sont calculés à partir des équations suivantes [18] :

$$B_V = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2.(C_{12} + C_{13} + C_{23})}{9} \quad (5-4)$$

$$G_V = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3.(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23})}{15} \quad (5-5)$$

$$B_R = \Omega \cdot [a.(C_{11} + C_{22} - 2.C_{12}) + b.(2.C_{12} - 2.C_{11} - C_{23}) + c.(C_{15} - 2.C_{25}) + d.(2.C_{12} + 2.C_{23} - C_{13} - 2.C_{22} + 2.e.(C_{25} - C_{15}) + f)]^{-1} \quad (5-6)$$

$$G_R = 15 \cdot \left\{ 4 \cdot [a.(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + b.(C_{11} - C_{12} - C_{23}) + c.(C_{15} + C_{25}) + d.(C_{22} - C_{12} - C_{23} - C_{13}) + 2.(C_{15} - C_{25}) + f] / \Omega + 3 \cdot \left[ g / \Omega + \frac{C_{44} + C_{66}}{C_{44} \cdot C_{66} - C_{46}^2} \right] \right\}^{-1} \quad (5-7)$$

## Chapitre V: Hg(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Avec :  $a = C_{33} \cdot C_{55} - C_{35}^2$ ,  $b = C_{23} \cdot C_{55} - C_{25} \cdot C_{35}$ ,  $c = C_{13} \cdot C_{35} - C_{15} \cdot C_{33}$ ,

$d = C_{13} \cdot C_{55} - C_{15} \cdot C_{35}$ ,  $e = C_{13} \cdot C_{25} - C_{15} \cdot C_{23}$ ,

$f = C_{11} \cdot (C_{22} \cdot C_{55} - C_{25}^2) - C_{12} \cdot (C_{12} \cdot C_{55} - C_{15} \cdot C_{25})$   
 $+ C_{15} \cdot (C_{12} \cdot C_{25} - C_{15} \cdot C_{22}) + C_{25} \cdot (C_{23} \cdot C_{35} - C_{25} \cdot C_{33})$

$\Omega = 2 \cdot [C_{15} \cdot C_{25} \cdot (C_{33} \cdot C_{12} - C_{13} \cdot C_{23}) + C_{15} \cdot C_{35} \cdot (C_{22} \cdot C_{13} - C_{12} \cdot C_{23})$   
 $+ C_{25} \cdot C_{35} \cdot (C_{11} \cdot C_{23} - C_{12} \cdot C_{13})] - [C_{15}^2 (C_{22} \cdot C_{33} - C_{23}^2)$   
 $+ C_{25}^2 \cdot (C_{11} \cdot C_{33} - C_{13}^2) + C_{35}^2 \cdot (C_{11} \cdot C_{22} - C_{12}^2)] + g \cdot C_{55}$

Le tableau 5.8 regroupe les résultats de ces propriétés :

Tableau 5.8. Le module de compressibilité  $B$ , le module de cisaillement  $G$ , le module de Young  $E$  (GPa), le coefficient de Poisson  $\sigma$  et le rapport  $B/G$ .

|     | $B$   | $G$   | $E$   | $\sigma$ | $B/G$ |
|-----|-------|-------|-------|----------|-------|
| X=V | 59.61 | 24.60 |       |          |       |
| X=R | 58.79 | 23.96 | 64.01 | 0.32     | 2.44  |
| X=H | 59.20 | 24.28 |       |          |       |

On remarque que les modules calculés pour l'iodate de mercure: compressibilité, cisaillement, Young et le coefficient de Poisson, sont plus important que ceux des autres iodates (lithium et thallium) vus aux chapitres précédents. Le rapport  $B/G$  est de 2.44 indiquant que ce matériau est plus ductile que les autres iodates.

Les coefficients piézoélectriques calculés sont regroupés dans le tableau 5.9 :

Tableau 5.9 : les coefficients piézoélectriques de Hg(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (pC/N)

| $d_{14}$ | $d_{16}$ | $d_{21}$ | $d_{22}$ | $d_{23}$ | $d_{25}$ | $d_{34}$ | $d_{36}$ |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 12.80    | 7.34     | 2.33     | 11.30    | 0.17     | -0.35    | 9.97     | -6.94    |

En comparant ces coefficients avec ceux obtenus pour les iodates de lithium ou de thallium on remarque que ceux de l'iodate de mercure sont moins importants. Vu la basse symétrie de ce matériau il nous donne plusieurs possibilités pour le phénomène piézoélectrique.

### V-2-5. Propriétés d'optiques linéaires

Pour le calcul des propriétés optiques, on a utilisé une grille de points  $k$  plus intense de dans le réseau réciproque, pour avoir des résultats convergent, dans ce cas le nombre des points  $k$  utilisé est de 288 points. On n'a pas pu appliquer la correction du ciseau [19], car on ne dispose pas de la valeur réelle du *gap*. Les courbes de dispersions des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon incident sont présentées sur la figure 5.10 d'autre part, les courbes de dispersion des autres propriétés optiques : le coefficient d'absorption  $I$ , la réflectivité  $R$ , la fonction de perte d'énergie  $L$  et l'indice de réfraction le long des trois axes cristallographiques  $a$ ,  $b$  et  $c$  toujours en fonction de l'énergie du photon incident sont présentés sur la figure 5.11. On distingue neuf pics sur la partie imaginaire de la fonction diélectrique selon la direction  $a$  notés A (3.60 eV), B (4.3 eV), C (4.95 eV), D (7.26 eV), E (8 eV), F (9.70 eV), G (11 eV), H (12.1 eV) et I (16.7 eV), les trois premiers pics A, B et C peuvent être attribués essentiellement aux transitions de 2p de O (BV) à 5p de I (BC), les trois autres pics D, E et F sont due aux transitions électroniques de 5d de Hg (BV) vers 5p de I (BC), avec une contribution des transitions de 5p de I (BV) à 6s de Hg (BC). Les trois derniers pics G, H et I correspondent aux transitions électroniques entre les états 5s de I (BV) et 2p de O et 6s de Hg (BC), avec une participation des transitions de 2s de O (BV) à 5p de I (BC). On peut tirer les indices de réfraction à l'état statique, selon les trois directions cristallographiques, de la dispersion de la partie réelle de la fonction diélectrique. Ces résultats et ceux obtenus avec le DFPT sont regroupés dans le tableau 5.10. Les valeurs obtenues par les deux méthodes sont convergentes. On peut tirer du graphe de la fonction de la perte d'énergie  $L$  la fréquence du plasma  $\omega_p$ , qui est de 22.5 eV, à cette valeur de l'énergie du photon incident on remarque une réduction brutale de la réflectivité. D'après le spectre du coefficient d'absorption  $I(\omega)$ , le *gap* optique est de 2.2 eV, qui est légèrement supérieur au *gap* électronique. La valeur maximale de la différence entre deux valeurs de l'indice de réfraction parmi les trois composants de l'indice de réfraction est de 0.353 et elle est localisée à 3.77 eV.

Tableau 5.10 : Les indices de réfraction calculés par les deux méthodes.

|         | $n_x$ | $n_y$ | $n_z$ |
|---------|-------|-------|-------|
| FP-LAPW | 2.26  | 2.34  | 2.26  |
| PW-PP   | 2.25  | 2.36  | 2.27  |

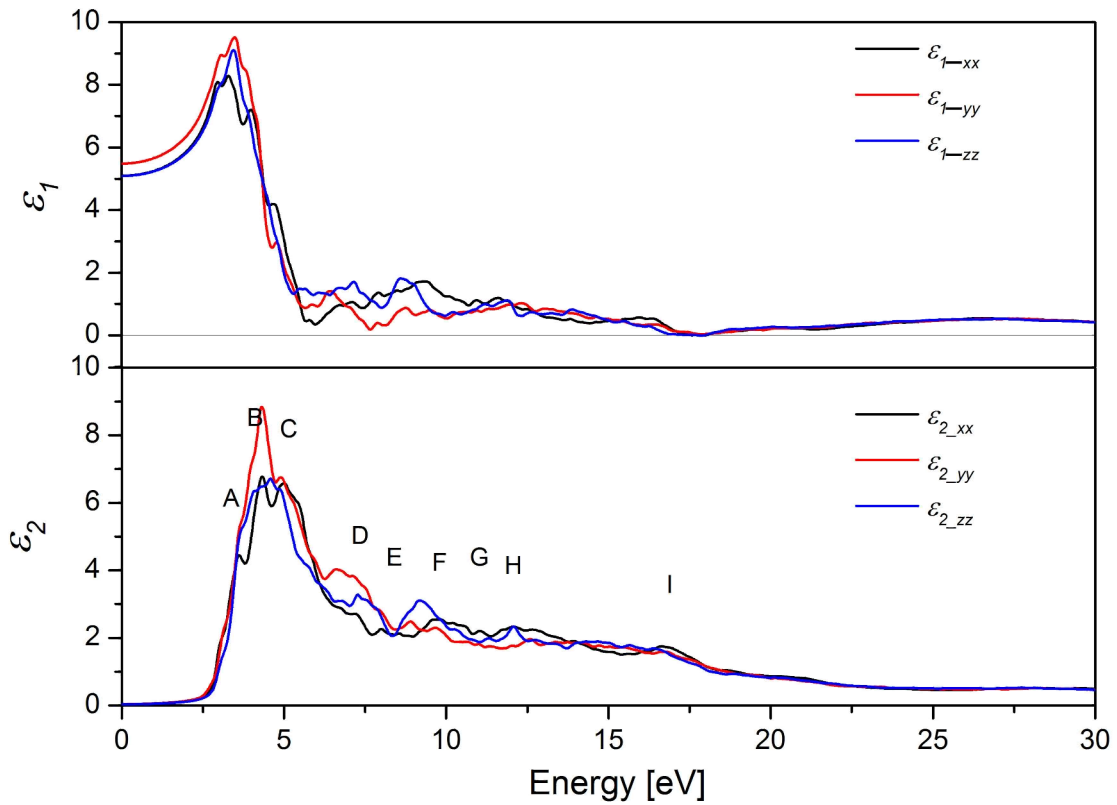


Figure 5.10 : Les deux parties de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon incident (eV).

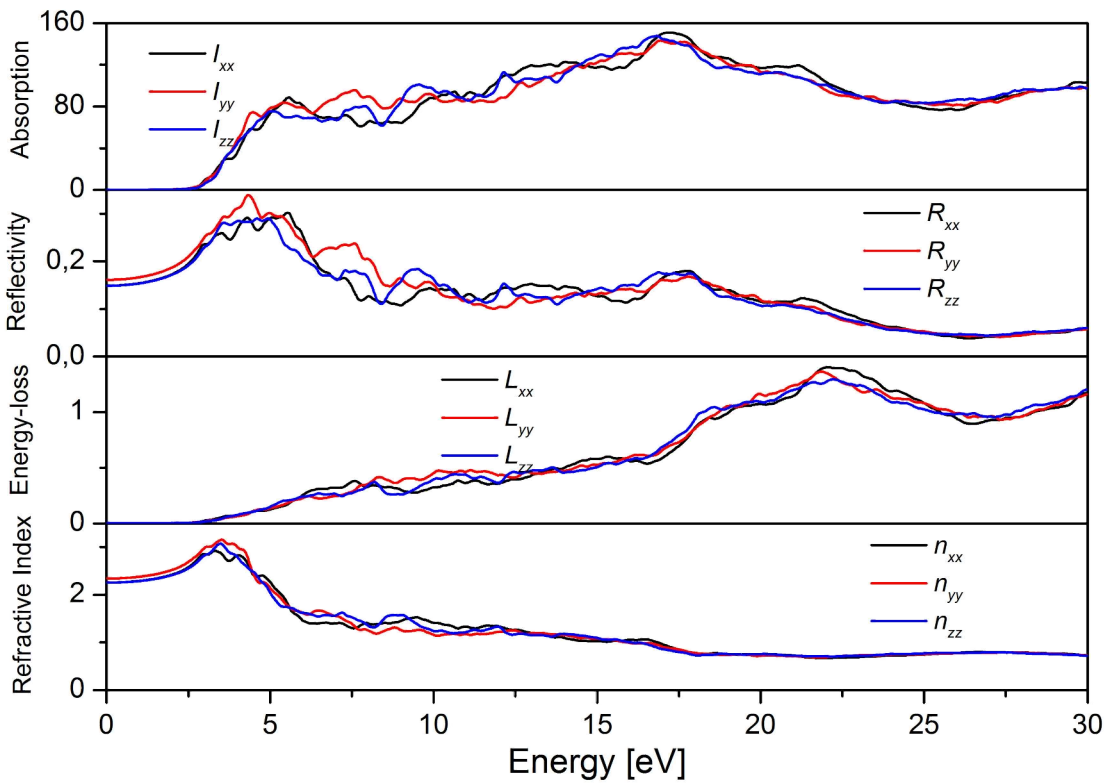


Figure 5. 11. Les propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon incident (eV) le long des trois directions cristallographique: absorption  $I$  ( $10^4/\text{Cm}$ ), l'indice de réfraction  $n$ , la perte d'énergie  $L$  et la réflectivité  $R$ .

### V-2-6. Propriétés non linéaires

Comme l'iodate de mercure cristallise dans la classe 2 (2//y), il possède huit coefficients électro-optiques  $r_{ij}$  indépendants. Ils se présentent sous forme tensorielle suivante [20]:

$$\begin{pmatrix} 0 & r_{12} & 0 \\ 0 & r_{22} & 0 \\ 0 & r_{32} & 0 \\ r_{41} & 0 & r_{43} \\ 0 & r_{52} & 0 \\ r_{61} & 0 & r_{63} \end{pmatrix} \quad (5-8)$$

Les résultats de calcul des  $r_{ij}$  obtenus sont regroupés dans le tableau 5-11. On remarque que ces valeurs sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour les iodates de lithium et de thallium, mais ils sont à ceux mesurés pour le SPS [21].

