

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des Sciences

Département de physique

THESE DE DOCTORAT (SCIENCES)

en physique

ETUDE DES PROPRIETES PHYSIQUES DES COMPOSES DE LA

STOCHIOMETRIE ABQ_2 (A= K, Rb, Cs ; B=Al, In ; Q=S, Te)

Par

Mohamed BOUCHENAF

Devant le jury composé de :

R. Khelifi	Professeur, U. de Blida	Président
S. Lakel	Professeur, U. de Biskra.	Examineur
B. Rekik	Maître de conférences A, U. de Blida.	Examineur
Mme S. Bourahla	Maître de conférences A, U. de Chlef.	Examineur
M.Sidoumou	Maître de conférences A, U. de Blida.	Rapporteur
M.Halit	Maître de conférences A, U. de Laghouat.	Co-Encadreur
A.Benmakhlouf	Maître de conférences A, U. de Laghouat.	Invité

Blida, juillet 2019

المخلص: خلال هذا البحث قدمنا دراسة نظرية، أين إستعملنا نظرية الأمواج المستوية (PW) بالإضافة الى نظرية أشباه الكمونات (PP) في إطار نظرية دالية الكثافة الإلكترونية (DFT) لدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية، المرونية و الضوئية للمركبات الثلاثية ABQ_2 ($A=K, Rb, Cs$; $B=Al, In$; $Q=S, Te$) المعرفة بالنظامين البلوريين الرباعي وأحادي الميل. من أجل تحديد طاقتي التبادل و الارتباط إستعملنا تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE). تم حساب ثوابت الخلية، مواضع الذرات و بنية عصابات الطاقة للمركبات الثلاثية ABQ_2 في الحالة الأساسية. تبين ان المركبات $AlInS_2$ هي أنصاف نواقل ذات فجوات مباشرة، بينما $KBTe_2$ أنصاف نواقل ذات فجوات غير مباشرة. ثوابت المرونة المحسوبة تكشف ان مجموع المركبات $AlInS_2$ و $KBTe_2$ المدروسة تملك سلوكا مرنا ومستقرة ميكانيكيا. لإعطاء أحسن تقدير لفجوة الطاقة وظفنا تقريبا غير موضعي موصوف بدالية من النوع HSE06. النتائج المتحصل عليها على توافق جيد مع النتائج التجريبية و النظرية المتوفرة.

الكلمات المفتاحية: نظرية دالية الكثافة، اشباه الكمونات، الامواج المستوية، الخصائص البنيوية، الخصائص الإلكترونية، الخصائص المرونية، الخصائص الضوئية.

Résumé :

Dans cette thèse, on a utilisé la méthode des ondes planes et pseudo-potential dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés ternaires ABQ_2 ($A=K, Rb, Cs$; $B=Al, In$; $Q=S, Te$) de phases tétragonale et monoclinique. Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les paramètres de maille, les positions atomiques, la structure de bande et les propriétés optiques de ces composés ternaires ont été calculés à l'état fondamental. Les structures de bandes et les densités d'états montrent que ces matériaux ternaires $AlInS_2$ sont des semi-conducteurs directs à large bande interdite, tandis que les composés $KBTe_2$ sont des semi-conducteurs à gap indirect. Les constantes élastiques calculées révèlent que l'ensemble des composés $AlInS_2$ de phase tétragonale ont un caractère fragiles. Par contre dans la phase monoclinique, elles sont ductiles et sont stables mécaniquement. Pour donner une meilleure estimation d'énergie de gap une fonctionnel hybride du type HSE06 à été utilisée. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

Mots clé: DFT, ondes planes, pseudo-potentiels, propriétés structurales, propriétés électroniques, propriétés mécaniques, propriétés optiques.

Abstract :

In this thesis, we used the plane wave and the pseudopotential method in the framework of the density functional theory (DFT) to study the structural, electronic, elastic and optic properties of the ternary compounds ABQ_2 ($A=K, Rb$ and Cs , $B=Al, In$ and $Q=S, Te$) in the monoclinic and the tetragonal systems. For the determination of the exchange and correlation potential, we used the generalized gradient approximation (GGA). The calculated lattice parameters, atomic positions and band structure of ternary compounds were calculated in the ground state. The band structures and the state densities show that these ternary materials $AlInS_2$ are direct semiconductors with a wide band gap, while the $KBTe_2$ compounds are indirect gap semiconductors. The calculated elastic constants reveal that all the compounds $AlInS_2$ of tetragonal phase are of fragile character in contrast in the monoclinic phase are ductile and are mechanically stable. To give a better gap energy estimate a hybrid functional type HSE06 was used. The results obtained are in good agreement with the experimental and theoretical results available.

Key word: DFT, pseudo potentials, planes waves, electronic properties, structural properties, mechanical properties, optical properties.

REMERCEMENT

Cette thèse est l'aboutissement de quatre années de travail au laboratoire de recherche LPFA de la faculté des Sciences de l'Université Saad Dahlab de Blida. Je remercie le Professeur M. Benaamar, directeur du laboratoire, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je remercie aussi très chaleureusement, le Professeur Mohamed Sidoumou de l'Université de Blida pour avoir accepté la lourde charge comme rapporteur et de m'avoir proposé une telle thématique d'étude fructueuse et enrichissante, ainsi que pour son encouragement constant et la grande confiance qu'il m'a accordée et enfin pour son soutien en toutes circonstances au cours de ces quatre années de préparation de thèse.

J'exprime également toute ma reconnaissance et mes grands remerciements au co-promoteur, Mohamed Halit Professeur à l'Université de Laghouat. Cet homme, généreux de sa personne, a toujours su bien me guider au cours de mon travail, et ce, en partageant son précieux savoir et son enthousiasme débordant pour la physique. Cette personne, qui a toute ma gratitude, n'est pas seulement mon co-promoteur, mais est aussi un exemple sur les plans professionnel et personnel. Encore une fois, je remercie de tout cœur Monsieur Halit Mohamed, pour sa patience durant toutes les années de préparation de la thèse.

J'exprime mes sincères remerciements au Professeur Rachid Khelifi, doyen de la faculté des sciences, directeur de mon nouveau laboratoire de recherche (LPTHIRM) à l'Université de Blida, qui m'a fait l'honneur de bien vouloir présider le jury.

J'exprime toute ma reconnaissance au Laakel Said, Professeur à l'Université de Biskra, de s'être intéressé à mon travail et d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens à remercier tout aussi chaleureusement le Docteur Brahim Rekik, Maître de conférences A à l'Université de Blida et Mme le Docteur Saida Bourahla, Maître de conférences A à l'Université de Chlef, pour m'avoir fait l'honneur d'être parmi les membres de jury et pour m'avoir initié au domaine de la science des matériaux.

Je suis également très honoré de la présence au sein de mon jury du Docteur Abdour. Benmakhlouf Maître de conférences A à l'Université de Laghouat, dont la disponibilité et les compétences scientifiques m'ont été d'une grande aide. Je leur suis sincèrement reconnaissant pour toutes ses remarques pertinentes et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je tiens à remercier également le Professeur Mourad Derbal, Directeur du laboratoire LASICOM et Docteur Abdekader. Boumeddiene, maître de conférences A à l'Université de Blida et membre de laboratoire LASICOM, durant tout mon cursus de post-graduation.

Un grand merci à tous les autres membres du laboratoire LPFA, LTHIRM, LASICOM et LPM à l'Université de Laghouat, permanents, doctorants, en particulier l'équipe de Monsieur Mohamed Halit, Monsieur Said Maabed, pour les « coups de mains » qu'ils m'ont donné. Mais je n'aurais jamais pu arriver à ce résultat sans la collaboration des jeunes chercheurs, techniciens et personnels administratif. Je les en remercie chaleureusement.

Un grand remerciement s'adresse à ma très chère mère qui a fait beaucoup de sacrifices pour m'aider à terminer ce travail et à mon cher papa qui m'a encouragé et son soutien ne m'a jamais fait défaut durant toutes ces années d'études. Je n'oublie pas ma chère épouse pour sa patience et sa compréhension et qui m'a donné plus de force pour finaliser ma thèse.

Je transmets mes chaleureux sentiments à tous mes enfants : Yassine, Achouak et Sara et mes frères pour leurs patiences et encouragements pendant ces années de recherche et je suis très reconnaissant.

Finalement, Je tiens vivement à remercier mes amis, en particulier, Monsieur le Docteur Mohamed Sebaihi et mes proches frères Zerrouk, Abdelkader et Hayet pour leurs aides morale et matérielles.

TABLE DES MATIERES

RESUME	2
REMERCIEMENTS	3
TABLE DES MATIERES	5
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	9
Introduction	14
1. ETAT DE L'ART DES CHALCOGENURES ABQ_2	19
1.1. Introduction	19
1.2. Classification cristallographique des composés du type $A^I B^{III} Q_2^{VI}$	21
1.2.1. La structure ZnS	21
1.2.2. La structure NaCl	24
1.2.3. La structure de TlSe	25
1.3. Propriétés structurales et chimiques des composés $A^I B^{III} Q_2^{VI}$	30
1.4. Propriétés physiques des composés $A^I B^{III} Q_2^{VI}$	32
1.5. Formation des composés $A^I B^{III} Q_2^{VI}$	33
1.6. Synthèse des composés $A^I B^{III} Q_2^{VI}$	35
Références	37
2. APPROCHE THEORIQUE	42
2.1. Introduction	42
2.2. Equation de Schrödinger	43
2.3. Equation de Schrödinger et approximations	44
2.3.1. Approximation adiabatique	44
2.3.2. Approximation de Hartree	45
2.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	47
2.4.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn	47

2.4.2.	Equations de Kohn-Sham	49
2.4.3.	Fonctionnelle d'échange et corrélation	51
2.4.3.1.	Approximation de la densité locale (LDA)	51
2.4.3.2.	Approximation du gradient généralisé (GGA)	53
2.4.3.3.	Fonctionnelles Hybrides	54
2.5.	Résolution de l'équation de Schrödinger	54
2.5.1.	Méthodes des ondes-planes et les pseudo-potentiels	55
2.5.1.1.	Pseudo-potentiels	55
2.5.1.2.	Pseudo potentiel de Vanderbilt (ultra-soft)	57
2.5.2.	Ondes planes et théorème de Bloch	58
2.5.2.1.	Construction d'un cristal et théorème de Bloch	58
2.5.3.	Expression des équations de Kohn et Sham dans la base des ondes planes	59
2.5.4.	Maillage de la zone de Brillouin	59
2.6.	Cycle auto cohérent : calcul numérique par la DFT	61
2.7.	Méthode de calcul et le code CASTEP	63
2.8.	Propriétés physiques des matériaux	64
2.8.1.	Propriétés électroniques	64
2.8.1.1.	Densité d'états électronique (DOS)	65
2.8.2.	Propriétés mécaniques du solide	66
2.8.2.1.	Tenseur des contraintes	66
2.8.2.2.	Tenseur des déformations	67
2.8.2.3.	Tenseur d'élasticité	67
2.8.2.4.	Conditions de stabilité mécanique de Born	68
2.8.2.5.	Modules élastiques des solides	68
2.8.2.6.	Méthode de calcul des constantes élastiques	70
2.8.3.	Propriétés optiques des matériaux	70
2.8.3.1.	Fonction diélectrique	71
2.8.3.2.	Indice de réfraction	71
2.8.3.3.	Coefficient d'absorption	71
2.8.3.4.	Réflectivité	72
	Références	73
3.	ETUDE DES COMPOSES TERNAIRES $KInTe_2$	79