Tableau 5.11 : Les coefficients électro-optiques  $r_{ij}$  (pm/V) calculés.

| $r_{12}$ | $r_{22}$ | $r_{32}$ | $r_{41}$ | $r_{43}$ | $r_{52}$ | $r_{61}$ | $r_{63}$ |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 4.10     | 6.17     | 0.73     | 0.31     | 2.39     | 2.81     | 4.98     | 1.01     |

Le Hg(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> possède quatre coefficients d'optique non linéaire  $d_{ij}$  (CHAP II), les résultats acquis sont regroupés dans le tableau 5.12.

Tableau 5.12 : Les coefficients optiques du second ordre calculé  $d_{ij}$  (pm/V).

| $d_{14}$ | $d_{16}$ | $d_{22}$ | $d_{23}$ |
|----------|----------|----------|----------|
| -2.56    | -6.04    | -7.58    | -6.44    |

On remarque que ces coefficients sont légèrement supérieurs à ceux de l'iodate de lithium en même temps ils sont inférieure à ceux de l'iodate de thallium.

Les coefficients effectifs pour les directions d'accord de phases pour la classe 2 sont donnés comme suit [22-24]:

## Chapitre V: Hg(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Tableau 5.13 : les expressions des coefficients du second ordre effectifs pour le GP 2.

| PLAN | $d_{ooe}$                   | $d_{eeo}$   |
|------|-----------------------------|---|
| XY   | $d_{23} \cdot \cos \varphi$ | $d_{14} \cdot \sin 2\varphi$  |
| YZ   | $\pm d_{16} \cos \theta$    | $d_{14} \cdot \sin 2\theta$   |
| XZ   | 0                           | $d_{16} \cdot \cos^2 \theta + d_{23} \cdot \sin^2 \theta - d_{14} \cdot \sin 2\theta$ |

On remarque que le meilleur choix se représente sur le plan XZ (perpendiculaire à l'axe principal (axe optique) b), pour ce choix le  $d_{ooe}$  est nul, et le  $d_{eeo}$  prend sa valeur maximale.

### V-3. Conclusion

Le calcul de la structure électronique révèle que l'iodate de mercure possède un gap direct de 2.61 eV. Les résultats obtenus pour l'iodate de mercure montrent que notre composé possède de bonnes propriétés mécaniques puisque les  $C_{ij}$  relatifs à la compression sont de l'ordre de 100 GPa et ceux relatifs à la torsion et au cisaillement sont de l'ordre de 30 GPa, les conditions de stabilité mécanique sont satisfaites. Les coefficients d'optique non linéaire  $d_{ij}$ , sont de l'ordre de 6.5 pm/V, leur répartition dans le tenseur offre plusieurs possibilités pour l'accord de phase. Les valeurs des  $d_{ij}$  de Hg(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ont le même ordre de grandeur que les matériaux de références pour l'optique non linéaire (KTP et l'iodate de lithium) et meilleurs que ceux du KDP, BBO et LBO (tableau 1.1). Ces propriétés optiques et élastiques révèlent que l'iodate de mercure est un bon candidat pour l'ONL quadratique.

### REFERENCES

1. R. Million. *Ann. Chim. Phys.* 18. (1846) 367.
2. R. Castagnou. M. Devalse. *Bull. soc. Trav. Pharm. Bordeaux.* 84. (1946) 67.
3. B. Bentría. D. Benbatal. M. Bagieu-Beucher. A. Mosset. J. Zaccaro. *Solid State Sciences.* 5. (2003) 359.
4. K. Aurivillius. C. Stalhandske. *Z. Kristallogr.* 153. (1980) 121.
5. D. Phanon. B. Bentría. D. Benbatal. A. Mosset. I. Gautier-Luneau. *Solid State Science.* 8. (2006) 1466.
6. N. Troullier, J. L. Martins. *Phys. Rev. B* 43, (1991) 1993.
7. H. B. Schlegel. *J. Comp. Chem.* 3. (1982) 214.
8. T. Asada, K. Terakura. *Phys. Rev B* 47. (1993) 15992.
9. E. Coquet, J. M. Crettez, J. Pannetier, J. Bouilot, J. C. Damien, *Acta Crystallog. Sect. B* 39 : (1983) 408.
10. F.D. Murnaghan. *PHYSICS.* 30. (1944) 244.
11. R.W. Godby, M. Schluter, L. Sham, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 36 (1987) 6497 .
12. J. Yeon, S-H. Kim, P.S. Halasyamani, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 3269.
13. B-P. Yang, C-L Hu, X. Xu, C-F. Sun, J-H. Zhang, J-G. Mao, *Chem. Mater.* 22 (2010) 1545.
14. Z. Cao, Y. Yue, J. Yao, Z. Lin, R. He, Z. Hu, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 12818.
15. R. F. Tinder. "Tensor Properties of Solids" synthesis lectures on engineering 4 Morgan & Claypool Publishers (2008).
16. F. Mouhat, F-X. Couder. *Phys Rev B* 90. (2014) 224104.
17. Z-J. Wu, E-J. Zhao, H-P. Xiang, X-F. Hao, X-J. Liu. *J. Meng. Phys. Rev. B* 76, (2007) 054115.
18. J. P. Watt. *J. Appl. Phys.* 51, (1980) 1520.
19. Z. H. Levine. D. C. Allan, *Phys. Rev. Lett.* 63, (1989) 1719.
20. "INTERNATIONAL TABLES FOR CRYSTALLOGRAPHIE volume D PHYSICAL PROPERTIES OF CRYSTALS" edited by A. Authier. published by: KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS (2003).
21. D. Heartle, G. Caimi, A. Haldi, G. Montemezanni, P. Gunter, A. A. Grabar, I. M. Stoika, Y. M. Vysochanskii. *Optics Communications.* 215. (2003) 333.
22. V.G. Dmitriev, G.G. Gurzadyan, D.N. Nikogosyan, "*Handbook of Nonlinear Optical Crystals*", Springer Series in Optical Sciences, Vol. 64 Springer Verlag (1998).
23. P. Tzankov, V. Petrov. *Applied Optics* 44, (2005) 6971.
24. B. V. Bokut. *J. Appl. Spectrosc.* 7, (1967) 425.



# CHAPITRE VI :

## LE $\text{NaAl}_3\text{O}_8$

### VI-1. Introduction

La découverte du matériau NaI<sub>3</sub>O<sub>8</sub> a été accidentelle lors de la préparation des iodates bimétalliques, il s'agit du NaIn(IO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> en 2006 [1, 2], ainsi l'anion I<sub>3</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup> a été caractérisé structuralement pour la première fois, même qu'il a été mentionné auparavant dès 1941 pour les composés KI<sub>3</sub>O<sub>8</sub> et RbI<sub>3</sub>O<sub>8</sub> [3], mais sans aucune caractérisation. Un autre composé contenant l'anion I<sub>3</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup> c'est le HI<sub>3</sub>O<sub>8</sub> [4-6], mais il était identifié comme un complexe [HIO<sub>3</sub>][I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>], et qui résulte de la condensation de l'acide et l'anhydride iodique. Récemment d'autres composés contenant l'anion I<sub>3</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup> : AgI<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, CsI<sub>4</sub>O<sub>11</sub> [7, 8] ont été synthétisés. Le NaI<sub>3</sub>O<sub>8</sub> cristallise dans le système quadratique, groupe d'espace  $\overline{p4}$  N° 81, avec une multiplicité de Z=2. Dans cette structure un atome de sodium est coordonné à huit atomes d'oxygène de quatre anions I<sub>3</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup> formant ainsi un prisme trigonal bicapé déformé avec des distances Na-O comprises entre 2.42 et 2.70 Å, l'autre atome de Na adopte une géométrie tétraédrique déformée où les distances Na-O sont tout égales à 2.32 Å. L'atome de l'iode central possède une géométrie bipyramide trigonale, par contre l'autre atome est en géométrie tétraédrique, dans cet environnement, il y a trois genres de liaisons :

- ✓ Des liaisons I-O très courtes comprises entre 1.78 et 1.80 Å
- ✓ Des liaisons I-O relativement longues égales à 1.92 et 2.04 Å
- ✓ Des liaisons I...O très longues (intermoléculaires) comprises entre 2.47 et 2.9 Å

En résumé l'anion I<sub>3</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup> peut être considéré comme une condensation de trois anions IO<sub>3</sub><sup>-</sup>. La structure de NaI<sub>3</sub>O<sub>8</sub> est composée par des feuillets qui s'étalent le long de la direction cristallographique *c* [0 0 1], ces feuillets sont liés entre elles par des liaisons intermoléculaires I...O de longueurs 2.48 et 2.64 Å, conduisant à un réseau tridimensionnel ce qui assure une bonne stabilité thermique jusqu'à 350 °C. En plus sa fenêtre de transparence est étendue de 2.5 μm jusqu'à 12.5 μm dans le début de l'infrarouge lointain, et contrairement aux iodates de lithium il est complètement non hygroscopique. Il possède un seuil d'endommagement optique relativement élevé de 4.2 GW/cm<sup>2</sup> comparable à ceux des matériaux commercialisés et les tests sur poudre de la seconde harmonique, même qu'elle n'est qu'une étude qualitative, indique que la réponse de ce matériau a une bonne efficacité en doublement de fréquences [1]. La structure du NaI<sub>3</sub>O<sub>8</sub> est représentée sur la figure 6.1. On présentera dans ce chapitre les résultats des calculs menés par les deux méthodes FP-LAPW et PW-PP comme ça c'était fait pour les matériaux précédents.

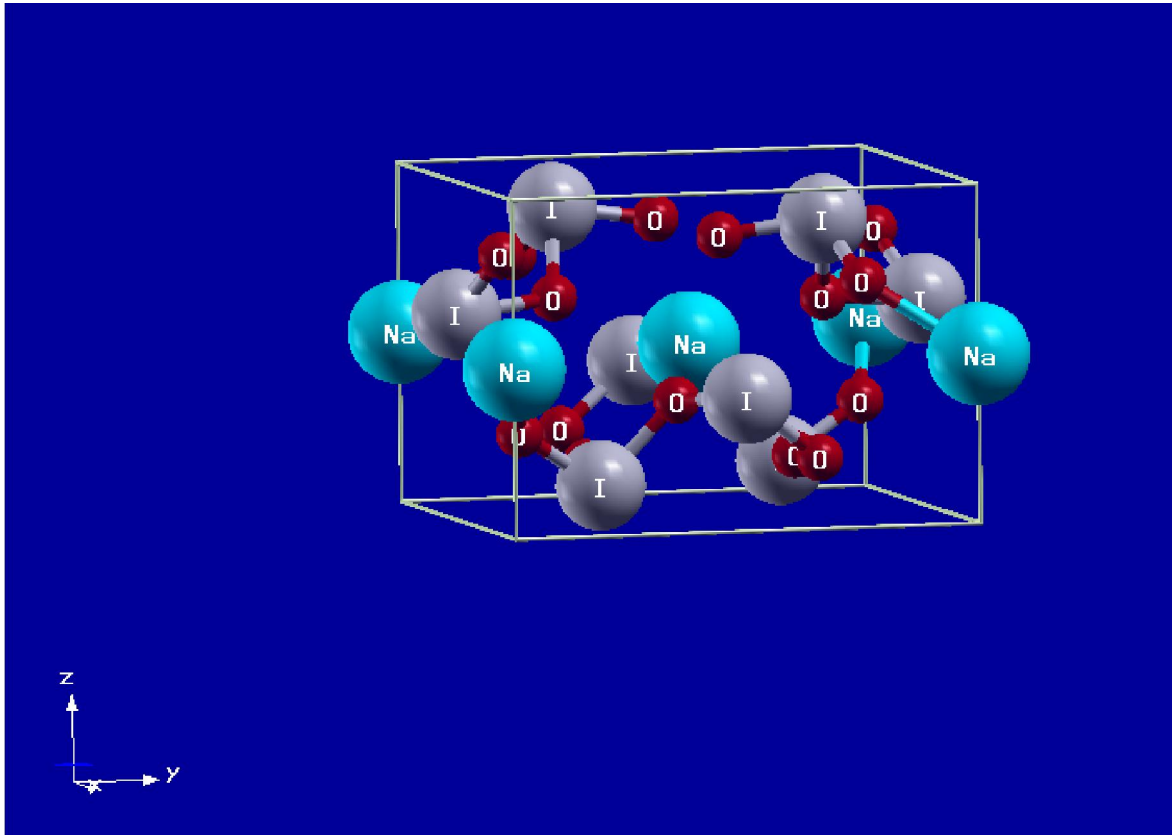


Figure 6.1 : La structure de  $\text{NaI}_3\text{O}_8$ .

### VI-2. Résultats et discussions

#### VI-2-1. Etude de convergence

Les paramètres de calculs ont été l'objet d'une étude de convergence pour les deux méthodes. Les électrons de valences adoptés pour la méthode FP-LAPW étaient : 2s 2p, 2p 3s et 4d 5s 5p, pour les atomes O, Na et I dans l'ordre, avec les rayons des sphères MT suivants : 1.4, 1.9 et 2 Bohr respectivement. Les graphes 6.2 et 6.3 représentent l'étude de convergence de l'énergie totale en fonction du paramètre  $R.Kmax$  et le nombre des points  $k$  respectivement. Ces mêmes résultats sont regroupés dans les tableaux 6.1 et 6.2, pour une meilleure analyse. On voit bien qu'avec les paramètres : 7 pour le  $R.Kmax$  et 150 points  $k$ , la variation relative de l'énergie est de l'ordre de  $10^{-12}$ , ce qui justifier notre choix.