3.1.	Introduction	79
3.2.	Histoire des composés ternaires $KAlTe_2$ et $KInTe_2$	81
3.3.	Structure des composés $KBTe_2$	81
3.4.	Méthode de calcul et les paramètres de convergence des composés $KBTe_2$.	82
3.4.1.	Détails du calcul	82
3.4.2.	Choix des paramètres de convergence E_{cut} et N_{kpt} :	83
3.5.	Propriétés structurales des composés $KBTe_2$	84
3.5.1.	Optimisation de la structure	84
3.5.2.	Paramètres structuraux	85
3.6.	Propriétés électroniques des composés $KBTe_2$	88
3.6.1.	Structure de bande	89
3.6.2.	Densité d'états	92
3.6.3.	Analyse de la population de Mulliken	94
3.7.	Propriétés élastiques des composés $KBTe_2$	95
3.7.1.	Constantes élastiques C_{ij}	95
3.7.2.	Modules d'élasticité	96
3.7.3.	Représentation d'anisotropie	98
3.8.	Propriétés optiques des composés $KBTe_2$	101
3.8.1.	Fonction diélectrique	101
3.8.2.	Coefficient d'absorption	102
3.8.3.	Indice de réfraction	103
3.8.4.	Paramètre de Réflectivité	104
3.8.5.	Perte d'énergie	105
	Références	107
4.	ETUDE DES COMPOSES TERNAIRES $AInS_2$	112
4.1.	Structure cristalline des composés $AInS_2$	112
4.2.	Méthode de calcul et les paramètres de convergence des composés $AInS_2$	113
4.2.1.	Détails du calcul	113
4.2.2.	Choix des paramètres de convergence E_{cut} et N_{kpt}	113
4.3.	Propriétés structurales des composés $AInS_2$	115
4.3.1.	Optimisation de la structure	115
4.3.2.	Paramètres structuraux	115

4.4.	Propriétés électroniques des composés AlInS_2	119
4.4.1.	Structure de bande	120
4.4.2.	Densité d'états électronique	122
4.4.3.	Analyse de la population de Mulliken	124
4.5.	Propriétés élastiques des composés AlInS_2	126
4.5.1.	Constantes élastiques	126
4.5.2.	Modules d'élasticités	127
4.5.3.	Représentation de l'anisotropie	129
4.6.	Propriétés optiques des composés AlInS_2	133
4.6.1.	Fonctions diélectriques	133
4.6.2.	Coefficient d'absorption	135
4.6.3.	Indice de réfraction	136
4.6.4.	Réfectivité	137
4.6.5.	Perte d'énergie	138
	Références	139
5.	ETUDE DES PROPRIETES DES COMPOSES AlInS_2 DE PHASE MONOCLINIQUE	142
5.1.	Introduction	142
5.2.	Details de calcul	143
5.3.	Propriétés structurales des composés AlInS_2	144
5.4.	Propriétés électroniques des composés AlInS_2	149
5.4.1.	Structure des bandes électroniques	149
5.4.2.	Densité d'états	150
5.4.3.	Densité de charge électronique et propriétés des liaisons	152
5.5.	Propriétés mécaniques des composés AlInS_2	154
5.6.	Propriétés optiques des composés AlInS_2	159
	Références	165
	CONCLUSION	169
	APPENDICES	171

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1. Différents Chalcogénures ABQ_2 dans la phase ZnS.	22
Figure 1.2. Structure tétragonale de groupe d'espace $I4/mcm$ avec la formule unitaire $Z=4$ des composés ABQ_2 de type ZnS.	23
Figure 1.3. a) Polygones Tétradiques AQ_4 et BQ_4 b) Polygones tétradiques SA_2B_2 dans la phase tétragonales de groupe d'espace $I4/mcm$.	23
Figure 1.4. Structure ABQ_2 de Type II.	24
Figure 1.5. Structure ABQ_2 de type NaCl avec unité formulaire $Z=3$. Différents polygones octaédriques a) NaQ_4 et b) $B^{III}Q_4$ octaédriques.	25
Figure 1.6. Différents composés cristallisent dans la structure de type TlSe.	26
Figure 1.7. Structure ABQ_2 de phase TlSe avec $Z=4$. Différents polygones hexaédriques b) KTe_8 et c) $B^{III}Te_4$ Tétradiques.	28
Figure 1.8. Structure ABQ_2 de phase Monoclinique avec $Z=16$.	29
Figure 1.9. Structure de ABQ_2 dans la phase monoclinique de type α - $KFeS_2$ avec $Z=4$.	30
Figure 1.10. Formation des composés ternaires dans les systèmes $AI-B^{III}-Q_2^{VI}$ [45].	34
Figure 1.11. Diagrammes de phases des systèmes binaires $A_2^I Q^{VI} - B_2^{III} Q_3^{VI}$. a) $Li_2S - In_2S_3$, b) $Na_2S - In_2S_3$, c) $Na_2Se - In_2Se_3$, d) $Na_2Te - In_2Te_3$; e) $Li_2S - Ga_2S_3$; f) $Na_2S - Ga_2S_3$ [6, 41, 43].	35
Figure 1.12. Quelques monocristaux des composés $A^I B^{III} Q_2^{VI}$ [36, 40, 44].	36
Figure 2.1. Illustration schématique du potentiel réel en Z/r et du pseudo-potentiel V_{ps} , ainsi que de leurs fonctions d'onde associées, ψ et ψ_{pseudo} respectivement. A l'intérieur de r_c , Le pseudo potentiel est différent de Z/r et les pseudos fonctions.	57
Figure 2.2. Différentes étapes de calcul de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	61
Figure 2.3. Contraintes appliquées sur un système cubique.	66
Figure 3.1. Maille conventionnelle des composés a) $AlnS_2$, b) tétraèdre InS_4 et polyèdres AS_8 .	81
Figure 3.2. Energie totale en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} et $Nkpt$.	84

Figure 3.3. Evolution de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire des composés KAlTe_2 et KInTe_2 .	86
Figure 3.4. A-gap indirect et B-gap direct du semi-conducteur.	88
Figure 3.5. Première zone de Brillouin dans un système Tétragonal.	89
Figure 3.6. Structure des bandes d'énergie du KAlTe_2 et KInTe_2 calculée par GGA-PBE	90
Figure 3.7. Structure des bandes d'énergie du KInTe_2 et KAlTe_2 calculée par HSE06.	91
Figure 3.8. Densités d'état total et partielles par l'approximation GGA-PBE. a) KAlTe_2 ; b) KInTe_2 .	93
Figure 3.9. Cartographique de la densité de charge des composés KAlTe_2 et KInTe_2 .	95
Figure 3.10. Tracé de module de compressibilité B a) en 3D et b) les intersections de la surface avec les plans (xy), (xz) et (yz) pour les composés KAlTe_2 et KInTe_2 .	99
Figure 3.11. Tracé du module de Young E a) en 3D et b) les intersections de la surface avec les plans (xy), (xz) et (yz) pour les composés KAlTe_2 et KInTe_2 .	100
Figure 3.12. Fonction diélectrique des composés ternaires chalcogène KAlTe_2 et KInTe_2 .	101
Figure 3.13. Spectres d'absorption des composés ternaires chalcogène KAlTe_2 et KInTe_2 .	103
Figure 3.14. Partie réelle de l'indice de réfraction des composés ternaires chalcogène KAlTe_2 et KInTe_2 .	104
Figure 3.15. Spectre de réflectivité des composés ternaires chalcogène KAlTe_2 et KInTe_2 .	105
Figure 3.16 Spectre de perte d'énergie des composés ternaires KBTe_2	106
Figure 4.1. Energie totale en fonction de a) E_{cut} l'énergie de coupure et b) les points \vec{k} des composés AlInS_2 .	114
Figure 4.2. Variation de l'énergie totale en fonction de Volume de la maille primitive	117
Figure 4.3. Structure des bandes d'énergie des composés KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 calculées par GGA-PBE.	120
Figure 4.4. Structure des bandes d'énergie du KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 calculée par HSE06	121
Figure 4.5. Densité d'états des composés ternaires a) KInS_2 ; b) RbInS_2 et c) CsInS_2	124
Figure 4.6. Cartographie de la densité de charge de composé AlInS_2	126
Figure 4.7. Tracé en 3D du module de compressibilité B et les intersections de la surface avec les plans (ab), (ac) et (bc) pour les composés AlInS_2 .	131

Figure 4.8. Tracé en 3D du module de Young E et les intersections des surfaces avec les plans (xy) , (xz) et (yz) pour les composés $AInS_2$.	132
Figure 4.9. Spectres de la fonction diélectrique des composés $AInS_2$.	134
Figure 4.10. Spectre d'absorption des composés ternaires $AInS_2$.	135
Figure 4.11. Partie réelle d'indice de réfraction des composés ternaires $AInS_2$.	136
Figure 4.12 Spectre de reflectivité des composés ternaires $AInS_2$	137
Figure 4.13. Spectre de perte d'énergie des composés ternaires $AInS_2$	138
Figure 5.1.(a). Une maille élémentaire de la structure monoclinique en couches $AInS_2$ ($A=K, Rb$ ou Cs).	145
Figure 5.1. (b). Représentations polyédriques des couches ordonnées de la cellule unitaire $1 \times 2 \times 3$ de la structure monoclinique $AInS_2$.	145
Figure 5.2. Structure des bandes d'énergie calculée pour $AInS_2$ ($A=K, Rb, Cs$)	149
Figure 5.3. Zone de Brillouin pour une cellule primitive du monocristal $AInS_2$.	149
Figure 5.4. Densités des états totales et partielles (TDOS et PDOS) calculées pour $KInS_2$, $CsInS_2$ et $RbInS_2$	152
Figure 5.5. Tracés du contour des distributions de densité de charge pour les structures $AInS_2$ ($A = K, Rb, Cs$) (la valeur de densité de charge est donnée en $e/(A^\circ)^3$).	153
Figure 5.6. Représentation 3D de la dépendance directionnelle du module de Young (gauche) et de leur section dans certains plans (droite) pour les composés $KInS_2$, $CsInS_2$ et $RbInS_2$.	159
Figure 5.7. Spectres calculés pour les parties réelles ($\epsilon_1(\omega)$) et imaginaires ($\epsilon_2(\omega)$) de la fonction diélectrique pour les composés $KInS_2$, $RbInS_2$ et $CsInS_2$ pour les rayonnements incidents polarisés selon les trois principales directions cristallographiques.	160
Figure 5.8. Indice de réfraction calculé $n(\omega)$ (a) pour les rayonnements incidents polarisés le long des deux directions cristallographiques principales.	161
Figure 5.9. Dispersion de biréfringence pour les composés $KInS_2$, $RbInS_2$ et $CsInS_2$.	162
Figure 5.10. Spectres du coefficient d'absorption pour les composés $KInS_2$, $RbInS_2$ et $CsInS_2$ pour les rayonnements incidents polarisés selon les deux directions cristallographiques principales.	163
Figure 5.11. Spectres de la fonction de perte d'énergie pour les composés $KInS_2$, $RbInS_2$ et $CsInS_2$ pour des rayonnements incidents polarisés selon les deux directions cristallographiques principales.	164