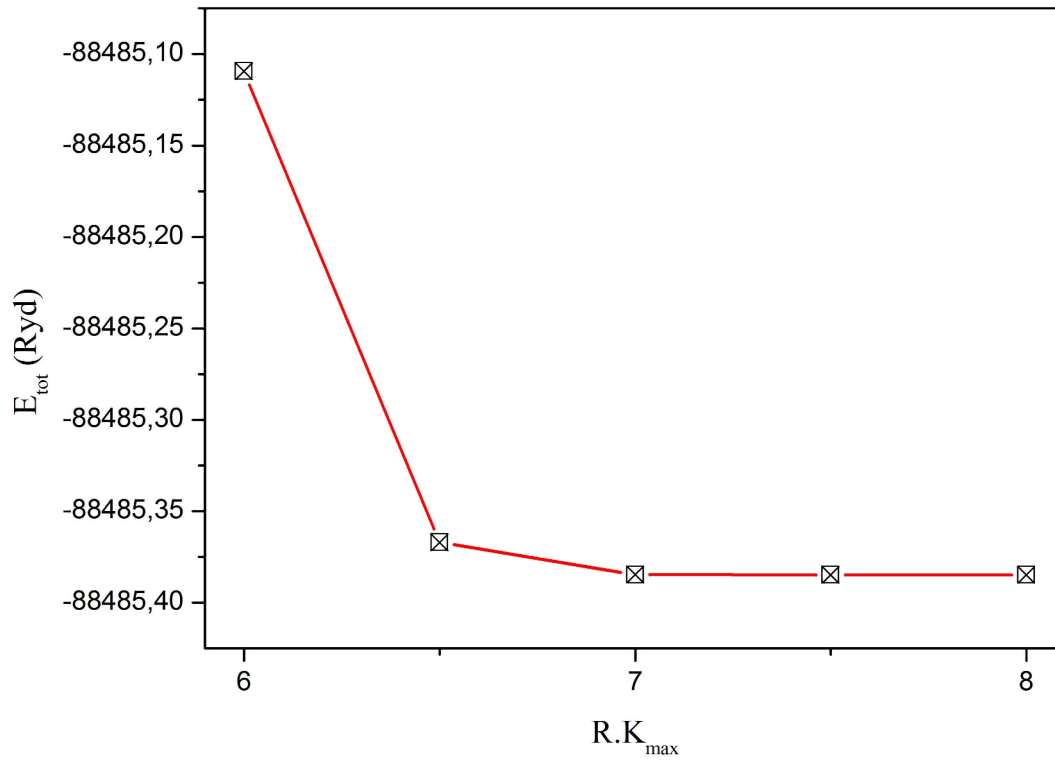


Figure 6.2 : La convergence de l'énergie en fonction du  $R.K_{max}$  (nkpt=150).

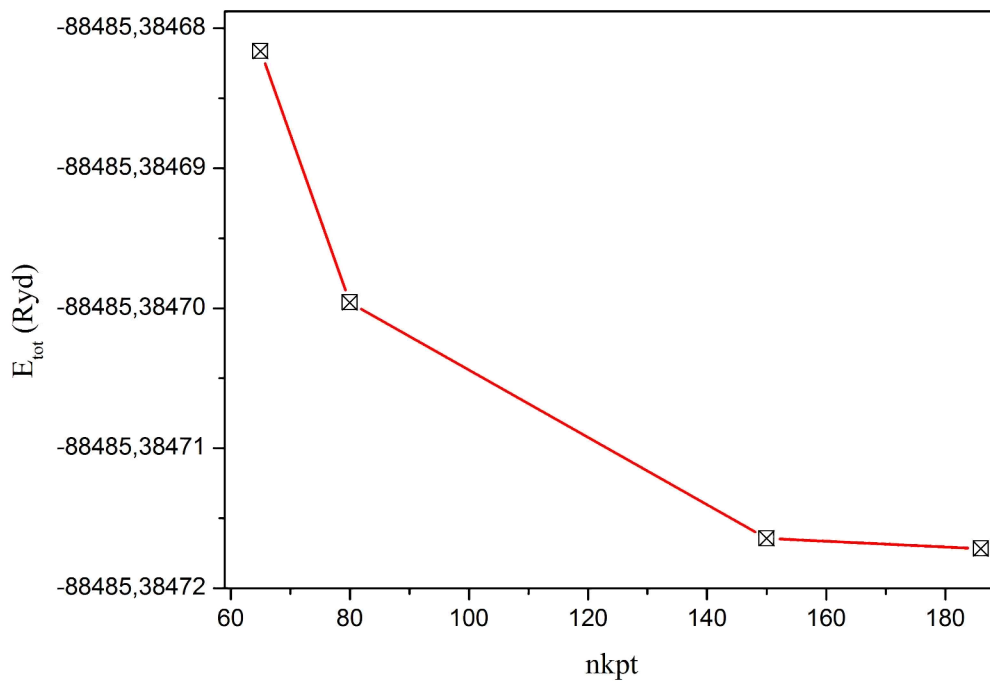


Figure 6.3 : L'étude de la convergence de l'énergie en fonction du nombre des points  $k$  ( $R.K_{max}=7$ ).

## Chapitre VI: NaI<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

Tableau 6.1 : L'étude de la convergence de l'énergie en fonction du  $R.Kmax$  (nkpt=150).

| $R.Kmax$ | $E_{tot}$ (Ryd) | $\Delta E_{tot}/E_{tot}$ |
|----------|-----------------|--------------------------|
| 6        | -88485,10931517 | 3,11258E-06              |
| 6.5      | -88485,36710187 | 1,99259E-07              |
| 7        | -88485,38471647 | 1,90855E-10              |
| 7.5      | -88485,38473064 | 3,07589E-11              |
| 8        | -88485,38473336 | -                        |

Tableau 6.2 : La convergence de l'énergie en fonction du nombre des points  $k$  ( $R.Kmax=7$ )

| nkpt | $E_{tot}$ (Ryd)  | $\Delta E_{tot}/E_{tot}$ |
|------|------------------|--------------------------|
| 36   | -88484,832968697 | 6,23548E-06              |
| 65   | -88485,384681684 | 4,01259E-10              |
| 80   | -88485,384699619 | 1,98567E-10              |
| 150  | -88485,384716470 | 8,13249E-12              |
| 186  | -88485,384717190 | -                        |

Pour la méthode PW-PP, les pseudopotentiels utilisés sont de types Troullier-Martin [9], avec les états de valences suivants : 2s 2p, 3s et 5s 5p, pour les atomes O, Na et I respectivement. Les graphes 6.4 et 6.5 exposent les résultats de l'étude de la convergence de l'énergie par rapport aux deux paramètres :  $E_{cut}$  et le nombre des points  $k$ .

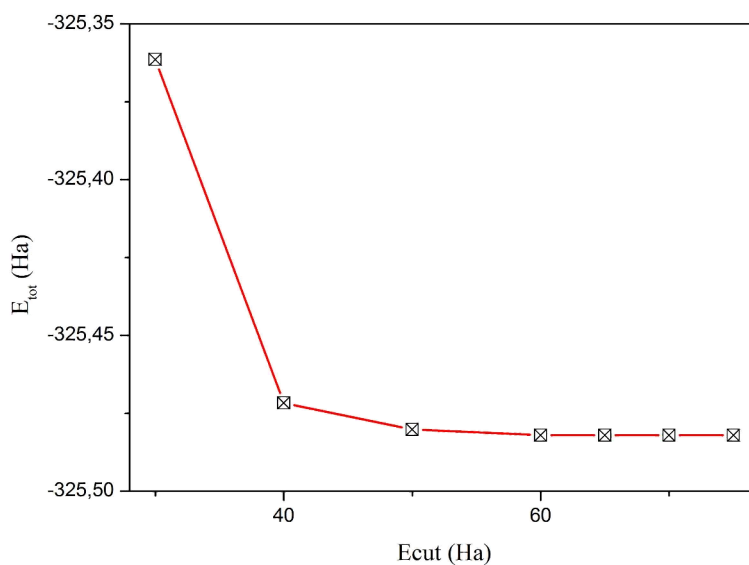


Figure 6.4 : La convergence de l'énergie en fonction de l'énergie de coupure (nkpt=72).

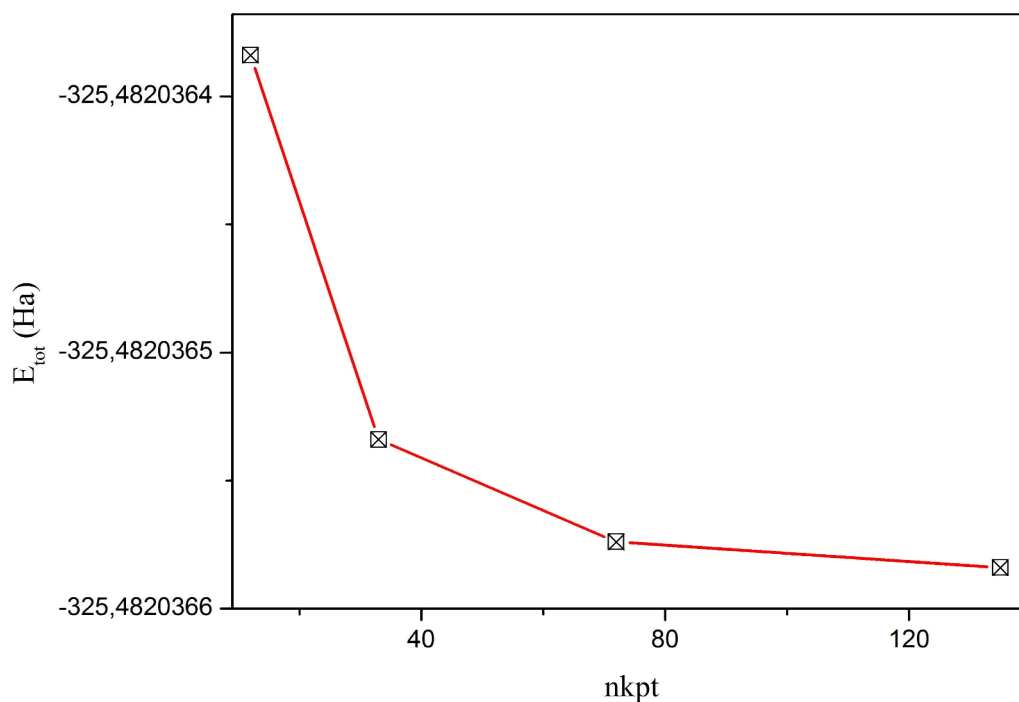


Figure 6.5 : La convergence de l'énergie en fonction de nombre des points  $k$  ( $E_{\text{cut}}=60$  Ha).

Les tableaux 6.3 et 6.4 regroupent ces résultats avec la variation relative de l'énergie.

Tableau 6.3 : La variation de l'énergie (Ha) en fonction de l'énergie de coupure (Ha) ( $nkpt=72$ ).

| $E_{\text{cut}}$ (Ha) | $E_{\text{tot}}$ (Ha) | $\Delta E_{\text{tot}}/E_{\text{tot}}$ |
|-----------------------|-----------------------|--|
| 30                    | -325,36140537         | 0,00037063                             |
| 40                    | -325,47167836         | 3,1828E-05                             |
| 50                    | -325,48017878         | 5,7121E-06                             |
| 60                    | -325,48203657         | 4,2706E-09                             |
| 65                    | -325,48203732         | 1,9663E-09                             |
| 70                    | -325,48203781         | 4,6085E-10                             |
| 75                    | -325,48203796         | -                                      |

En analysant ces résultats, on voit bien que le choix de :  $E_{\text{cut}}=60$  Ha et une grille de  $8 \times 8 \times 8$  et un choix judicieux, car la variation relative de l'énergie est de l'ordre de  $10^{-11}$ .

## Chapitre VI: NaI<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

Tableau 6.4 : la convergence de l'énergie en fonction de nombre des points  $k$  ( $E_{\text{cut}}=60$  Ha).

| grille   | nkpt | $E_{\text{tot}}$ (Ha) | $\Delta E_{\text{tot}}/E_{\text{tot}}$ |
|----------|------|-----------------------|--|
| 4x4x4    | 12   | -325,48203639         | 6,14473E-10                            |
| 6x6x6    | 33   | -325,48203654         | 1,53618E-10                            |
| 8x8x8    | 72   | -325,48203658         | 3,07237E-11                            |
| 10x10x10 | 135  | -325,48203659         | -                                      |

### VI-2-2. Propriétés structurales

Une optimisation générale a été menée: les paramètres de maille  $a$ , et  $c$ , en plus les positions atomiques (6 atomes). On a utilisé le programme BFGS [10] pour optimiser la structure avec le code abinit, par contre pour le code wien2k, on a lancé des cycles d'optimisations : volume,  $c/a$  pour trouver les paramètres optimaux suivit d'une optimisation des paramètres internes, pour trouver les paramètres optimaux. Les paramètres de maille et les positions atomiques optimales et expérimentales sont regroupés dans les tableaux 6.5 et 6.6.