Tableau 1.1. Système de cristallisation, point de fusion et le nombre de formula unit de quelques ABQ_2 .	31
Tableau 1.2. Quelques paramètres physiques du composé de stœchiométrie ABQ_2 .	32
Tableau 2.1. Principales familles de fonctionnelles d'échange-corrélation.	51
Tableau 2.2. Avantages et inconvénients de l'approximation LDA [19].	53
Tableau 3.1. Positions atomiques et paramètres de réseau des $KBTe_2$ (B= Al, In)	82
Tableau 3.2. Paramètres structurales des $KBTe_2$ (B= Al, In).	87
Tableau 3.3. Distance interatomique B-Te, A-Te des composés ternaires $KBTe_2$ (B=Al, In).	88
Tableau 3.4. Gap calculé par les deux approches GGA-PBE et HSE06.	91
Tableau 3.5. Charge des orbitales s, p, d, totale et la population de Mulliken du composé $KBTe_2$ (B=Al, In).	94
Tableau 3.6. Constantes élastiques C_{ij} du $KAlTe_2$ et $KInTe_2$ calculées par l'approche GGA-PBE.	96
Tableau 3.7. Module de cisaillement, le module de Young, module de compressibilité et le coefficient de poisson des composés $KBTe_2$.	98
Tableau 3.8. Valeurs de la partie réelle de $\epsilon_1(0)$ pour les composés $KAlTe_2$ et $KInTe_2$	102
Tableau 3.9. Valeurs des indices de réfraction $n(0)$ des composés $KBTe_2$	104
Tableau 4.1. Positions atomiques et paramètres de réseau des $AInS_2$ (A= K, Rb, Cs).	113
Tableau 4.2. Paramètres structuraux des $AInS_2$ (A= K ; Rb ; Cs).	115
Tableau 4.3. Energie de formation et l'énergie de chaque atome pour chaque composé $AInS_2$.	118
Tableau 4.4. Positions atomiques des atomes alcalins (K, Rb, Cs), In et de S.	119
Tableau 4.5. Distances interatomiques des tétraédres InS_4 et des antiprismatiques AS_8 .	119
Tableau 4.6. Valeurs de gap théorique et expérimentale des composés $AInS_2$.	121
Tableau 4.7. Charge totale des orbitales s, p, d, et la population de recouvrement de Mulliken du composé $AInS_2$ (A=K, Rb, Cs).	125
Tableau 4.8. Constantes élastiques C_{ij} des composés $AInS_2$.	127
Tableau 4.9. Modules de cisaillement, de Young, modules de compressibilité et les coefficients de poisson des composés $AInS_2$.	129
Tableau 5.1. Paramètres structuraux calculés et mesurés : paramètres de réseau (a, b et c, en Å) et b (en degré), volume (V, en Å ³), densité de masse (ρ , en g / cm ³) et déviation standard d pour les composés $AInS_2$.	146

Tableau 5.2. Coordonnées atomiques calculées (cal.) et expérimentales (Expt.) (x, y, z) pour les composés KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 . W.P: Positions de Wyckoff.	148
Tableau 5.3. Charges atomiques (en unités de la charge électronique e), distance interatomique importante (en Å) et populations des liaisons pour les systèmes AInS_2 (A = K, Rb, Cs).	154
Tableau 5.4. Constantes élastiques calculées (C_{ij} , en GPa) pour les cristaux monocliniques AInS_2 (A = K, Rb, Cs).	155
Tableau 5.5. Module de compressibilité calculé (B, en GPa), module de cisaillement (G, en GPa), module de Young (E, en GPa), coefficient de Poisson (ν) et rapport B / G pour les composés KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 . Les indices V, R et H correspondent aux approximations de Voigt	157
Tableau 5.6. Indice de réfraction calculé n_{\parallel} et n_{\perp} pour les composés KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 , ainsi que les données calculées et expérimentales correspondantes pour certains composés isostructuraux.	162

INTRODUCTION GENERALE

L'étude des propriétés des matériaux a un impact particulier sur les progrès technologiques et industriels. Le développement de ce domaine est basé sur la fabrication, la caractérisation des matériaux d'une part et sur la modélisation physique par simulation numériques d'autre part. L'étude théorique basée sur la simulation numérique joue un rôle de plus en plus prépondérant dans de nombreux domaines, allant de la physique de solide à la chimie moléculaire.

De nos jours, en physique de la matière condensée, les calculs des premiers principes « ab-initio » pour la simulation des propriétés physiques des matériaux sont beaucoup utilisés. La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory, DFT)[1] développée par Hohenberg-Kohn[2] et Kohn-Sham [3], est actuellement la théorie la plus utilisée dans ce type de calcul. Cette méthode permet d'obtenir une large gamme d'informations sur l'origine microscopique des propriétés de ces matériaux. La plus importante caractéristique de la modélisation du premier principe à base de la DFT est qu'elle peut explorer le comportement physico-chimique de la matière dans des conditions extrêmes inaccessibles à l'expérience. Le caractère prédictif de la technique de la DFT permet de prédire de nouveaux matériaux et de nouvelles applications pour des matériaux connus. Dans l'attente de la confirmation par l'expérience.

Les composés ternaires semi-conducteurs de la famille chalcogénures avec la formule générale $A^I B^{III} Q^{VI}_2$ (A^I = métal alcalin, Cu, Ag, B^{III} = Al, Ga, In, Tl ; Q = S, Se, Te) sont des matériaux importants du point de vue théorique et technologique. En raison de leur riche structure chimique et de leurs propriétés physiques intéressantes, ces matériaux attirent l'attention d'un grand nombre de chercheurs[4-8]. Certains de ces composés sont des matériaux prometteurs pour les dispositifs optiques non linéaires. De nos jours, la majorité du travail effectué sur cette famille de matériaux a été concentrée sur les composés à base de lithium, à savoir les matériaux $LiBQ_2$, $NaBQ_2$, $CuBQ_2$ et $AgBQ_2$ ont fait l'objet d'une large étude expérimentale et théorique [9-12] vue leurs implications dans plusieurs

domaines technologiques. Dans ce cadre, les composés ternaires à base de Li ou Na ont montré un large éventail d'application dans différents dispositifs optoélectronique notamment dans les convertisseurs d'énergie solaire, les diodes électroluminescentes (LED) et comme des matériaux pour l'optique non linéaire (ONL) et les détecteurs [10, 13].

Pratiquement, plusieurs composés n'ont pas encore été synthétisés et étudiés et cela est lié, en grande partie, aux difficultés techniques de production de ces composés. La classification de ces matériaux est basée sur l'analyse des ratios de rayons ioniques et les types de construction de cristal de ces composés. Cette classification montre que la variation dans la structure cristalline des composés de type $A^I B^{III} Q^{VI}_2$ dépend directement de la grandeur du rapport des rayons ioniques de métal alcalin (A^I) à chalcogène (Q^{VI}).

Le présent travail porte sur deux types de structures de composés remarquables qui comprennent une vaste collection de matériaux semi-conducteurs. Notre choix a porté sur ce thème car il s'agit d'un sujet d'actualité qui intéresse aujourd'hui beaucoup de chercheurs de la vie scientifique et technologique. Il s'est agi de mettre la lumière sur une large famille de matériaux ternaires semi-conducteurs avec la stoechiométrie générale ABQ_2 .

Suite à notre recherche bibliographique durant cette thèse sur l'ensemble de ces composés on a constaté que les composés $KBTe_2$ ($B=Al, In$) et $AlnS_2$ ($A=K, Rb, Cs$) ont suscité moins d'importances. Ces composés ont été synthétisés pour la première fois dans les années 1970, dont le but de déterminer et étudier leurs structures cristallines[14-16]. Lowe-Ma et al et Eisenmann en 1991[17, 18], ont synthétisé le composé $KInS_2$ comme céramique pour l'application dans l'optique. Zheng et al[4], ont déterminé une autre phase des composés $KInS_2$ et $NaInS_2$ à partir d'une technique de synthèse simple. Récemment, Fu Qiang Huang et al [5], ont présenté les détails de la structure cristalline et analysé les propriétés électroniques de di-sulfure et di-séléniure de rubidium à base d'indium. En 2007, Hui-Yi Zeng et ses collaborateurs[19], ont découvert des fenêtres transparents de nouveaux matériaux de $RbInS_2$ et $CsInS_2$ qui s'étendent dans la région infrarouge lointaine. Le travail présenté dans ce manuscrit est donc issu de ce constat. C'est avec perspective que nous nous sommes intéressés à de nouveaux composés semi-conducteurs ternaires pour étudier leurs propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques à cause de leurs utilisations dans les différents domaines physique, photovoltaïques, chimiques et technologiques. On s'est fixé comme objectif principale, d'étudier les propriétés physiques

des composés KAlTe_2 et KInTe_2 dans la phase tetragonale et KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 dans les deux phases tetragonale et monoclinique dans une étude modélisatrice par la DFT. Le formalisme des pseudo-potentiels et des ondes planes avec l'approximation du gradient généralisé GGA implémentée dans le code CASTEP est adopté.

- Le premier chapitre donne quelques généralités sur les propriétés physiques de la famille des semi-conducteurs $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}\text{Q}^{\text{VI}}_2$ et présente l'état de l'art des composés considérés.
- Dans le deuxième chapitre on expose les outils théoriques utilisés pour réaliser l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques. On donne ainsi un bref aperçu sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la technique des pseudo-potentiels et l'approximation du gradient généralisé (GGA).
- Le troisième et le quatrième chapitre ont été consacré à la présentation des résultats de nos calculs de composé KAlTe_2 , KInTe_2 , KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 cristallisent dans la phase tetragonale avec une discussion parallèle et une comparaison de ceux-ci avec les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature.
- Le dernier chapitre regroupe les résultats issus de nos différents calculs concernant les propriétés physiques des matériaux AInS_2 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) dans la phase monoclinique.
- Les propriétés visées dans cette étude sont les propriétés électroniques (l'énergie de gap et structure des bandes d'énergie, la densité d'état, la densité de charge, la nature de liaison), les propriétés mécaniques (constantes élastiques, modules d'élasticité et la température de Debye) et les propriétés optiques (fonction diélectrique, coefficient d'absorption, réflectivité et perte d'énergie). Finalement, on termine par une conclusion générale qui rassemble tous les principaux résultats de ce travail.