Tableau 6.5 : Les paramètres de maille : expérimentales et théoriques

| structure            | $a$ (Å) | $c$ (Å) |
|----------------------|---------|---------|
| exp <sup>a</sup>     | 8.082   | 5.741   |
| Théorie <sup>b</sup> | 8.26    | 5.78    |
| Théorie <sup>c</sup> | 7.77    | 5.54    |

<sup>a</sup> : référence [3].  
<sup>b</sup> : FP-LAPW.  
<sup>c</sup> : PW-PP.

Tableau 6.6 : Les positions atomiques : expérimentales et calculées.

| atome | Expérimental [3]         | Théorie (FP-LAPW)        | Théorie (PW-PP)          |
|-------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| I(1)  | (0.2505 ;0.2682 ;0.8856) | (0.2491 ;0.2705 ;0.8824) | (0.2482 ;0.2629 ;0.9034) |
| I(2)  | (0.5 ;0 ;0.6013)         | (0.5 ;0 ;0.6074)         | (0.5 ;0 ;0.574)          |
| O(1)  | (0.4044 ;0.2332 ;0.6359) | (0.4058 ;0.2335 ;0.6345) | (0.4024 ;0.2375 ;0.6267) |
| O(2)  | (0.0668 ;0.2305 ;0.7215) | (0.0677 ;0.2307 ;0.7197) | (0.0549 ;0.2339 ;0.727)  |
| O(3)  | (0.2704 ;0.4854 ;0.8427) | (0.2713 ;0.4876 ;0.8417) | (0.27 ;0.4904 ;0.854)    |
| O(4)  | (0.6685 ;0.0567 ;0.7919) | (0.6692 ;0.0568 ;0.7962) | (0.6737 ;0.0567 ;0.7863) |

Les résultats obtenus par les deux méthodes : FP-LAPW avec l'approximation de la GGA-PBE et PW-PP avec l'approximation de LDA-PW, pour les paramètres de maille ( $a$  et  $c$ ), confirme les tendances générales de ces deux approximations [11], car le paramètre  $a$  ( $c$ ) est surestimé par la GGA avec une erreur de 2.2% (0.6%) et il est sous-estimé par la LDA avec une erreur de 3.8% (4.2%), alors le volume est surestimé (sous estimé) avec une déviation de 5.16% (11.45%). Comme pour les autres matériaux, on reconnaît bien l'environnement de l'atome de l'iode qui est dû à l'activité du doublet électronique libre (*lone paire*) [12]. La variation de l'énergie totale en fonction du volume est tracée dans la figure 6.6, cette variation a été ajusté à l'équation d'état de Murnaghan [13].

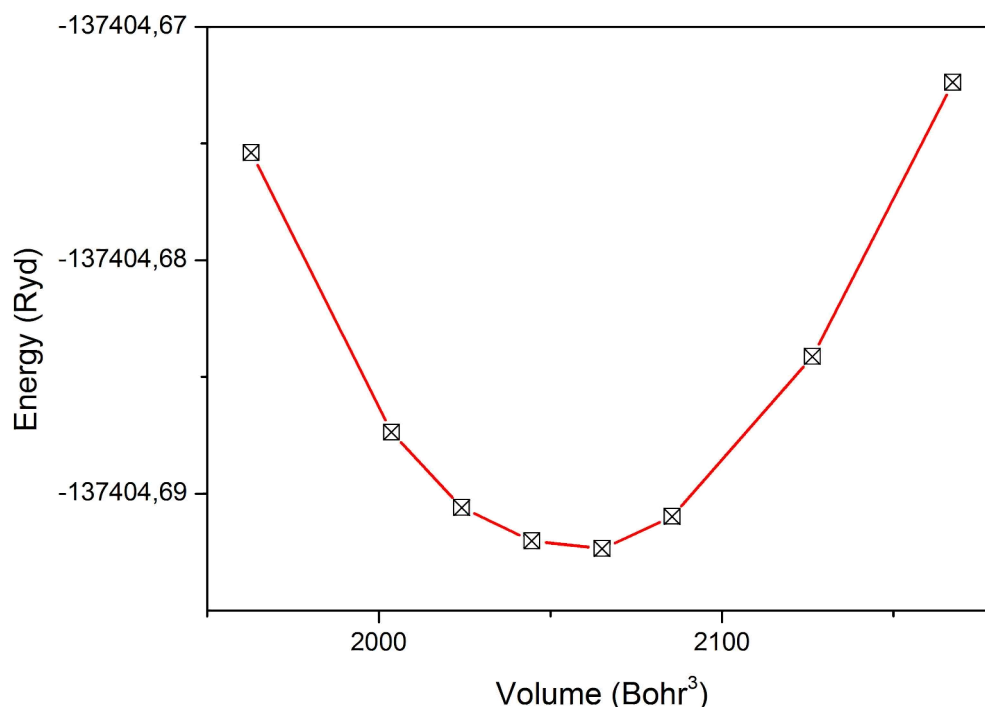


Figure 6.6 : La variation de l'énergie en fonction du volume.

### VI-2-3. Structure électronique

On a mené le calcul des propriétés électroniques : la densité de charge, densité d'états partiels et total et la structure des bandes, comme aux chapitres précédents, en utilisant le code wien2k. La figure 6.7 présente la projection de la densité électronique sur un plan contenant les trois atomes : O, I et Na. On distingue comme dans les précédents chapitres le double caractère de la courte liaison I-O, par contre on remarque une légère déviation de la densité de



charge autour de l'atome de sodium vers l'atome de l'oxygène, avec une certaine symétrie, pour une meilleure analyse de la nature de cette liaison, on fait appel à l'analyse de population de Mulliken calculé à l'aide du code castep, cette valeur pour la liaison I-O est de 0.56 (valeur moyenne) et de 0.04 pour la liaison Na-O, indiquant ainsi le caractère ionique de cette liaison. On a calculé la structure des bandes de  $\text{NaI}_3\text{O}_8$  le long des points à hautes symétries dans la première zone de Brillouin, elle est représentée dans la figure 6.8. Le maximum des bandes de valences (BV) se situe au point R et le minimum des bandes de conduction (BC) se trouve sur le point M, ce qui nous donne un *gap* indirect de 3.39 eV, et le *gap* direct est de 3.58 eV. Le tableau 6.7 regroupe les valeurs calculées du gap et la valeur mesurée [8]. Si on compare nos résultats avec celle calculée dans la référence [8], on remarque que nos résultats sont plus proches de la valeur expérimentale, avec une sous estimation du gap de 13.7% (8.9%), ce qui est résultat attendu vu la sous-estimation de la GGA-PBE (LDA) de la valeur du gap [14].

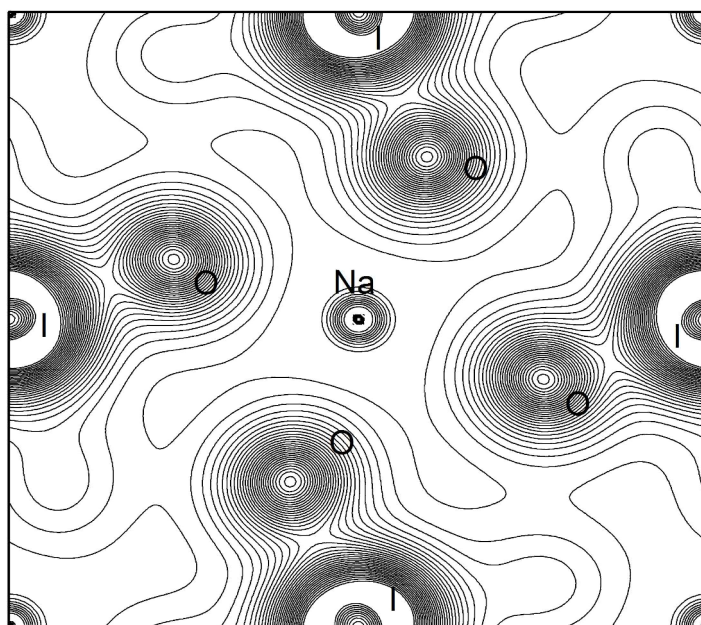


Figure 6.7 : La densité de charge dans un plan contenant les trois atomes Na, O et I.

La figure 6.9 dévoile les graphes de DOS total et PDOS des atomes qui constituent le matériau, comme pour les autres iodates les bandes de valences sont divisées en deux parties : une partie profonde s'étalant sur l'intervalle énergétique [-20.67, -9.27] eV, elle-même se compose de trois parts, la première région [-20.67, -18.63] eV, elle est formée essentiellement des états 2s de O avec une contribution des états 2p de Na et 5s de I, la seconde qui occupe

l'intervalle [-17.57, -16.55] eV, elle est due principalement des états 2s de O avec une légère participation des états 2p de Na avec les 5p de I et la dernière qui se situe à [-11.96, -9.27] eV, elle se forme des états 5s de I. La deuxième partie des bandes de valences qui représente la partie externe occupe le domaine [-6.72, 0] eV, contrairement aux autres iodates, cette partie n'est pas divisée en sous domaines, elle est due surtout aux états 2p de O, avec une contribution des états 5p de I et une très légère participation des états 3s et 2p de Na.

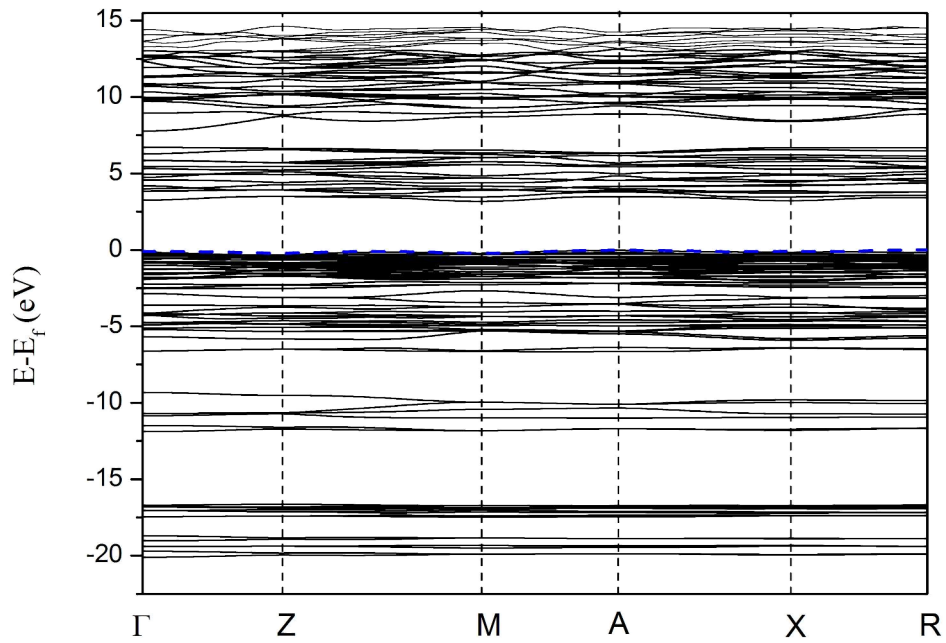


Figure 6.8 : la structure des bandes du NaI<sub>3</sub>O<sub>8</sub> le long des points à haute symétrie.

Tableau 6.7 : Les valeurs calculées et la valeur mesurée du gap de NaI<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

|                         | Gap (eV) |
|-------------------------|----------|
| EXP <sup>a</sup>        | 3.93     |
| Ce travail <sup>b</sup> | 3.39     |
| Ce travail <sup>c</sup> | 3.21     |
| calculée <sup>a</sup>   | 3.11     |
| <sup>a</sup> Réf [8]    |          |
| <sup>b</sup> FP-LAPW    |          |
| <sup>c</sup> PW-PP      |          |

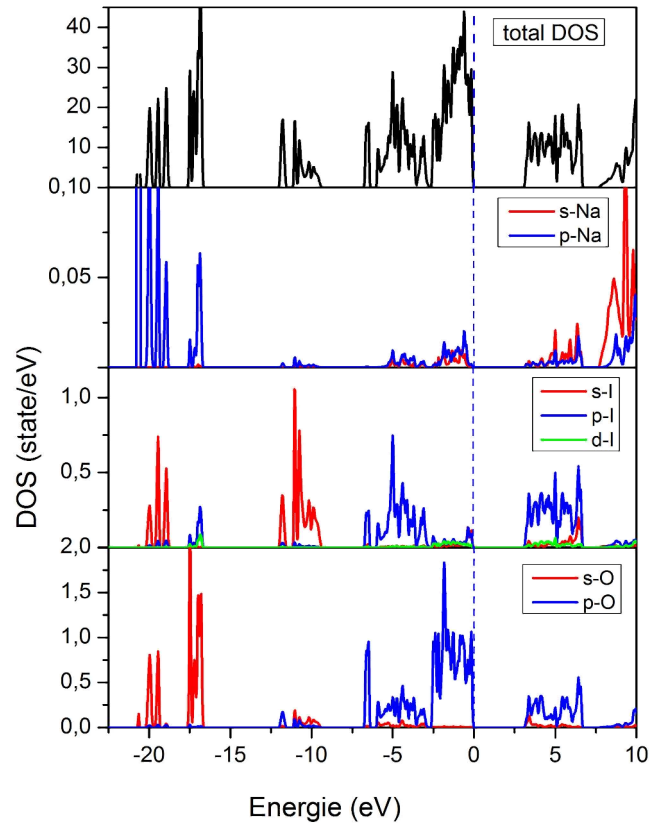


Figure 6.9 : Les densités des états : totale et partielles du NaI<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

#### VI-2-4. Propriétés élastiques et piézoélectriques

Le NaI<sub>3</sub>O<sub>8</sub> cristallise dans la classe  $\bar{4}$ , il possède sept constantes élastiques indépendantes [15, 16], ils sont donnés sous la forme tensorielle suivante :