REFERENCES

- [1] N. Argaman and G. Makov, "Density functional theory: An introduction," *American Journal of Physics*, vol. 68, pp. 69-79, 2000.
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.
- [3] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Physical Review*, vol. 140, pp. A1133-A1138, 1965.
- [4] R.-B. Zheng, J.-H. Zeng, M.-S. Mo, and Y.-T. Qian, "Solvothermal synthesis of the ternary semiconductor $A\text{InS}_2$ ($A = \text{Na}, \text{K}$) nanocrystal at low temperature," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 82, pp. 116-119, 2003.
- [5] F. Q. Huang, B. Deng, D. E. Ellis, and J. A. Ibers, "Preparation, structures, and band gaps of RbInS_2 and RbInSe_2 ," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, pp. 2128-2132, 2005.
- [6] K. Feng, D. Mei, L. Bai, Z. Lin, J. Yao, and Y. Wu, "Synthesis, structure, physical properties, and electronic structure of KGaSe_2 ," *Solid State Sciences*, vol. 14, pp. 1152-1156, 2012.
- [7] D. Friedrich, M. Schlosser, and A. Pfitzner, "Synthesis, Crystal Structure, and Physical Properties of two Polymorphs of CsGaSe_2 , and high temperature X-ray diffraction study of the phase transition kinetics," *Crystal Growth & Design*, 2016.
- [8] D. Friedrich, M. Schlosser, R. Wehrich, and A. Pfitzner, "Polymorphism of CsGaS_2 —structural characterization of a new two-dimensional polymorph and study of the phase-transition kinetics," *Inorganic Chemistry Frontiers*, vol. 4, pp. 393-400, 2017.
- [9] L. Isaenko, I. Vasilyeva, A. Merkulov, A. Yelisseyev, and S. Lobanov, "Growth of new nonlinear crystals LiMX_2 ($M = \text{Al}, \text{In}, \text{Ga}$; $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) for the mid-IR optics," *Journal of Crystal Growth*, vol. 275, pp. 217-223, 2005.
- [10] L. Isaenko, A. Yelisseyev, S. Lobanov, A. Titov, V. Petrov, J. J. Zondy, P. Krinitsin, A. Merkulov, V. Vedenyapin, and J. Smirnova, "Growth and properties of LiGaX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) single crystals for nonlinear optical applications in the mid-IR," *Crystal Research and Technology*, vol. 38, pp. 379-387, 2003.

- [11] G. Marín, C. Rincón, S. M. Wasim, C. Power, and G. Sánchez Pérez, "Temperature dependence of the fundamental absorption edge in CuInTe₂," *Journal of Applied Physics*, vol. 81, pp. 7580-7583, 1997.
- [12] A. Protasenya, M. Zolotarev, and A. Poplavnoi, "Band structure and density of valent states in AgAlSe₂ and AgAlTe₂," *Soviet Physics Journal*, vol. 26, pp. 517-520, 1983.
- [13] L. Isaenko, A. Yelisseyev, S. Lobanov, P. Krinitsin, V. Petrov, and J.-J. Zondy, "Ternary chalcogenides LiBC₂ (B= In, Ga; C= S, Se, Te) for mid-IR nonlinear optics," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 352, pp. 2439-2443, 2006.
- [14] H. Schubert and R. Hoppe, "Zur Kenntnis der RbInS₂-Strukturfamilie," *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 25, pp. 886-887, 1970.
- [15] J. Weis, H. Schäfer, and G. Schön, "Neue ternäre Telluride und Selenide der Alkalimetalle mit Elementen der 3. Hauptgruppe," *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 31, pp. 1336-1340, 1976.
- [16] E. R. Franke and H. Schäfer, "Zur Strukturchemie ternärer Telluride der Alkali- und Erdalkalimetalle mit den Elementen der 3. Hauptgruppe/On the Structural Chemistry of Ternary Tellurides of Alkali- and Earthalkalimetals with the Group-(III)-Elements," *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 27, pp. 1308-1315, 1972.
- [17] D. O. K. C. K. LOWE-MA, AND T. A. VANDERAH "On the Crystal Structure of KInS₂-I " *JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY* vol. 92, pp. 520-530, 1991.
- [18] B. E. a. A. Hofmann, "Crustal structure of potassium phyllo-dithio-indate(III), KInS₂," *ZeitschriF Fur Kristallographie*, vol. 195, pp. 318-319, 1991.
- [19] H.-Y. Zeng, F.-K. Zheng, R.-P. Chen, Z.-C. Dong, G.-C. Guo, and J.-S. Huang, "Reactive flux syntheses, crystal structures and band gaps of AInS₂ (A= Rb, Cs)," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 432, pp. 69-73, 2007.

CHAPITRE 1

1. ETAT DE L'ART DES CHALCOGENURES ABQ_2

1.1. Introduction

La science des matériaux comporte un grand nombre de domaines importants dont celui des polymères, des matériaux composites et des semi-conducteurs. Elle constitue à ce titre un axe très actif de la recherche et des technologies modernes.

Depuis longtemps, un intérêt particulier a été porté sur les semi-conducteurs qui sont, à la base de nombreuses technologies de pointe en électronique, électronique quantique, aérospatiale et énergie solaire. De ce fait leur rôle dans les futures industries ne cessera de prendre plus d'importance.

La combinaison de deux éléments chimiques ou plus, quand cela est possible, donne en général un nouveau matériau avec des propriétés totalement différentes. Ceci donne aux chercheurs un grand choix pour mettre au point de nouveaux matériaux ayant des qualités particulières tant recherchées.

Les composés ternaires chalcogénures de la stœchiométrie ABQ_2 dérivant des systèmes $A^I B^{III} Q_2^{VI}$ ($A^I = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Cu}$; $B^{III} = \text{Al, Ga, In, Tl}$; et $Q^{VI} = \text{S, Se, Te}$) ont suscité un grand intérêt en raison de leurs riches structures chimiques, leurs remarquables propriétés physico-chimiques et leur stabilité chimique [1]. Ces composés sont des semiconducteurs avec un gap d'énergie variant entre 0,9 eV et 4 eV [2, 3] qui peuvent être utilisés dans des applications pratiques. Ils sont prometteurs dans plusieurs domaines, tels que l'électro-optiques, l'optique non-linéaires, la luminescence, la détection, la pyroélectricité et la piézoélectricité [3-9].

La majorité des recherches menées sur les composés ternaires ABQ_2 ont porté sur les composés à base de cuivre $CuBQ_2$ [10-12], de l'argent $AgBQ_2$ [13-17] et du lithium $LiBQ_2$ [3, 18-20].

De plus, plusieurs études ont été faites pour comprendre les nombreuses propriétés des composés ternaires de Chalcogénures [21-25]. Par exemple, Isaenko et al. ont synthétisé

LiInSe₂ et ont déterminé ses propriétés optiques linéaires [22]. Atuchin et al. ont étudié expérimentalement les propriétés électroniques de LiGaS₂ et la nature de la liaison chimique [23]. Weiss et al. ont rapporté, pour la première fois, la structure cristalline de NaBQ₂ et KBQ₂ (B = Al, Ga et Q = Se, Te) [24].

Le composé de Chalcogénures ternaire CsGaQ₂ (Q = S, Se) peut être un candidat potentiel pour des applications optoélectroniques. Friedrich et al. [21, 25] ont synthétisé ce composé à basse et haute température. Ils ont constaté qu'une transition de phase irréversible de CsGaS₂-mC64 à -CsGaS₂-mC16 se produit à des températures supérieures à 580 °C, tandis que la transition de phase irréversible CsGaSe₂-mC64 à CsGaSe₂-mC16 se produit à des températures supérieures à 600 °C. Ils ont déterminé aussi les propriétés physiques des deux polymorphes de CsGaQ₂. À basse température, CsGaQ₂-mC64 (Q = S, Se) cristallise dans une structure de type TlGaSe₂ [26].

Les Chalcogénures ternaires à base d'aluminium et de gallium KBQ₂, (B=Al, Ga et Q= Se, Te), ont été étudiés pour la première fois par Schäfer[24]. Kim et Hughbanks [27] ont synthétisé et déterminé leurs structures cristallines. La synthèse, la caractérisation par XRD et la mesure de la largeur de la bande interdite du gallium sélénide KGaSe₂ ont été rapportées par Feng et ses collaborateurs[28]. Récemment une étude théorique des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques du composé KAlQ₂ (Q= Se et Te) a été également effectuée par Benmakhlouf et al [29].

Les systèmes ternaires de Chalcogénures à base d'indium ont suscité moins d'intérêts. Ils ont été mis en œuvre pour identifier de nouveaux composés pour des utilisations pratiques, notamment pour leurs applications possibles dans les céramiques optiques[22]. Müller et al a rapporté le groupe d'espace Cc de type de structure TlGaSe₂ [30], tandis qu'un travail ultérieur a indiqué que cette structure est plus correctement décrite dans le groupe d'espace C₂/c avec des coordonnées atomiques transformées très similaires à KInS₂ [31].

D'autres composés rapportés peuvent être iso structuraux avec TlGaSe₂ et KInS₂ comme les composés KInSe₂, (Rb, Cs) InS₂ [32], (K, Rb, Cs) TlS₂ [33], TlAlS₂, TlAlSe₂, (Tl, Rb) GaS₂ et TlInS₂ [26].

Les composés à base d'indium AlnQ₂ ont un intérêt dans l'évaluation des propriétés physiques telles que les propriétés structurales, électroniques et optiques et dans la conception et la fabrication de dispositifs optoélectroniques. L'incorporation de sodium permet d'améliorer la morphologie du film et d'augmenter la concentration des porteurs

[34]. Cependant, pour les films de CuInS_2 , riches en Indium (In) et sans incorporation de sodium, les rendements cellulaires sont limités à moins de 2%. Récemment, Kudo a rapporté que NaInS_2 notait une activité photo catalytique de l'hydrogène sous irradiation par la lumière visible [35].

Plusieurs de ces composés ternaires ABQ_2 n'ont pas été encore synthétisés et étudiés. Ceci est lié, en grande partie, aux difficultés techniques de production de ces composés. De nombreuses propriétés fondamentales restent à déterminer avec précision.

1.2. Classification cristallographique des composés du type $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{Q}_2^{\text{VI}}$

L'analyse des ratios des rayons ioniques et les types de construction cristalline des composés montre que la variation dans la structure cristalline des composés de type ABQ_2 dans les systèmes $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{Q}_2^{\text{VI}}$ dépend directement de la grandeur δ qui est le rapport entre les rayons ioniques de métal alcalin (A^{I}) et les chalcogènes (Q^{VI}) ($\delta = \frac{R_{\text{A}}}{R_{\text{Q}}}$).

Les structures cristallines des composés ternaires ABQ_2 peuvent être classées en trois types : ZnS, NaCl et TlSe [6, 36, 37]. La densité, le point de fusion et la largeur de la bande interdite dépendent directement de la somme des nombres atomiques des éléments (ΣZ) pour les composés de structure cristalline de même type, ce qui permet de prédire certaines propriétés de ces composés. La diminution du point de fusion T_{F} avec l'augmentation de ΣZ montrent une faible stabilité avec une diminution d'une partie de la liaison métallique. Ceci a été confirmé par la décroissance du gap E_{g} avec la croissance de ΣZ . Le nombre de motif est : $Z=3$ pour le type NaCl, $Z=4$ pour le type ZnS et le type TlSe contient trois cas: $Z= 4, 16$ et 32 .

1.2.1. La structure ZnS

Les composés ternaires ABQ_2 dont A est soit du cuivre (Cu), de l'argent (Ag) ou du lithium (Li), B = Galium (Ga), Indium (In) ou Thallium (Tl), Q= Soufre (S), Sélénium (Se) ou Tellure (Te), sont des dérivés des structures cristallines de type Zinc Blend (ZnS) et appartiennent à la classe du groupe I (Figure 1.1). Le nombre de motifs est $Z=4$.