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & c_{16} \\ \cdot & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & -c_{16} \\ \cdot & \cdot & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & c_{44} & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & c_{44} & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & c_{66} \end{pmatrix} \quad (6-1)$$

Avec les conditions de stabilités suivantes [16] :

$$\left\{ \begin{array}{l} c_{11} > c_{12} \\ c_{44} > 0 \\ 2 \cdot c_{13}^2 < c_{33}(c_{11} + c_{12}) \\ 2 \cdot c_{16}^2 < c_{66}(c_{11} - c_{12}) \end{array} \right. \quad (6-2)$$

Le tableau 6.8 regroupe les constantes calculées :

Tableau 6.8 : les constantes élastiques calculées (GPa)

| $c_{11}$ | $c_{12}$ | $c_{13}$ | $c_{16}$ | $c_{33}$ | $c_{44}$ | $c_{66}$ |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 58.7     | 16.44    | 14.14    | 0.013    | 58.68    | 14.11    | 24.72    |

On voit bien que toutes les conditions dans (6-2) sont satisfaites. En comparant entre les valeurs des constantes élastiques de ce matériau avec ceux des autres iodates vues aux chapitres précédents, on remarque que les constantes du NaI<sub>3</sub>O<sub>8</sub> sont les moins importantes notamment le  $C_{11}$ . On voit bien que les constantes de compressibilité  $C_{11}$  et  $C_{33}$  sont plus importantes que ceux correspondants au cisaillement  $C_{44}$  et  $C_{66}$ . Les autres propriétés mécaniques : le module de compressibilité  $B$ , le module de cisaillement  $G$ , le module de Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\sigma$  qui sont regroupés dans le tableau 6.9, ont été calculés à partir des équations suivantes [17]:

$$B_V = \frac{2 \cdot (C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4 \cdot C_{13}}{9} \quad (6.3)$$

$$G_V = \frac{M + 3 \cdot C_{11} - 3 \cdot C_{12} + 6 \cdot (2 \cdot C_{44} + C_{66})}{30} \quad (6-4)$$

$$B_R = \frac{c^2}{M} \quad (6-5)$$

$$G_R = 15 \cdot \left[ \left( \frac{18 \cdot B_V}{c^2} \right) + \left( \frac{6}{C_{11} - C_{12}} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}} \right) \right]^{-1} \quad (6-6)$$

Avec :  $M = C_{11} + C_{12} + 2 \cdot C_{33} - 4 \cdot C_{13}$

et  $c^2 = (C_{11} + C_{12}) \cdot C_{33} - 2 \cdot C_{13}^2$

## Chapitre VI: NaI<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

Tableau 6.9. Le module de compressibilité  $B$ , le module de cisaillement  $G$ , le module de Young  $E$  (GPa), le coefficient de Poisson  $\sigma$  et le rapport  $B/G$ .

|     | $B$   | $G$   | $E$   | $\sigma$ | $B/G$ |
|-----|-------|-------|-------|----------|-------|
| X=V | 29.50 | 19.34 | 46.53 | 0.24     | 1.57  |
| X=R | 29.49 | 18.27 |       |          |       |
| X=H | 29.49 | 18.81 |       |          |       |

On remarque que les modules de : compression  $B$ , de cisaillement  $G$  et de Young  $E$  pour le NaI<sub>3</sub>O<sub>8</sub> sont moins importants que ceux pour les autres iodates. Le rapport  $B/G$  est de 1.57 indiquant que ce matériau est plus fragile.

La classe  $\bar{4}$ , possède quatre coefficients piézoélectriques indépendants, qui sont donnés dans la forme suivante [17]:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \bar{d}_{15} & d_{14} & 0 \\ d_{31} & \bar{d}_{31} & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix} \quad (6-3)$$

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 6.10.

Tableau 6.10 : Les coefficients piézoélectriques calculés (pc/N).

| $d_{14}$ | $d_{15}$ | $d_{31}$ | $d_{36}$ |
|----------|----------|----------|----------|
| 50.78    | 20.07    | 63.89    | 23.93    |

Il faut juste remarquer que les valeurs obtenues pour ces coefficients sont plus importantes que ceux d'autres iodates, et des chalcogénures à base de lithium (LiMX<sub>2</sub> avec : M=Ga, In et X=S, Se) [18].

### VI-2-5. Propriétés d'optiques linéaires

On a utilisé une grille plus dense des points  $k$  (14x14x16), avec 392 points pour calculer les propriétés optiques de NaI<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. La dispersion de la fonction diélectrique (les deux parties), en fonction de l'énergie du photon incident est représentée sur la figure 6.10, les autres propriétés sont représentées sur le graphe 6.11. La partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\epsilon_2$  présente cinq pics notés : A, B, C, D, E et F. Ces pics peuvent être attribués aux transitions électroniques suivantes : le pic A situé à 3.63 eV (4.20 eV), B qui est à 4.83 eV (4.70 eV) et C à 5.59 eV (5.37 eV), ils sont dus aux transitions entre les états p de O (BV) vers les états s de Na et les états d de l'iode (BC), les pics : D qui se trouve à 8.73 eV (9.06 eV) et le pique E 11.48 eV (11.65 eV), correspondent aux transitions électroniques des états p de I (BV) vers les états d de l'iode et les états s de sodium (BC) et enfin le pique F qui se trouve à 16.45 eV (16.44 eV) est due aux transitions entre les états s de I (BV) et les états p de O (BC), bien sûr, un seul pique peut être attribue à plusieurs transitions directe et indirecte. Les indices de réfraction à l'état statique tirés du graphe de la partie réelle de la fonction diélectrique sont rapportés sur le tableau 6.11, avec ceux obtenus par les calculs basés sur la DFPT. On remarque que les valeurs calculées par les deux méthodes sont très proches les unes des autres. A la limite statique la biréfringence est de 0.14 pour la méthode FP-LAPW et elle est de 0.24 pour la DFPT, elle prend sa valeur maximale qui est de 0.61 pour l'énergie 3.36 eV. Le gap optique qu'on peut le lire sur le graphe de l'absorption est de 3.19 eV (3.36 eV), il est légèrement inférieur au gap électronique calculé.

Tableau 6.11 : les indices de réfraction  $n_o$  et  $n_e$  calculer.

|                  | $n_o$ | $n_e$ |
|------------------|-------|-------|
| FP-LAPW          | 2.21  | 2.07  |
| PW-PP            | 2.24  | 2.00  |
| Autre calcul [8] | 2.19  | 1.97  |

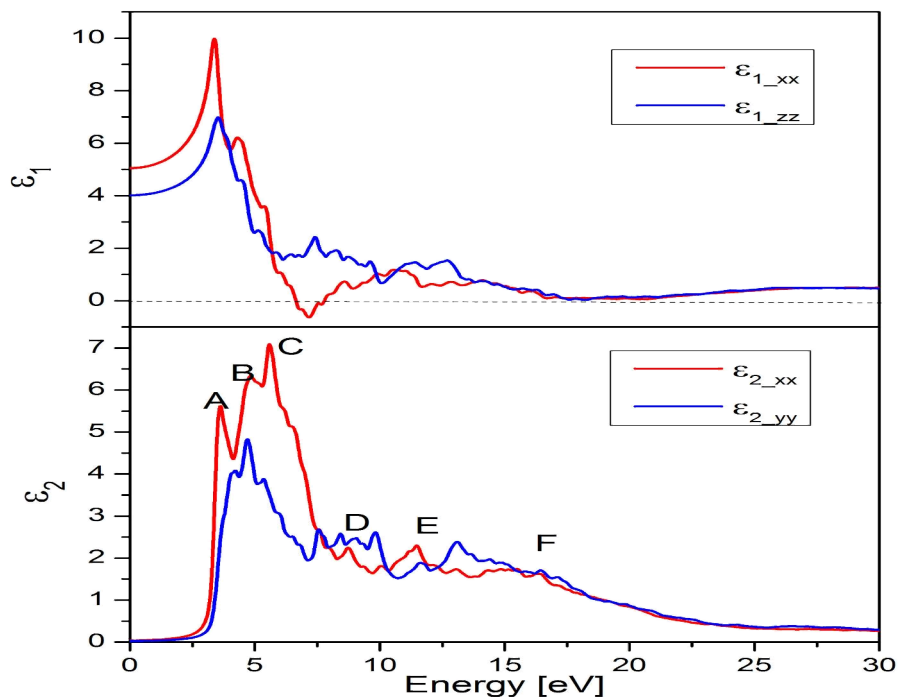


Figure 6.10 : Les deux parties de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon incident (eV).

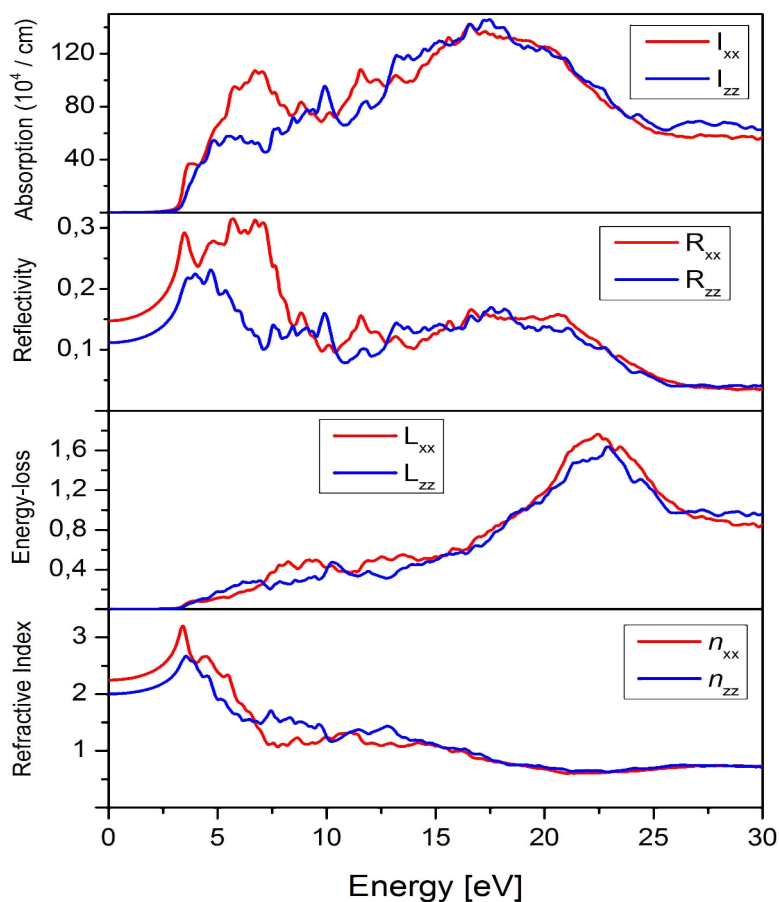


Figure 6.11. Les propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon incident (eV) le long des trois directions cristallographique: absorption  $I$  ( $10^4/\text{Cm}$ ), l'indice de réfraction  $n$ , la perte d'énergie  $L$  et la réflectivité  $R$ .

### VI-2-6. Les propriétés non linéaires

La classe cristalline du NaI<sub>3</sub>O<sub>8</sub> est la classe  $\bar{4}$  qui possède deux coefficients indépendants d'optique non linéaire  $d_{14}$  et  $d_{15}$  (CHAP I), ils sont de 7.97 et 3.88 pm/V. On remarque que nos résultats sont très différents de ceux obtenus dans la référence [8] (13.1 et 1.5 pm/V), ces derniers ont été le résultat d'un calcul mené avec une grille des points k 3x3x4, on pense que cette grille est insuffisante. Ces valeurs des coefficients  $d_{ij}$ , sont très proches de ceux obtenus pour l'iodate de mercure, ils sont plus importants que ceux du LiIO<sub>3</sub> mais moins importants que les  $d_{ij}$  de l'iodate de Thallium. Le NaI<sub>3</sub>O<sub>8</sub> possède 4 coefficients indépendants électro-optiques  $r_{13}$ ,  $r_{41}$ ,  $r_{51}$  et  $r_{63}$ , les valeurs obtenues pour ces coefficients sont dans l'ordre : -3.01, 18.62, 9.66 et 4.08 pm/V. les valeurs calculées des coefficients EO pour le NaI<sub>3</sub>O<sub>8</sub> sont plus importantes que ceux calculées pour les autres iodates.

### VI-3. Conclusion

Les résultats de calculs montrent que le NaI<sub>3</sub>O<sub>8</sub> possède un gap indirect de 3.21 eV, qui est en bon accord avec la valeur expérimentale. Les constants élastiques calculés (Tab 6.8), indique que ce matériau stable mécaniquement, même que ces constants élastiques sont moins importants que ceux d'autres iodates métalliques. Le NaI<sub>3</sub>O<sub>8</sub> possède des propriétés piézoélectriques remarquables, les coefficients  $d_{ij}$  calculés (Tab 6.10) sont nettement supérieurs à ceux des autres iodates calculés aux chapitres précédents et à ceux des chalcogénures à base lithium. Les coefficients d'optique non linéaire  $d_{ij}$  calculés sont en même ordre de grandeur que ceux de KTP et supérieures à ceux de l'iodate de lithium, KDP, BBO et LBO, indiquant ainsi que ce matériau est un bon candidat pour des applications piézoélectriques et d'optique non linéaire quadratique.