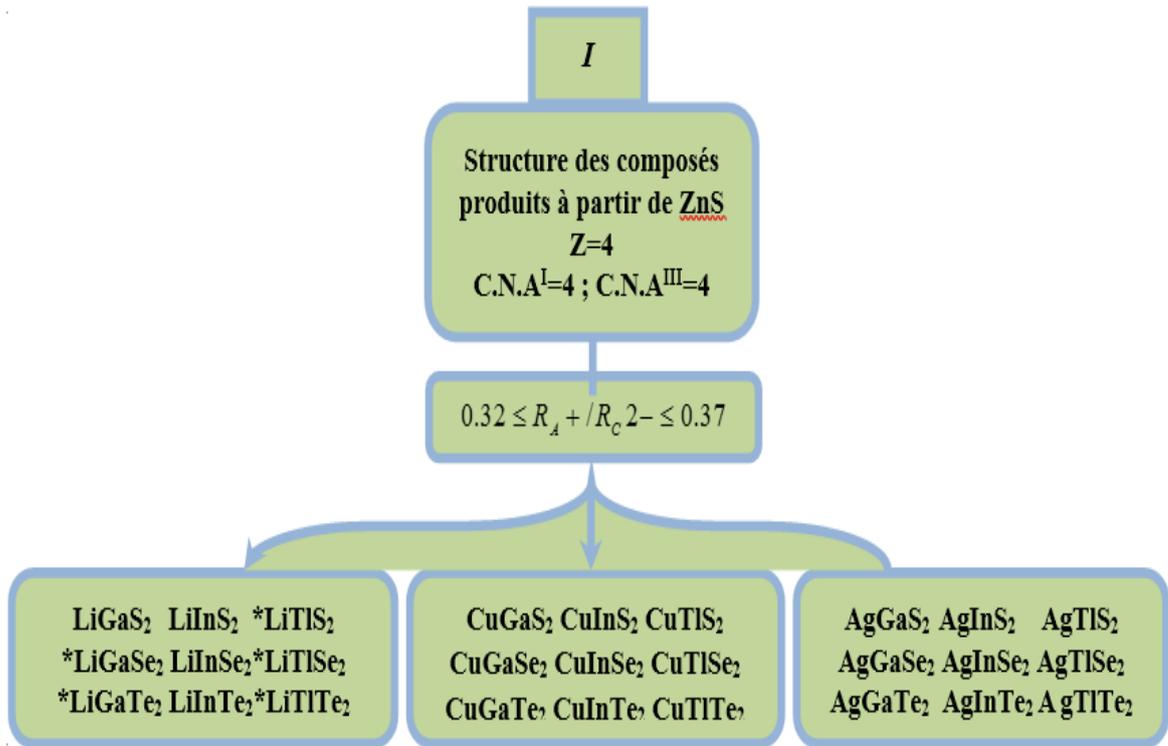


Figure 1.1. Différents Chalcogénures ABQ₂ dans la phase ZnS.

La structure des Chalcogénures ABQ₂ (A= Li, Cu, et Ag, B= In, Ga et Tl Q= S, Se et Te), peut être obtenue en doublant la structure Zinc Blend (ZnS) le long de l'axe *c* avec le remplissage des sites du réseau. L'atome A reste au niveau de son site à chaque fois, le plan (001) est occupé par l'atome cationique B comme le montre la figure (1.2). En conséquence, le cation est lié tétraédriquement par quatre anions Q (figure 1.3.a) et chaque anion est lié tétraédriquement par deux cations A et deux cation B (figure 1.3.b); le nombre de coordination atomique tétraédrique de A^I et B^{III} étant de 4. Les unités structurales de base sont les tétraédriques A^IQ₄^{VI} et les B^{III} Q₄^{VI} (Figure 1.3.a, b). Le tétraèdre n'est plus régulier mais il est déformé le long de l'axe *c* de telle sorte que le rapport de Zoltan Kish et al. ($0.32 \leq R_A/R_Q \leq 0.37$) est vérifié [6, 36].

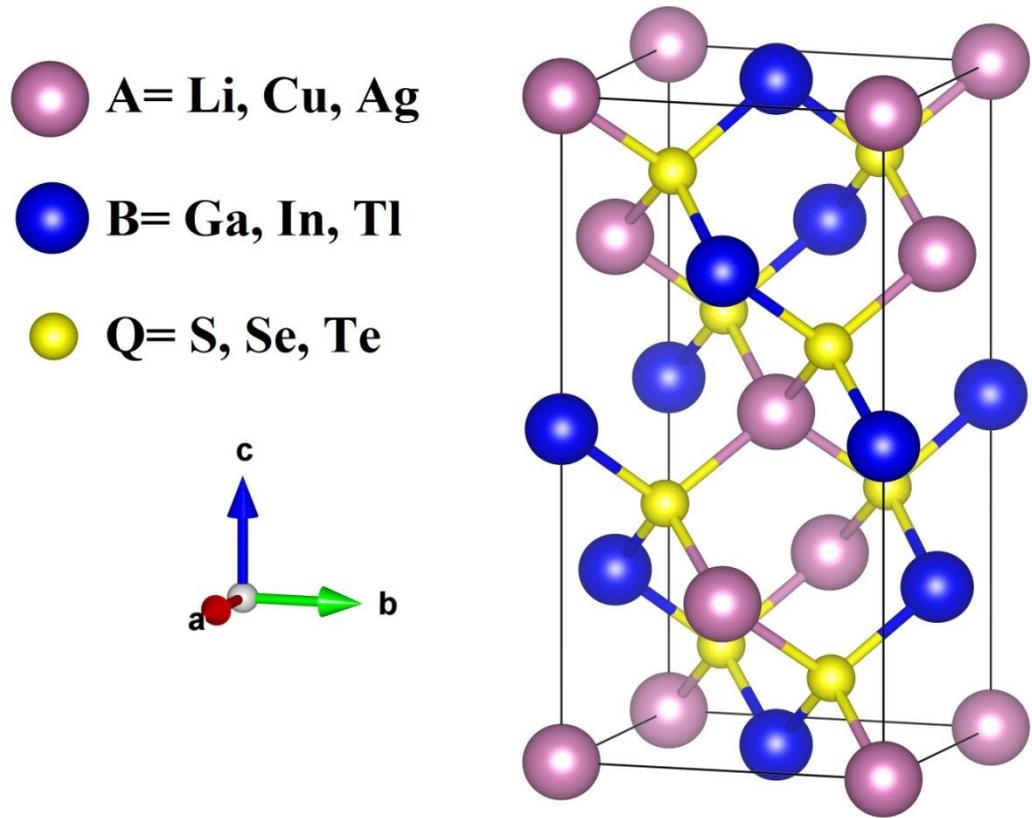


Figure 1.2. Structure tétragonale de groupe d'espace $I4/mcm$ avec la formule unitaire $Z=4$ des composés ABQ_2 de type ZnS .

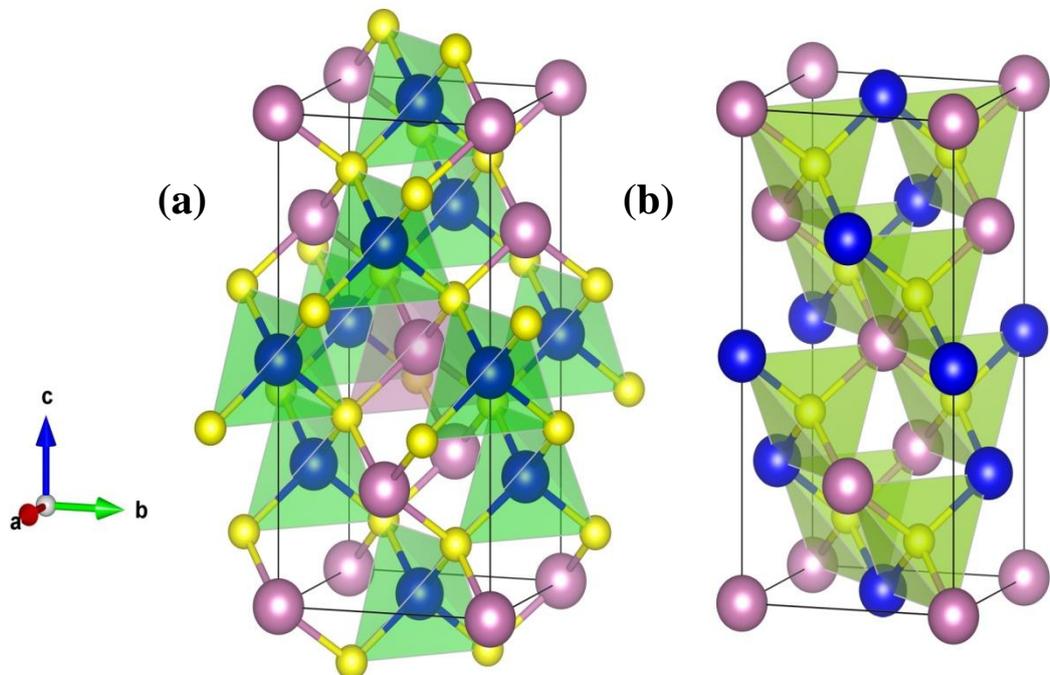


Figure 1.3. a) Polygones tétraédriques AQ_4 et BQ_4 b) Polygones tétraédriques SA_2B_2 dans la phase tétragonales de groupe d'espace $I4/mcm$.

1.2.2. La structure NaCl

La structure tétraédrique des Chalcogénures ternaires à base de Sodium (Na), de formule $\text{NaB}^{\text{III}}\text{Q}_2^{\text{VI}}$ (B=In, Ga et Tl, Q= S ou Se) appartient au type-II (Figure 1.4) qui peut être considérée comme une double structure de NaCl le long de l'axe *c* avec le remplissage des sites du réseau [6, 36].

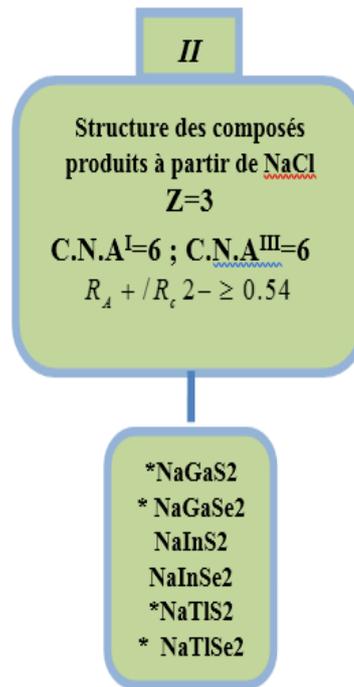


Figure 1.4. Structure ABQ_2 de type II.

Le réseau de type NaCl est occupé par des cations Na ou B et par des anions Q. Dans une structure ternaire de Chalcogénures, les cations B peuvent être remplacés par un cation de valence plus élevée ou un cation de valence inférieure qui occupe le réseau cationique d'une manière ordonnée selon la Figure 1.5a. La symétrie est réduite à cause des trois types de cations (B) qui conduit à une maille conventionnelle de $Z=3$ comparée à une maille conventionnelle de $Z= 4$ dans la structure NaCl.

La valeur de δ est comprise dans l'intervalle 0,51- 0,54 pour NaInS_2 et NaInSe_2 qui sont dérivées des structures cristallines de NaCl et sont iso-structurales avec $\alpha\text{-NaFeO}_2$. Les couches d'atomes A^{I} et B^{III} sont en alternance avec des couches Q de telle manière que les deux types de cations forment un octaèdre (Figure 1.5b-c) et sont entourés par les ions de chalcogénures avec un arrangement ordonné dont le nombre de coordination de A^{I} et B^{III} est 6.

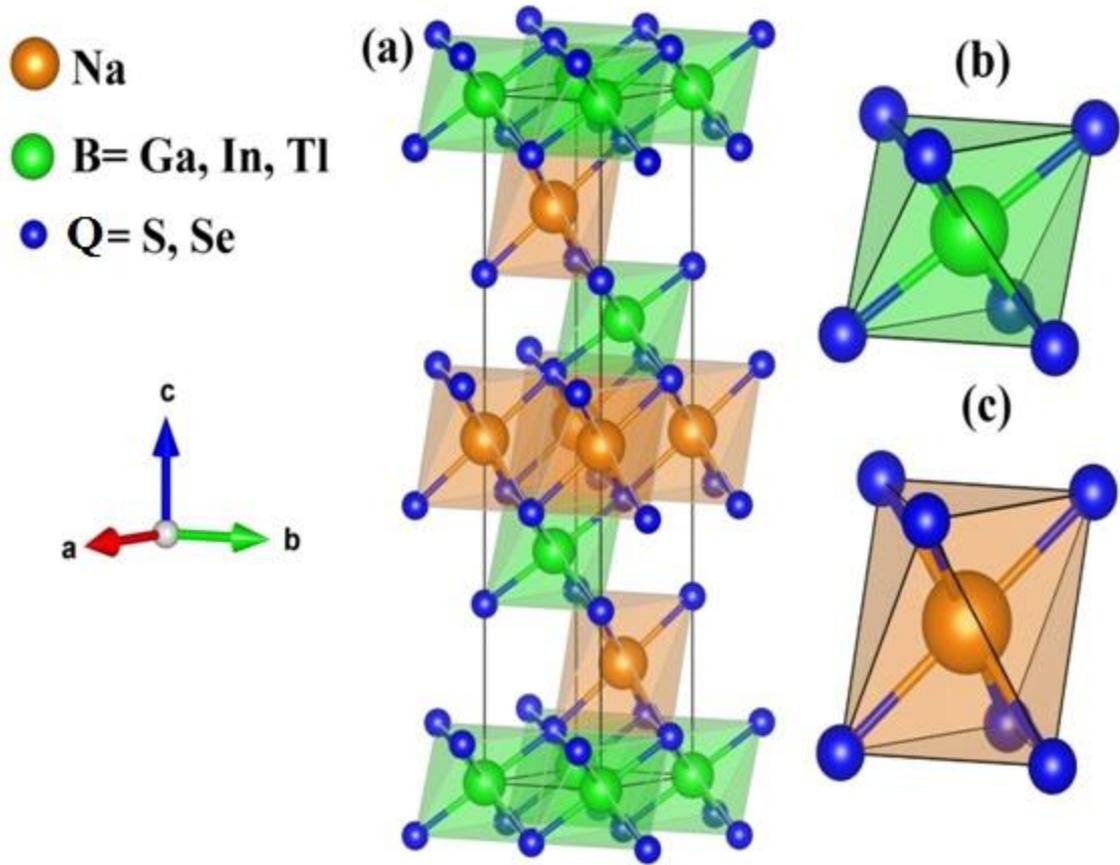


Figure 1.5. Structure ABQ_2 de type NaCl avec une unité formulaire $Z=3$. Différents polygones octaédriques b) NaQ_6 et c) $B^{III}Q_6$ octaédriques.

1.2.3. La structure de TlSe

Selon les données cristallographiques, les composés $NaGaTe_2$, $NaInTe_2$, $KInTe_2$, $KGaSe_2$, $KInSe_2$, $KGaTe_2$, $KInS_2$, $KTlS_2$, $RbInS_2$, $CsInS_2$, $RbTlS_2$, $CsTlS_2$ et $CsGaS_2$ cristallisent dans une structure dérivée de celle de TlSe (Figure 1.6)[6, 36]. Ils appartiennent au type structural III.

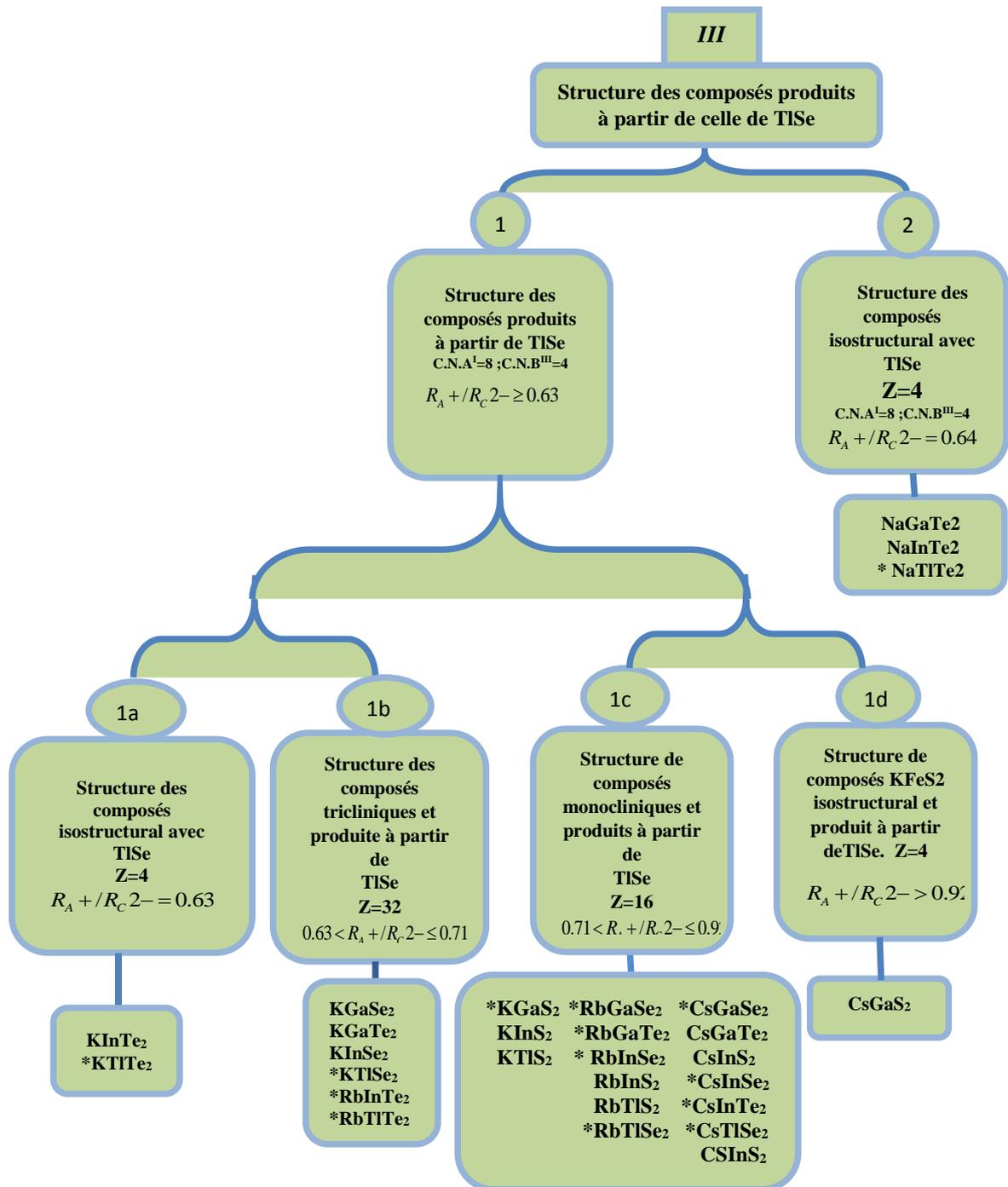


Figure 1.6. Différents composés cristallisants dans la structure de type TlSe.

Les composés de type TlSe sont considérés comme $Tl^I Tl^{III} Se_2$ puisque les atomes de thallium (Tl) occupent deux différentes positions cristallographiques dans la structure cristalline [6]. On peut considérer que le nombre d'oxydes pour Tl^I est égal à +1 et pour Tl^{III} il est égal à +3. Les atomes de Thalium (Tl^I) sont disposés dans les centres de cubes qui sont légèrement déformés et tordus par un petit angle dans lesquels les atomes de Sélénium sont (vertices) avec un nombre de coordination de $Tl^I = 8$. Les atomes Tl^{III} sont disposés aux centres d'un tétraèdre de nombre de coordination égale à 4 et forment des

chaines entourées par les atomes de Sélénium (Se). En conséquence, dans la structure des composés du type ABQ_2 , les atomes A occupent les sites TI^I alors que les atomes B occupent les sites TI^{III} , de façon que le nombre de coordination de A = 8 et celui de B = 4. Les composés de structure cristalline dérivée de $Tl^I Tl^{III} Se_2$ (structure de type III) peuvent être divisés en deux groupes. Le premier groupe (1) comprend les composés $KInTe_2$, $KGaSe_2$, $KInSe_2$, $KGaTe_2$, $KInS_2$, $KTlS_2$, $RbInS_2$, $RbTlS_2$, $CsInS_2$ et $CsTlS_2$, pour lesquels δ varie dans la gamme 0,63-0,92 alors que le δ du composé $CsGaS_2$ est à peu près égal à 0,92. La valeur calculée de δ doit être considérée comme grande pour les composés $A^I GaQ_2^{VI}$ car les rayons ioniques des Chalcogénures dans ces composés diminuent en raison de la polarisation élevée de l'ion Ga^{+3} qui a un petit rayon de 0,062 nm et une charge élevée. Par conséquent, une partie de la densité électronique des Chalcogénures se déplace vers Ga^{+3} et le rayon ionique de ces éléments diminue[6]. Par conséquent, comme exemple le facteur δ est supérieur à 0,63 pour le composé $KGaTe_2$ et il est supérieur à 0,92 pour le composé $CsGaS_2$.

Une analyse de la structure cristalline des composés de ce groupe et des valeurs δ montre que cette distorsion de la structure du type $Tl^I Tl^{III} Se_2$ est liée spécifiquement à la grandeur δ . Par conséquent, ce premier groupe avec $\delta \geq 0,63$ peut être divisé en quatre sous-groupes tels que 1a, 1b, 1c et 1d (Figure 1.6).

- Le sous-groupe **1a** comporte un composé $KInTe_2$ avec $\delta = 0,63$, qui est iso-structure avec $Tl^I Tl^{III} Se_2$ et le nombre Z dans la maille conventionnelle de la structure cristalline est égal à 4.