### REFERENCES

1. D. Phanon, I. Gautier-Luneau. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 8488.
2. D. Phanon. Thèse de doctorat, université Joseph-Fourier Grenoble France (2006).
3. U. Croatto, G. Bryk. *Gazz. Chim. Ital.* 71 (1941) 590.
4. T. Dupuis, J. Lecomte. *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.* 252 (1961) 26.
5. Y. D. Feikema, A. Vos. *Acta Crystallogr.* 20 (1966) 769.
6. A. Fischer. *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* 61 (2005) i278.
7. I. Gautier-Luneau, Y. Suffren, H. Jamet, J. Pilmé. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 636 (2010) 1368.
8. X. Xu, C-L. Hu, B-X. Li, B-P. Lang, J-G. Mao. *Chem. Mater.*, 26, (2014) 3219.
9. N. Troullier, J. L. Martins. *Phys. Rev. B* 43, (1991) 1993.
10. H. B. Schlegel. *J. Comp. Chem.* 3. (1982) 214.
11. T. Asada, K. Terakura. *Phys. Rev B* 47. (1993) 15992.
12. E. Coquet, J. M. Crettez, J. Pannetier, J. Bouilot, J. C. Damien, *Acta Crystallog. Sect. B* 39 : (1983) 408.
13. F.D. Murnaghan. *PHYSICS.* 30. (1944) 244.
14. R.W. Godby, M. Schluter, L. Sham, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 36 (1987) 6497.
15. R. F. Tinder. "Tensor Properties of Solids" synthesis lectures on engineering 4 Morgan & Claypool Publishers (2008).
16. F. Mouhat, F-X. Couder. *Phys Rev B* 90. (2014) 224104.
17. S. Bhagavantam, "Crystal symmetry and physical properties" Academic Press, London, New York. (1996).
18. B. Lagoun, T. Bentría, B. Bentrí. *Computational Materials Science* 68 (2013) 379.

# CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

### Conclusion Générale et Perspectives

La découverte du LASER a ouvert la porte à plusieurs applications qui ne cessent de prendre de l'importance et de l'ampleur dans notre vie quotidienne.

Parmi ces applications, l'optique non linéaire qui représente la réponse du matériau à une onde électromagnétique intense comme le LASER. Pour étendre les applications de ce phénomène à plusieurs domaines, on a besoin de matériaux avec des caractéristiques bien spécifiques. Dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux satisfaisant à ces critères vient cette étude théorique basée sur la DFT couplée à la théorie moderne de la polarisation. Le but principal était de calculer les différentes propriétés de quelques matériaux candidats pour des applications d'optique non linéaire quadratique, qu'on n'a pas pu accéder expérimentalement à ces propriétés. Les matériaux choisis pour cette étude sont des iodates métalliques, vu leurs propriétés remarquables, notamment leur stabilité thermique et leur domaine de transparence. Les propriétés visées dans ce travail sont les propriétés électroniques, élastiques, piézoélectriques et d'optique non linéaire.

Les résultats obtenus pour le premier matériau le  $\text{LiIO}_3$ , qui est un matériau de référence pour les iodates métalliques, sont en très bon accord avec ceux de l'expérimentale. Notamment les coefficients  $d_{ij}$  de l'optique non linéaire. Ces résultats nous ont encouragés à étaler l'étude *ab initio* aux autres iodates métalliques.

Le  $\text{TlIO}_3$  a été synthétisé en 1947, la détermination de sa structure n'était faite qu'en 1987. Depuis ce temps il a été oublié, car on ne trouve pas dans la littérature des travaux sur ce matériau. Il possède une structure semblable à celle de l'iodate de lithium, avec une différence majeure. Les ligands  $\text{IO}_3^-$  dans ce matériau ont le même sens de positionnement par contre dans l'iodate de lithium ces ligands ont des sens alternés. Cette différence est peut-être la responsable de la différence entre les propriétés de ces deux matériaux. Le calcul de la structure électronique révèle que l'iodate de thallium possède un gap indirect de 3.87 eV. Nos calculs prévoient que ce matériau possède des coefficients piézoélectriques et d'optique non linéaire notables. Le coefficient effectif  $d_{ooe}$  est à peu près quatre fois plus important que celui de l'iodate de lithium. Les coefficients d'optique non linéaire de l'iodate de thallium sont plus importants que ceux de la plupart des matériaux ONL connus (KDP, KTP, BBO, LBO...) et moins importants que ceux de  $\text{LiNbO}_3$  et  $\text{AgGaSe}_2$ .

Le calcul de la structure électronique révèle que le  $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$  possède un gap direct de 2.61 eV. Les résultats obtenus pour l'iodate de mercure montrent que notre composé possède de bonnes propriétés mécaniques puisque les  $C_{ij}$  relatifs à la compression sont de l'ordre de 90

## Conclusion Générale et Perspectives

---

GPa et ceux relatifs à la torsion et au cisaillement sont de l'ordre de 30 GPa, les conditions de stabilité mécanique sont satisfaites. Les coefficients d'optique non linéaire  $d_{ij}$ , sont de l'ordre de 6.5 pm/V, leur répartition dans le tenseur offre plusieurs possibilités pour l'accord de phase. Les valeurs des  $d_{ij}$  de  $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$  ont le même ordre de grandeur que les matériaux de références pour l'optique non linéaire (KTP et l'iodate de lithium) et meilleurs que ceux du KDP, BBO et LBO (tableau 1.1). Ces propriétés optiques et élastiques révèlent que l'iodate de mercure est un bon candidat pour l'ONL quadratique.

Les résultats de calculs montrent que le  $\text{NaI}_3\text{O}_8$  possède un gap indirect de 3.21 eV, qui est en bon accord avec la valeur expérimentale. Les constants élastiques calculés (Tab 6.8), qui sont de l'ordre de 58.7 GPa pour la compression et de l'ordre de 20 GPa pour le cisaillement, dévoilent que ce matériau est stable mécaniquement. Le  $\text{NaI}_3\text{O}_8$  possède des propriétés piézoélectriques remarquables, les coefficients  $d_{ij}$  calculés (Tab 6.10) sont nettement supérieurs à ceux des autres iodates calculés aux chapitres précédents et à ceux des chalcogénures à base lithium. Les coefficients électro-optique calculés pour ce matériau dévoilent que le  $\text{NaI}_3\text{O}_8$  possède des propriétés électro-optique très importantes meilleures que ceux de la plupart des matériaux de références pour l'optique non linéaire (KDP, KTP, LBO et le BBO ainsi que les  $\text{LiMX}$  ( $M = \text{In}, \text{Ga}$  ;  $X = \text{S}, \text{Se}$ )). Les coefficients d'optique non linéaire  $d_{ij}$  calculés sont en même ordre de grandeur que ceux de KTP et supérieures à ceux de l'iodate de lithium, KDP, BBO et LBO, indiquant ainsi que ce matériau est un bon candidat pour des applications piézoélectriques, d'optique non linéaire quadratique et d'électro-optique.

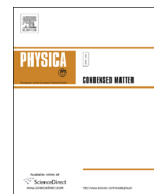
Tous ces résultats montrent que les trois composés :  $\text{TlIO}_3$ ,  $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$  et  $\text{NaI}_3\text{O}_8$ , possèdent des très bonnes propriétés, ce qui les mette dans le haut de la liste des matériaux ONL. Dans le but d'enrichir plus cette liste, il serait souhaitable d'étendre cette étude pour d'autres iodates monométalliques ou bimétalliques, pour avoir une banque de données plus grandes et envisager de chercher des corrélations entre les propriétés de ces matériaux en menant une étude DATA MINING.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Physica B

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/physb](http://www.elsevier.com/locate/physb)

# Ab initio calculation of structural, electronic and optical properties of $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$



Brahim Lagoun<sup>a,b,\*</sup>, Bachir Bentria<sup>a</sup>, Ibn Khaldoun Lefkaier<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Physique des Matériaux, Université Amar Telidji de Laghouat; BP 37G, Laghouat 03000, Algeria

<sup>b</sup> School of Physics, Faculty of Science, Université A.B. Belkaid-Tlemcen, BP 119, Tlemcen 13000, Algeria

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 2 August 2013

Received in revised form

16 October 2013

Accepted 18 October 2013

Available online 26 October 2013

### Keywords:

DFT

FP-LAPW

Electronic structure

Optical properties

Mercury iodate

## ABSTRACT

Full-potential linearized augmented plane wave calculations were performed for the  $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$  compound in order to investigate the structural, electronic and optical properties. The calculated lattice constants, bulk modulus and first order pressure derivative of the bulk modulus are reported. The electronic structure indicate that  $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$  has a direct band gap of 2.61 eV. The imaginary part of the dielectric functions is calculated and the contributions of various transitions peaks were analyzed. Furthermore, the other optical properties have been investigated.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Noncentrosymmetric (NCS) compounds are of a great interest in material science and engineering. This is due to their interesting physical properties such as piezoelectricity, ferroelectricity and especially for second harmonic generation (SHG) in nonlinear optics (NLO) [1–4]. It is well known that compound with asymmetric building units are more likely to form NCS structures. The design and construction of new inorganic NLO materials often utilize  $\text{MO}_n$  polyhedra as effective NCS building units. These may contain second-order Jahn–Teller distorted cations such as  $d^0$  transition metal ions [5,6],  $\pi$  cations with stereochemically active lone pairs [7–10], or in some cases,  $d^{10}$  cations with large polar displacement [11,12]. The combination of diverse functional building units can produce materials with high NLO performance [11–13]. An ideal SHG material must meet the following stringent criteria: it should possess high SHG coefficient, wide transparency domain, good laser damage threshold, high thermal stability, adequate phase matching angles and easy to grow optical quality large-size crystals [14,15]. However, many of the NLO materials currently used still have shortcomings of one kind or another which has limited their applications. For example,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) shows low SHG efficiency and is moisture sensitive, whereas

$\text{AgGaSe}_2$  has a low laser damage threshold and is difficult to grow in high-quality large-single crystals [16].

In the 1970s, metal iodates had been extensively studied at the Bell laboratories for their NLO properties but also for their ferroelectric, piezoelectric properties [17–21]. The presence of lone pair on iodine in the iodate group may induce the NCS structure. In this family,  $\text{LiIO}_3$  is the only widely studied commercial iodate [22]. Nevertheless, its use is limited in commercial devices to the fabrication of piezoelectric transducers [23]. Several reasons explain this situation: presence of impurities [24], little reproducibility of growth of the crystal [25], low thermal stability and local structural and phase transitions upon laser irradiation [26]. On the other hand, heavy metal iodates are better candidates for NLO as they present better relevant physical properties [27]. They are thermally stable at least up to 400 °C and have very large transparency range extending from 0.3  $\mu\text{m}$  in the ultraviolet region to the beginning of the far-IR region. On Kurtz and Perry powder SHG tests they showed good nonlinear optical coefficients and high optical damage thresholds [27]. However none of these materials was fully developed for practical applications.

Albrecht-Schmitt's and co-workers resumed studies on iodate compound in the beginning of the 2000s, their work was mainly devoted to actinide iodates regarding their radiation stability [28–30]. However, some compounds were studied by the same group for NLO properties [31]. In same time our laboratory in collaboration with Laboratoire de Cristallographie, CNRS, Grenoble, France began a series of studies on some of metal iodates [27,32–40]. Recently, SUN Chuan Fu and co-workers have been working in the

\* Corresponding author at: Department of Science de la matière, Laboratoire de Physique des Matériaux, Université Amar Telidji de Laghouat, BP 37G, Laghouat 03000, Algeria. Tel.: +213 553 83 72 86; fax: +213 29 93 21 45.

E-mail address: [lag17\\_brahim@yahoo.fr](mailto:lag17_brahim@yahoo.fr) (B. Lagoun).

combination of:  $d^0$  transition metal ions,  $d^n$  ( $n \neq 0$ ) transition metal ions, and other lone pair cations with iodates anions [16,41–46].

Our study put forward many new NCS iodates crystals such as  $M(\text{IO}_3)_2$  ( $M=\text{Zn, Co, Mn, Mg, Cd, Hg}$ ) [35]. Among all these compounds,  $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$  is the most promising NLO compound. This compound presents interesting physical properties such as better SGH activity and laser damage threshold than reference materials like  $\text{LiIO}_3$  and  $\text{KTP}$ . It has a large transparency domain extending from 0.4 to 12  $\mu\text{m}$  hence covering all three transparency windows of the atmosphere. Moreover, mercury iodate is non hygroscopic and thermally stable up to 520 °C. Its development has been hindered by crystal growth problems. To our knowledge, no experimental or theoretical studies have been carried out on the electronic structure or optical properties of this compound. The aim of the present paper is to shed light on the structural, electronic and optical properties of mercuric iodate by means of *ab initio* calculations.

$\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$  crystallizes in the monoclinic space group  $\text{P2}_1$  with 2 formulae per unit cell. Experimental lattice parameters and atomic positions are reported in Tables 1 and 2. Mercury environment in our compound is rather complicated. It is coordinated to 8 oxygen atoms resulting in a distorted dodecahedron characterized by 4 short bonds (2.235 to 2.481 Å) and four longer ones (2.592 to 2.884 Å). The iodine atoms adopt the usual iodate environment with three short I–O bonds with average length 1.8 Å and three to four long I–O bonds with length ranging from 2.58 to 3.02 Å. This dissymmetric coordination of the iodine atom is due to the activity of the lone pair of the iodine atom.

This paper is organized as follows: after this introduction, Section 2 gives the computational details and Section 3 presents the calculated structural, electronic and optical properties. A brief summary and conclusion are presented in Section 4.