La figure 1.7 représente la maille conventionnelle dans la phase tétragonale du groupe d'espace $I4/mcm$ du composé $KBTe_2$ (B= In, Tl) avec les deux types de coordinations des anions K et les cations In et Tl.

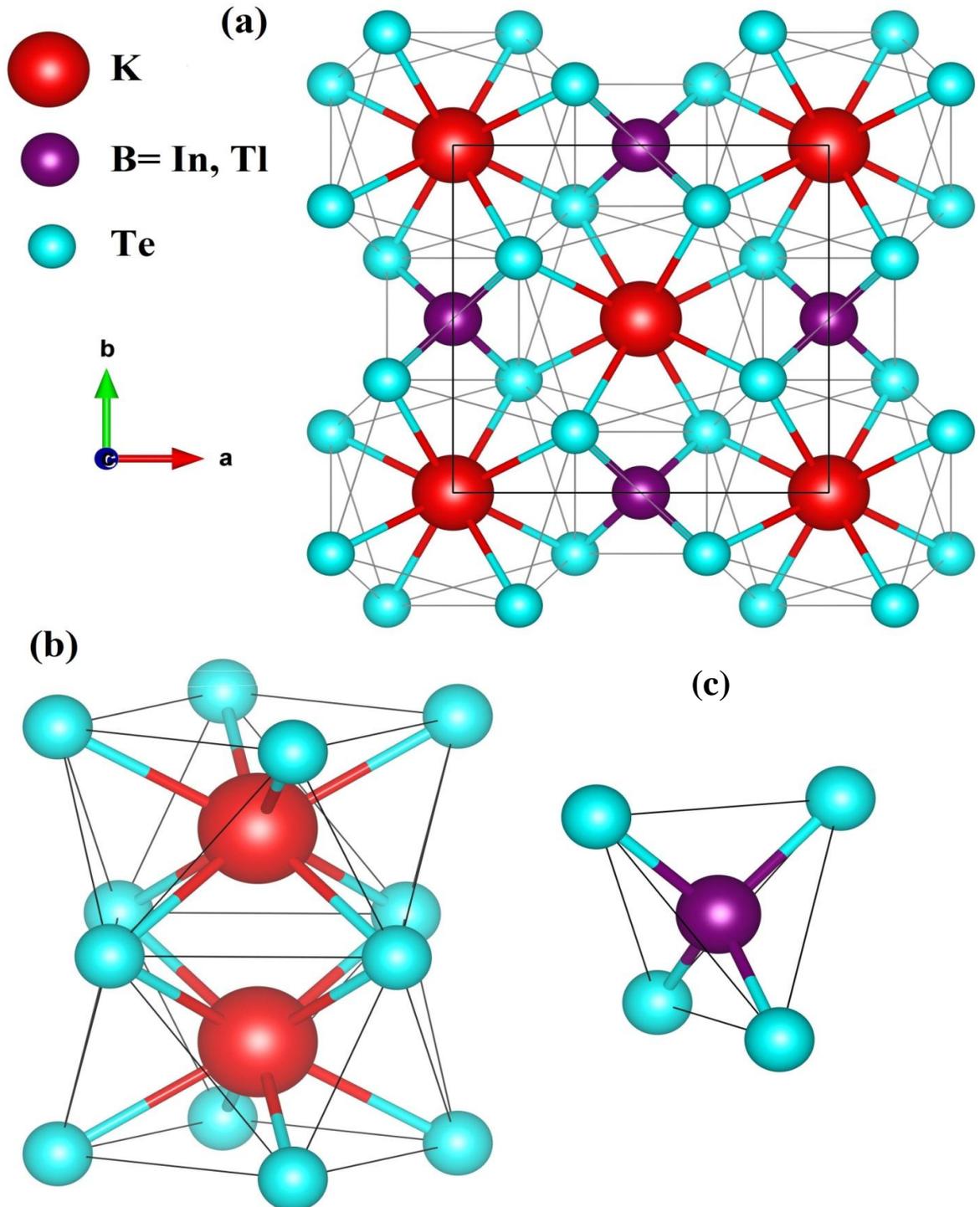


Figure 1.7. Structure ABQ_2 de phase $TlSe$ avec $Z=4$. Différents polygones hexaédriques b) KTe_8 et c) $B^{III}Te_4$ Tetraédriques.

- Le sous-groupe **1b** est composé de $KGaSe_2$, $KGaTe_2$ et $KInSe_2$ dont δ est compris entre 0,63 et 0,71. La structure de ces composés est triclinique qui peut être considérée comme pseudo-tétraгонаle $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [6]. La maille primitive est formée d'une combinaison de 8 mailles de $Tl^I Tl^{III}Se_2$ avec $Z= 32$.

- Le sous-groupe **1c** contient les composés KInS_2 , RbInSe_2 , CsInS_2 , KTlS_2 , RbTlS_2 et CsTlS_2 dont $0,71 < \delta \leq 0,92$. Ces composés cristallisent dans le système monoclinique avec la structure qui est du type KFeS_2 . La maille primitive est formée d'une combinaison de mailles de $\text{Tl}^{\text{I}} \text{Tl}^{\text{III}} \text{Se}_2$ pour $Z=16$ (figure 1.8). Dans cette structure les atomes sont disposés selon des formes des couches.

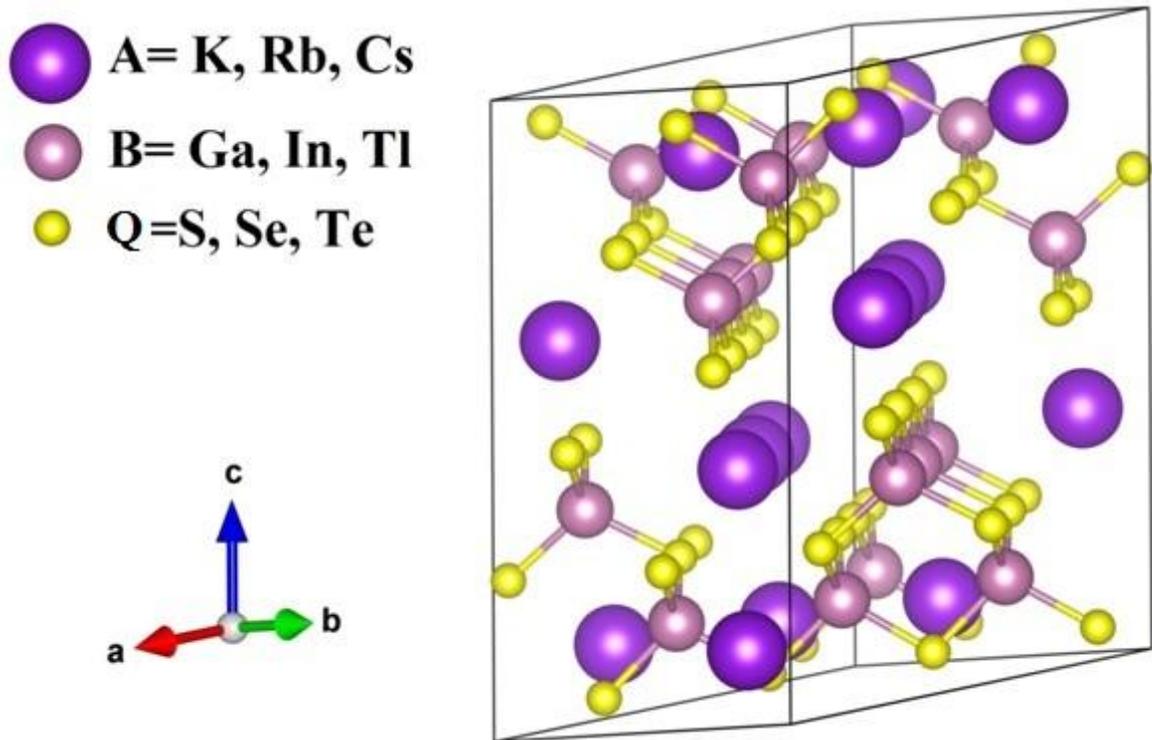


Figure 1.8. Structure ABQ_2 de phase Monoclinique avec $Z=16$.

- Le sous-groupe **1d** est le thiogallate de césium. Il cristallise dans le système monoclinique. Il est iso-structural avec $\alpha\text{-KFeS}_2$, où le nombre de motif Z est de 4 (figure 1.9).

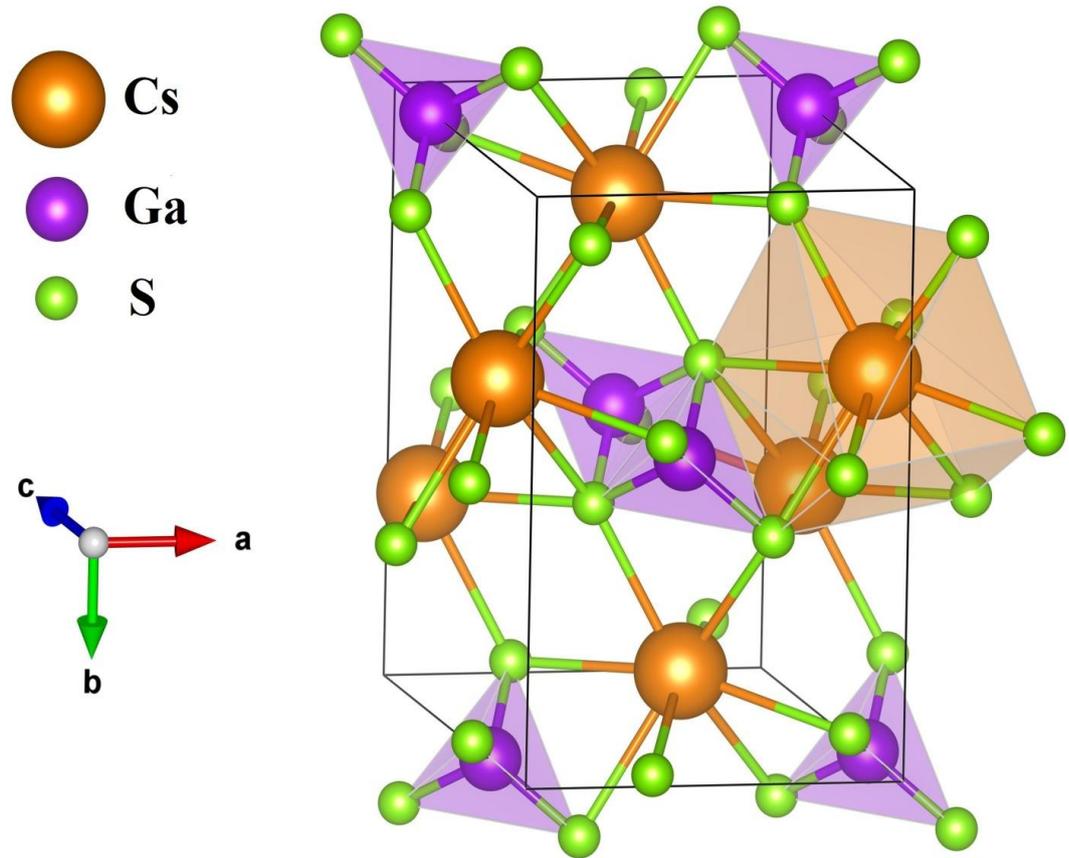


Figure 1.9. Structure de CsGaS_2 dans la phase monoclinique de type $\alpha\text{-KFeS}_2$ avec $Z=4$.