## 2. Computational details

The performed *ab-initio* calculations are based on the DFT theory [47,48], using Full potential linear augmented plane wave (FP-LAPW) method [49] as implemented in WIEN2K code [50]. It is used to calculate structural, electronic and linear optical properties

**Table 1**  
Experimental lattice parameters and calculated one.

|                       | Exp     | Theory |
|-----------------------|---------|--------|
| $a$ (Å)               | 5.7769  | 5.85   |
| $b$ (Å)               | 5.6020  | 5.79   |
| $c$ (Å)               | 8.9722  | 9.25   |
| $\beta$ (°)           | 102.893 | 102.90 |
| $V$ (Å <sup>3</sup> ) | 283.04  | 305.40 |
| $B_0$ (GPa)           |         | 108.40 |
| $B'_0$                |         | 4.83   |

**Table 2**  
Experimental atomic position and calculated one.

| Atom  | Exp                      | Theory                  |
|-------|--------------------------|-------------------------|
| Hg    | (0.570;0.3339;0.17305)   | (0.5749;0.3387;0.17548) |
| I (1) | (0.22721;0.3232;0.42702) | (0.2268;0.324;0.424)    |
| I (2) | (0.92352;0.8572;0.14907) | (0.9234;0.8576;0.15014) |
| O (1) | (0.460;0.528;0.410)      | (0.4645;0.5259;0.4101)  |
| O (2) | (0.971;0.510;0.3426)     | (0.9707;0.5099;0.345)   |
| O (3) | (0.256;0.153;0.2580)     | (0.2649;0.156;0.2577)   |
| O (4) | (0.677;0.663;0.065)      | (0.669;0.6639;0.0665)   |
| O (5) | (0.798;0.007;0.2953)     | (0.7979;0.0059;0.2948)  |
| O (6) | (0.835;0.084;0.006)      | (0.8338;0.081;0.0078)   |

of  $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$ . Generalized gradient approximation (GGA) in parameterization of Perdew–Burke–Ernzerhaf [51] is used to describe the exchange and correlation potential. The muffin-tin radii  $R_{MT}$  were set to: 2.2, 2 and 1.4 Bohr for the Hg, I and O atoms respectively and their valence states are respectively:  $5d^{10} 6s^2$ ,  $5p^5$  and  $2p^4$  which are described by scalar relativistic treatment and the core states are treated fully relativistically. The parameter  $R_{MT} \times K_{\text{max}}$  was set to be 7. Self-consistency is obtained using 150  $k$ -points in the irreducible Brillouin zone (IBZ). The linear optical properties are calculated using 288  $k$ -points in the IBZ to obtain good converged results.

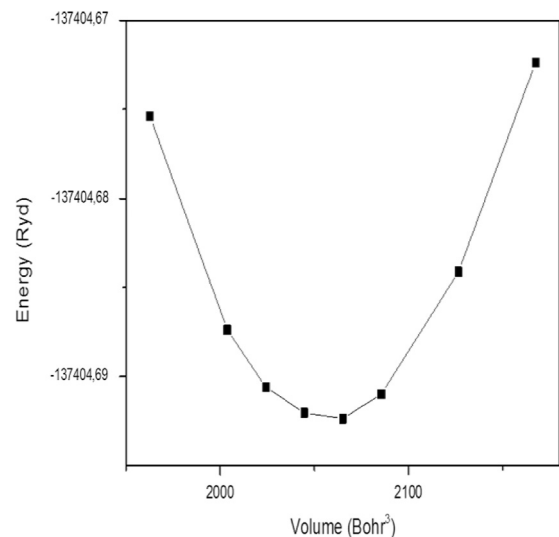
The imaginary part of the dielectric function  $\varepsilon_2(\omega)$  is calculated from the momentum matrix elements between the occupied and unoccupied wave functions and given by Refs. [52,53]

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3k \sum_{n,n'} |\langle \mathbf{k}n | \mathbf{p} | \mathbf{k}n' \rangle|^2 \times f(\mathbf{k}n)(1-f(\mathbf{k}n')) \delta(E_{\mathbf{k}n} - E_{\mathbf{k}n'} - \hbar\omega). \quad (1)$$

$e$  and  $m$  are the electron charge and mass,  $V$  is the volume of the unit cell,  $f(\mathbf{k}n)$  is the Fermi–Dirac distribution function,  $\hbar\omega$  the energy of the incident photon,  $\mathbf{p}$  is the momentum operator and  $|\mathbf{k}n\rangle$  is the crystal wave function. The real part of the dielectric function  $\varepsilon_1(\omega)$  is obtained from the Kramers–Kronig transformation. Moreover, the other optical constants such as absorption coefficients  $I(\omega)$ , reflectivity  $R(\omega)$ , energy-loss function  $L(\omega)$  and refractive index  $n(\omega)$  can be derived from  $\varepsilon_2(\omega)$  and  $\varepsilon_1(\omega)$  [52,53].

## 3. Results and discussion

$\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$  crystallizes in the NCS monoclinic system with  $\text{P2}_1$  space group ( $N^\circ 4$ ) [27]. It has two formula units per cell. All atoms are located at general positions. We used the experimental lattice parameters and atomic positions as starting point for full structural optimization. All 31 crystal structure parameters (4 cells parameters and  $9 \times 3$  atomic positions) were relaxed until minimum energy and forces were reached. The maximum atomic force component changed from 128 mRyd/Bohr before the relaxation to 0.9 mRyd/Bohr after it. Then, the theoretical equation of state (EOS) is determined by fitting the data points of total energy vs. volume to the Murnaghan EOS as shown in Fig. 1. The calculated and experimental lattice parameters, bulk modulus  $B_0$ , the pressure derivative of bulk modulus  $B'_0$  and atomic positions are listed in Tables 1 and 2. We note that the theoretical equilibrium



**Fig. 1.** Total energy vs volume.

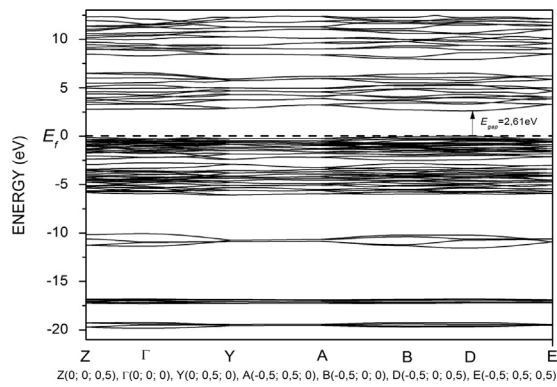


Fig. 2. Calculated band structure.

cell volume is 7.9% larger than the experimental one in accordance with the general trends of a GGA calculation that overestimates the cell equilibrium volume. The bulk modulus  $B_0$  is about 108.40 GPa which is slightly smaller than those of  $ABO_3$  perovskite [54,55], and higher than those of compound  $ABX_3$  ( $X=F, Cl, Br$ ) [56].

The relaxed crystal structures calculated give the well-known environment of iodine atom being displaced from center of an octahedron and resulting in short and long I–O bonds, with average lengths 1.86 and 2.75 Å, respectively. This configuration is clearly identified with the activity of the lone pair [57,58] pushing away three oxygen atoms. In this theoretical structure, the Hg atom has the same complicated environment as the experimental one, where it is coordinated to eight oxygen atoms, with four relatively short bonds with average length 2.36 Å and four longer ones with length 2.71 Å.

Shown in Fig. 2 is the calculated band structure of  $Hg(IO_3)_2$  along the high-symmetry directions in the BZ. Both the top of valence band (VB) and the bottom of the conduction band (CB) are located near the D point hence a direct band gap with 2.61 eV is formed. It should be noted that there is no experimental band gap value to compare with this theoretical calculated one. Since DFT usually underestimate the band gap [59] so the real gap should be more than this value. Total and partial density of state (DOS) are given in Fig. 3. The O 2s states are localized essentially at the bands  $[-19.8, -19.2]$  eV and  $[-17.3, -16.6]$  eV with some contribution of I 5s and I 5p states, respectively. The bands at about  $[-11.6, -10]$  eV are occupied by I 5s states mixed with some O 2s states that correspond to the short-strong I–O covalent bond. The valence band situated at the energy level  $[-6, 0]$  eV is divided in two parts. The first one spans the interval  $[-6, -2.5]$  eV. It is consisting of the following states: I 5p states, Hg 5d states and O 2p states with a little contribution of Hg 6s states. The second part  $[-2.5, 0]$  eV is occupied by O 2p states and some Hg 5d states. The long bonds Hg–O and I–O are due to these hybridizations. The CB bands are dominated by I 5p states with some Hg 5d and Hg 6s states. We note here the double character of the Hg–O bond (covalent-ionic) although it is dominated by the ionic character. We think that this nature of the bond is the responsible of the acentric environmental of the Hg atom, what makes this material more active for nonlinear optic than other metallic iodate like  $LiIO_3$ . We note that the electronic structure of  $Hg(IO_3)_2$  is identical to that of metallic iodate study before [60–63].

The electronic structure can be further analyzed by examining the charge distribution. We calculate the total charge density in a plane, which contains a mercury atom, the O atom that has the following reduced coordinates: (0.2649;0.156;0.2577) and I atom located at: (0.9234;0.8576;0.15014) in  $Hg(IO_3)_2$  shown in Fig. 4. It shows a load sharing of charge between the Hg atom and the O atom indicating the dual character (covalent-ionic) of the

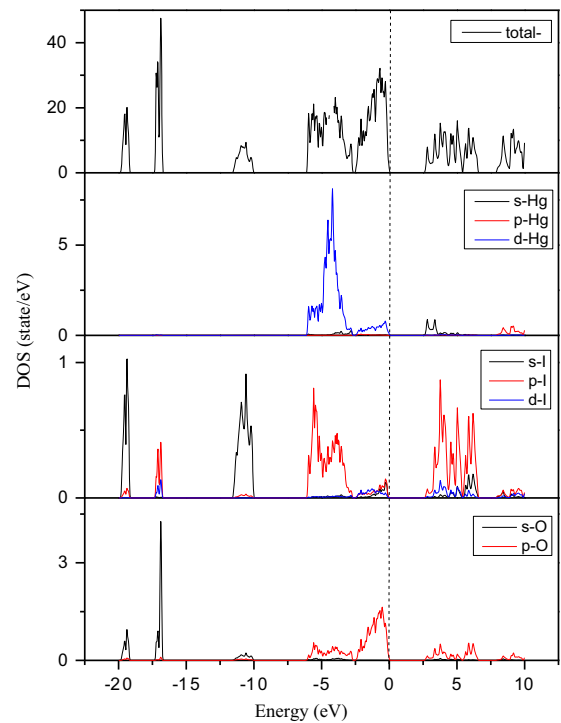


Fig. 3. Calculated PDOS.

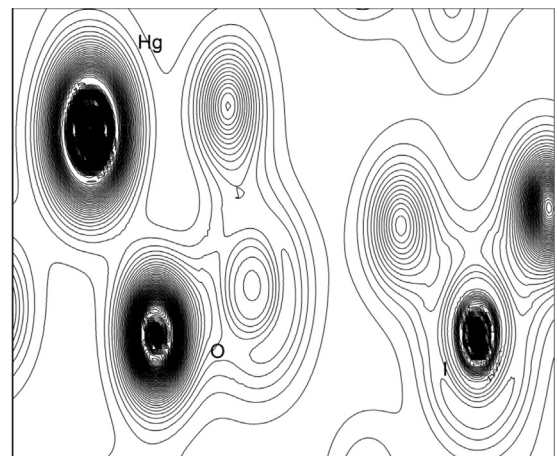


Fig. 4. The calculated density of charge in a plane which contains atoms Hg, O and I.

Hg–O bond. The same circumstance is observed in other dielectric materials [64,65]. Fig. S1: (in Supporting information shown the charge distribution in this plane with XCrySDen code [66].

In addition to the electronic structure, we have also calculated the complex dielectric function and the optical properties. Fig. 5. show the calculated imaginary  $\epsilon_2(\omega)$  and real  $\epsilon_1(\omega)$  parts of the dielectric function as function of photon energy along the three crystal directions  $xx'$ ,  $yy'$  and  $zz'$ . In the imaginary part  $\epsilon_2(\omega)$  along  $xx'$  direction there are nine essential peaks. The first three peaks: A at 3.60 eV, B at 4.3 eV and C at 4.95 eV correspond mainly to transitions from O 2p VB to I 5p CB. The next three peaks: D at 7.26 eV, E at 8 eV and F at 9.70 eV are due essentially to transitions from Hg 5d (VB) to I 5p (CB) with some contribution from I 5p (VB) to Hg 6s (CB) transition. The latest three peaks: G at 11 eV, H at 12.1 eV and I at 16.7 eV correspond to transitions from I 5s (VB) to O 2p (CB) or Hg 6s (CB) with a little contribution from O 2s (VB) to I 5p (CB) transition. It is noted that a peak in  $\epsilon_2(\omega)$  does not correspond to a single interband transition since many direct and

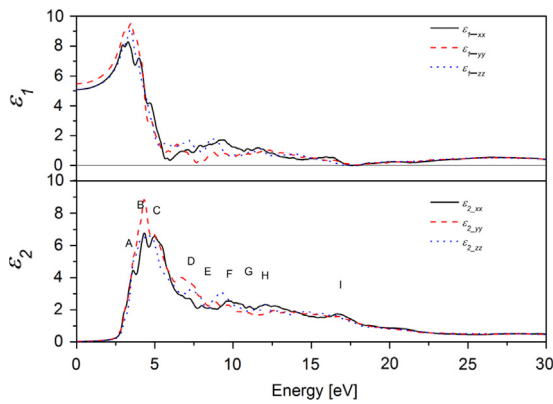


Fig. 5. Calculated imaginary  $\varepsilon_2(\omega)$  and real  $\varepsilon_1(\omega)$  parts of the dielectric function.

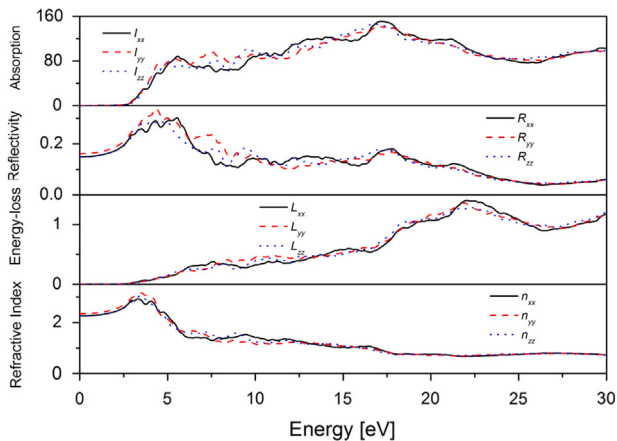


Fig. 6. Calculated optical properties: absorption coefficient  $I(\omega)$  ( $10^4/\text{cm}$ ), reflectivity  $R(\omega)$ , electron energy loss function  $L(\omega)$  and refractive index  $n(\omega)$  as function of energy of the incident photon.

indirect electronic transitions may occur with an energy corresponding to the same peak. For the real part of the dielectric function  $\varepsilon_1(\omega)$ , the most important quantity is the zero frequency limit  $\varepsilon_1(0)$  because it enables the calculation of the refractive index in the static limit. In this case the calculated refractive indices are for the three directions of the crystal  $n_{xx}$ ,  $n_{yy}$  and  $n_{zz}$  respectively 2.26, 2.34 and 2.26. We note here that there are no experimental values to compare with the theoretical ones. The other optical properties such as absorption coefficient  $I(\omega)$ , reflectivity  $R(\omega)$ , electron energy loss function  $L(\omega)$  and refractive index  $n(\omega)$  along the three direction of the crystal are plotted in Fig. 6. Electron energy loss  $L(\omega)$  is an important factor describing the energy loss of a fast electron traversing in a material. The peak in  $L(\omega)$  at 22.5 eV corresponds to the plasma frequency and to the abrupt reduction of reflectivity  $R(\omega)$ . According to the absorption spectra, the absorption edges are located at about 2.2 eV for the three components, it is close to the calculated band gap. The maximum value of differences between the three components of refractive index is about 0.353 and it is located at photon energy of 3.77 eV.

#### 4. Conclusion

Using the FP-LAPW method within DFT framework, we calculated the structural, electronic and optical properties of  $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$ . Our structural parameters are in good agreement with the experimental values. The electronic structures revealed that the top of VB and the bottom of CB are located near the D point, indicating that  $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$  has a direct band gap of 2.61 eV. Finally, the complex

dielectric function and optical constants such as, absorption spectrum, reflectivity, energy-loss spectrum and refractive index were calculated and discussed.

#### Acknowledgements

This work was partially sponsored by the Laboratoire de Sciences Fondamentales, Université Amar TELIDJI de LAGHOUAT, ALGERIA and the Algerian Ministry of Higher Education CNEPRU with grant number {Project No. D0820110017}.

#### Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2013.10.034>.

#### References

- [1] C. Chen, G. Liu, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 16 (1986) 203.
- [2] K.M. Ok, E.O. Chi, P.S. Halasyamani, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 710.
- [3] P.S. Halasyamani, K.R. Poepelmeier, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2753.
- [4] M.S. Wickleder, *Chem. Rev.* 102 (2002) 2011.
- [5] P.S. Halasyamani, *Chem. Mater.* 16 (2004) 3586.
- [6] K.M. Ok, P.S. Halasyamani, D. Casanova, M. Llunell, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem. Mater.* 18 (2006) 3176.
- [7] S-H. Kim, J. Yeon, P.S. Halasyamani, *Chem. Mater.* 21 (2009) 5335.
- [8] F. Kong, S-P. Huang, Z-M. Sun, J-G. Mao, W-D. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 7750.
- [9] H-S. Ra, K.M. Ok, P.S. Halasyamani, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 7764.
- [10] H-Y. Chang, S-H. Kim, P.S. Halasyamani, K.M. Ok, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 2426.
- [11] W-L. Zhang, W-D Cheng, H. Zhang, L. Geng, C-S. Lin, Z-Z. He, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 1508.
- [12] Y. Inaguma, M. Yoshida, T. Katsumata, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 6704.
- [13] Y-Z. Huang, L-M. Wu, X-T. Wu, L-H. Li, L. Chen, Y-F Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 12789.
- [14] J.G. Bergman, G.D. Brown, A. Ashkin, S.K. Kurtz, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 2860.
- [15] J.P. Pocholle, D. Vivien, *L'Actualité Chim.* 3 (2002) 116.
- [16] C.F. Sun, C.L. Hu, X. Xu, B.P. Yang, J.G. Mao, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 5561.
- [17] K. Nassau, J.W. Shiever, B.E. Prescott, *J. Solid State Chem.* 7 (1973) 186.
- [18] S.C. Abrahams, R.C. Sherwood, J.L. Bernstein, K. Nassau, *J. Solid State Chem.* 7 (1973) 205.
- [19] R. Liminga, S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 4388.
- [20] S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, K. Nassau, *J. Solid State Chem.* 16 (1976) 173.
- [21] S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, *Solid State Commun.* 27 (1978) 973.
- [22] V.G. Dmitriev, G.G. Gurzadyan, D.N. Nikogosyan, *Handbook of nonlinear optical crystals*, Springer Series in Optical Sciences, vol. 64, Springer-Verlag, 1991.
- [23] D.V. Ivanov, L.G. Lutov, *Ann. Univ. Sofia* 77 (1983) 15.
- [24] A. Klimova, K.I. Avdienko, B.I. Kidyarov, *Sov. Phys. Crystallogr.* 34 (1989) 279.
- [25] E.S. Anayan, R.N. Balasanyan, E.S. Vartanyan, S.S. Chirkinyan, *Sov. J. Quantum Electron* 14 (1984) 1115.
- [26] L.V. Atroschenko, N.V. Khodeeva, *Inorg. Mater.* 26 (1990) 1296.
- [27] B. Bentría, D. Benbental, M.B. Beucher, A. Mosset, J. Zaccaro, *Solid State Sci.* 5 (2003) 359.
- [28] A.C. Bean, T.E. Albrecht-Schmitt, *J. Solid State Chem.* 161 (2001) 416.
- [29] A.C. Bean, M. Ruf, T.E. Albrecht-Schmitt, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 3959.
- [30] A.C. Bean, C.F. Campana, O. Kwon, T.E. Albrecht-Schmitt, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 8806.
- [31] R.E. Sykora, K.M. Ok, P.S. Halasyamani, T.E. Albrecht-Schmitt, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 1951.
- [32] B. Bentría, D. Benbental, M. Bagieu-Beucher, R. Masse, A. Mosset, *J. Chem. Crystallogr.* 33 (2003) 871.
- [33] B. Bentría, D. Benbental, Z. Hebboul, M. Bagieu-Beucher, A. Mosset, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 631 (2005) 894.
- [34] D. Phanon, I. Gautier-Luneau, Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. 221 (2006) 243.
- [35] D. Phanon, B. Bentría, E. Jeanneau, D. Benbental, A. Mosset, *I. Gautier-Luneau, Z. Kristallogr.* 221 (2006) 635.
- [36] D. Phanon, B. Bentría, D. Benbental, A. Mosset, I. Gautier-Luneau, *Solid State Sci.* 8 (2006) 1466.
- [37] D. Phanon, A. Mosset, I. Gautier-Luneau, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 1123.
- [38] D. Phanon, A. Mosset, I. Gautier-Luneau, *Solid State Sci.* 9 (2007) 496.
- [39] I. Gautier-Luneau, Y. Suffren, H. Jamet, J. Pilme, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 636 (2010) 1368.
- [40] M.B. Taouti, A. Gacemi, D. Benbental, I. Gautier-Luneau, *Z. Kristallogr.* 223 (2008) 179.
- [41] C-F. Sun, C-L. Hu, X. Xu, J-B. Ling, T. Hu, F. Kong, X-F. Long, J-G. Mao, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 9486.



- [42] B-P. Yang, C-L Hu, X. Xu, C-F. Sun, J-H. Zhang, J-G. Mao, *Chem. Mater.* 22 (2010) 1545.
- [43] C-F. Sun, C-L. Hu, X. Xu, J-G. Mao, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 9581.
- [44] C-F. Sun, C-L Hu, K. Fang, B-P. Yang, J-G. Mao, *Dalton Trans.* 39 (2010) 1473.
- [45] C-F. Sun, T. Hu, X. Xu, J-G. Mao, *Dalton Trans.* 39 (2010) 7960.
- [46] P-X. Li, C-L. Hu, X. Xu, R-Y. Wang, C-F. Sun, J-G. Mao, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 4599.
- [47] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [48] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [49] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 12 (1975) 3060.
- [50] P. Blaha, K. Schwartz, G. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2006) 71.
- [51] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhaf, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [52] R. Abt, C. Ambrosch-Draxl, P. Knoll, *Physica B* 194–196 (1994) 1451.
- [53] C. Ambrosch-Draxl, J. Sofo, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 1.
- [54] E. Meter, R. Shaltaf, Ş. Ellialtıođlu, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 68 (2003) 035119.
- [55] A. Daga, S. Sharma, K.S. Sharma, *Int. J. Eng. Sci. Technol.* 04 (2012) 922.
- [56] A.S. Verma, A. Kumar, *J. Alloys Compd.* 541 (2012) 210.
- [57] I.D. Brown, *J. Solid State Chem.* 11 (1974) 214.
- [58] J. Galy, G. Meunier, S. Andersson, S. Åström, *J. Solid State Chem.* 13 (1975) 142.
- [59] R.W. Godby, M. Schluter, L. Sham, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 36 (1987) 6497.
- [60] J. Yeon, S-H. Kim, P.S. Halasyamani, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 3269.
- [61] B-P. Yang, C-L Hu, X. Xu, C-F. Sun, J-H. Zhang, J-G. Mao, *Chem. Mater.* 22 (2010) 1545.
- [62] Z. Cao, Y. Yue, J. Yao, Z. Lin, R. He, Z. Hu, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 12818.
- [63] B-P. Yang, C-F. Sun, C-L Hu, J-G. Mao, *Dalton Trans.* 40 (2011) 1055.
- [64] S. Saha, T.P. Sinha, A. Mookerjee, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 62 (2000) 8828.
- [65] R. Terki, G. Bertrand, H. Aurag, *Microelectron. Eng.* 81 (2005) 514.
- [66] A. Kokalj, *Comput. Mater. Sci.* 28 (2003) 155. (Code available from) (<http://www.xcrystden.org/>).

## Résumé :

Le but de cette thèse de doctorat est le calcul *ab initio* des propriétés physiques : la structure électronique, les propriétés mécaniques (constantes élastiques), piézoélectriques et les propriétés optiques linéaires et non linéaires de quelques iodates métalliques, qui représentent des matériaux potentiels pour l'optique non linéaire quadratique. Le calcul a été mené dans le cadre général de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), moyennant les deux méthodes : pseudo potentiels (PP) et *Full Potential Linearized Augmented Planes Waves* (FP-LAPW). En utilisant le formalisme de la *density functional perturbation theory* (DFPT) et en se basant sur la théorie moderne de la polarisation, les propriétés linéaires et non linéaires ont été calculées. Les résultats obtenus ont été commentés et comparés avec les données expérimentales disponibles. Un très bon accord a été trouvé entre les résultats calculés et ceux issus de l'expérimentale. On a pu calculer pour la première fois les tenseurs des constantes élastiques et des coefficients : piézoélectriques, électro-optiques et d'optique non linéaire de quelques iodates métalliques.

## Abstract :

The objective of this thesis is an *ab initio* calculation of the physicals properties: the electronic structure, mechanicals properties (elastic constants), the linear and nonlinear optical properties and the piezoelectric properties of some metal iodates compounds which are candidates for nonlinear optic. The calculations were performed in the framework of the density functional theory (DFT), within the two methods: pseudo potentials (PP) and the Full Potential Linear Augmented Planes Waves (FP-LAPW). By using the density functional perturbation theory (DFPT) formalism, and applying the modern theory of polarization, the linear and nonlinear optical properties were calculated. The results obtained were commented and compared with the available experimental data. A very good agreement was found between the calculated results and those obtained from the experimental. We calculate for the first time the tensors of the elastic constants and the: piezoelectric, electro-optics and nonlinear optics coefficients of some metal iodates.

## ملخص :

الهدف من أطروحة الدكتوراة هذه هو الحساب الأولي *ab initio* للبنية الإلكترونية والخواص الفيزيائية: الميكانيكية (ثوابت المرونة) ، الكهروإجهادية والخواص الضوئية الخطية واللاخطية لبعض أيودات المعادن، التي تعتبر مواد مرشحة للتطبيقات الضوئية اللاخطية. الحساب تم في إطار نظرية الدالية للكثافة الإلكترونية بإستعمال طريقتي الحساب : كل الإلكترونات وأشباه الكمونات، باستخدام نموذج نظرية الدالية الاضطرابية للكثافة الإلكترونية وانطلاقاً من النظرية الحديثة للإستقطابية الكهربائية تم حساب الخواص الخطية واللاخطية. علق على النتائج المتحصل عليها والقيم العملية المتوفرة. هناك تقارب بين الخواص المحسوبة وتلك المقاسة .