Le deuxième groupe de composés, dérivés de $\text{Tl}^{\text{I}}\text{Tl}^{\text{III}}\text{Se}_2$ pour lequel $\delta = 0,64$ contient NaGaTe_2 et NaInTe_2 (figure 1.7). Ces composés sont iso-structuraux avec $\text{Tl}^{\text{I}}\text{Tl}^{\text{III}}\text{Se}_2$ avec $Z = 4$. Pour ces composés, les anomalies sont observées en règle générale. Le nombre de coordination des cations doit être de 8 ou de 4 respectivement pour B et A, bien que dans la réalité, le nombre de coordination de cation A^{I} est égale à 8 [6, 38, 39].

1.3. Propriétés structurales et chimiques des composés $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{Q}_2^{\text{VI}}$

La structure cristalline et quelques propriétés chimiques des composés de type $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{Q}_2^{\text{VI}}$ tels que le point de fusion, le groupe d'espace et le nombre d'atomes décrites dans la littérature, sont présentés dans le tableau 1.1. Les données cristallographiques expérimentales obtenues, ont été analysées et référencées par Z.Kish et all[6]. Ces composés ont des structures différentes, qui sont dues aux différents types de liaison chimique entre les atomes et à la différence de leur coordination atomique.

Tableau 1.1. Système de cristallisation, point de fusion et le nombre d'unité de formule de quelques ABQ₂.

Composés	Système de cristallisation	Groupe d'espace	Somme de N° atomique	Point de fusion T (K°)	Nombre d'unités de formule Z
La structure des composés produits à partir de ZnS[36]					
LiGaS ₂		Pna21	66	1316[37]	4
LiInS ₂	Monoclinique	Pna21	87	1308[40]	4
LiInSe ₂		Pna21	120	1091[37]	4
LiInTe ₂		Pna21	156	935 [37]	4
La structure des composés produits à partir de NaCl					
NaGaS ₂		–	2.86	1225[6]	3
NaInS ₂	Hexagonal	R3m	4.02	1193[36, 40]	3
NaInS ₂			5.07	1153[41]	3
La structure des composés produits à partir de TlSe					
NaGaTe ₂	Tetragonale	14/mcm	146	-	3
NaInTe ₂	Tetragonale	14/mcm	164	893[41]	3
KInTe ₂	Tetragonale	14/mcm	172	965[36, 37]	4
KGaSe ₂	Triclinique		118	-	4
KGaTe ₂	Triclinique		154	-	32
KInSe ₂	Triclinique		136	1211[36, 37]	32
KGaS ₂	Triclinique		82	1228	16
KInS₂	Monoclinique	C2/c	100	1073[36, 37]	16
RbGaS ₂	Monoclinique	C2/c	100	1223	16
RbInS₂	Monoclinique	C2/c	118	1373[42]	16
CsInS₂	Monoclinique	C2/c	136	1331[42]	16
KTlS ₂	Monoclinique	C2/c	132	-	16
RbTlS ₂	Monoclinique	C2/c	150	-	16
CsTlS ₂	Monoclinique	C2/c	168	-	16
CsGaS ₂	Monoclinique	C2/c	118	1253	4

1.4. Propriétés physiques des composés $A^I B^{III} Q_2^{VI}$

Les propriétés physiques des composés de type $A^I B^{III} Q_2^{VI}$, étudiées et décrites dans la littérature[36, 37], sont présentées dans le tableau 1.2.

Tableau 1.2. Quelques paramètres physiques du composé de stœchiométrie ABQ_2 .

Composés	Energie de gap (eV)	Densité ($[\rho]=g/cm^3$)	Indice de réfraction (n)	Coefficient d'absorption (Cm^{-1})
La structure des composés produits à partir de ZnS				
LiGaS ₂	3,80	2,93	/	/
LiInS ₂	3,00	3,44		
LiInSe ₂	2,00	4,50		
LiInTe ₂	1,50	5,35		
La structure des composés produits à partir de NaCl				
NaGaS ₂	-	2,86		
NaInS ₂	1,9	4,02		
NaInSe ₂	-	5,07		
La structure des composés produits à partir de TlSe				
NaGaTe ₂	-	4,53		
NaInTe ₂	1,60	4,98		
KInTe ₂	-	4,99		
KGaSe ₂	-	4,05		
KGaTe ₂	-	4,19		
KInSe ₂	2.70	4,09		
KGaS ₂	-	2,87		
KInS₂	3.00	3,30		
RbGaS ₂	-	3,42		
RbInS₂	-	3,55		
CsInS₂	-	3,95		
KTlS ₂	-	4,47		
RbTlS ₂	-	4,49		
CsTlS ₂	-	5,18		
CsGaS ₂	-	3,56		

En analysant les propriétés des composés du type $A^I B^{III} Q_2^{VI}$, il a été établi que la densité (ρ), le point de fusion (T), la largeur de la bande interdite (E_g) dépendent de la somme du nombre atomique des éléments (ΣZ), qui constituent les composés correspondant avec le type de structure cristalline définitive et le rapport δ . Lazarev et al., ont déterminé une expression pour la densité, le point de fusion et la largeur du gap en fonction de nombre d'atomes (ΣZ) qui est de la forme [36]:

$$Y = [a + b(\Sigma Z)]^n.$$

Où : $n = 1$, si Y est la densité et $n = -1$ si Y est la température de fusion ou le gap. Les paramètres a et b sont des coefficients qui varient en fonction du type de structure cristalline, de la composition des composés et de la valeur du ratio δ .

La structure cristalline et les autres propriétés physiques et chimiques des composés de type $A^I B^{III} Q_2^{VI}$ ont été étudiées [36, 37, 40, 41, 43, 44]. Les données obtenues ont été analysées pour trouver des règles régissant leurs propriétés. Les données cristallographiques sont présentées dans le tableau 1.2, bien qu'ils soient des composés du même type, elles ont des structures différentes à cause des différents types de liaisons chimiques entre les atomes et les différences de coordination correspondantes dans les atomes.

1.5. Formation des composés $A^I B^{III} Q_2^{VI}$

La possibilité de former des composés ternaires dans les systèmes $A^I B^{III} Q_2^{VI}$ a été envisagée du point de vue du critère physico-chimique de la formation des composés [45]. Conformément à cette approche, une analyse de la nature des interactions physico-chimiques dans les systèmes binaires $A^I - Q^{VI}$ et $B^{III} - Q^{VI}$, qui composent les ternaires, a été réalisée. Les interactions physico-chimiques sont déterminées comme des interactions entre les particules du système matériel dans des conditions correspondantes. La possibilité de former des composés ternaires a été évaluée en tenant compte des interactions physico-chimiques dans les systèmes binaires de base et de facteurs tels que la structure électronique, le potentiel de polarisation, les rayons ioniques et covalents, la stabilité thermodynamique, la structure cristalline et le type des liaisons chimiques de formation. La combinaison du critère physico-chimique de formation des composés ternaires avec le caractère de liaison chimique entre les particules (atomes, ions, molécules, etc.) dans les composés binaires initiaux et dans les composés ternaires formateurs peut être utilisée pour optimiser la prédiction de l'existence de nouvelles phases et de leurs propriétés.

Il a été constaté que les composés ternaires de systèmes $A^I-B^{III}-Q^{VI}$ existe dans les systèmes $A_2^I Q^{VI} - B_2^{III} Q_3^{VI}$, $A_2^I Q^{VI} - B_2^{III} Q^{VI}$ et $A^I Q^{VI} - B_2^{III} Q_3^{VI}$. A partir des critères physico-chimique de la formation des composés, l'existence de nouveaux composés est prédite dans les systèmes $A^I B^{III} - A_2^I Q^{VI}$, $A^I B^{III} - B_2^{III} Q^{VI}$, $A^I B^{III} - Q^{VI}$ et $A^I B^{III} Q^{VI} - B^{III} Q^{VI}$ (figure 1.10) [6, 36, 41].

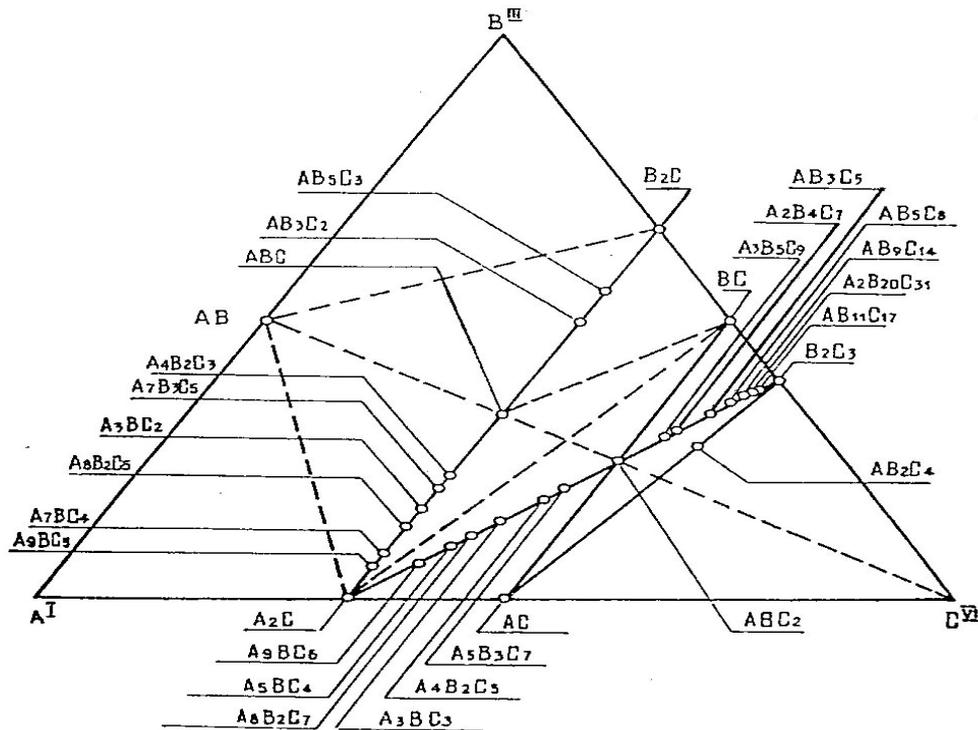


Figure 1.10. Formation des composés ternaires dans les systèmes $A^I-B^{III}-Q_2^{VI}$ [45].

Les différences de caractère des interactions physico-chimiques dans les systèmes $A^I-B^{III}-Q^{VI}$ sont liées aux particularités de la structure électronique des atomes qui provoquent la nature des liaisons chimiques dans les composés.

La comparaison des interactions physico-chimiques dans les systèmes $A^I B^{III} Q^{VI}$ montre que les composés chimiques les plus stables sont de type $A^I B^{III} Q_2^{VI}$ qui se forme dans le groupe binaire $A_2^I Q^{VI} - B_2^{III} Q_3^{VI}$. Les systèmes $A_2^I Q^{VI} - B_2^{III} Q_3^{VI}$ qui ont été étudiés par Z. Kish et al. sont représentés sur la figure 1.11 [6, 41, 43].

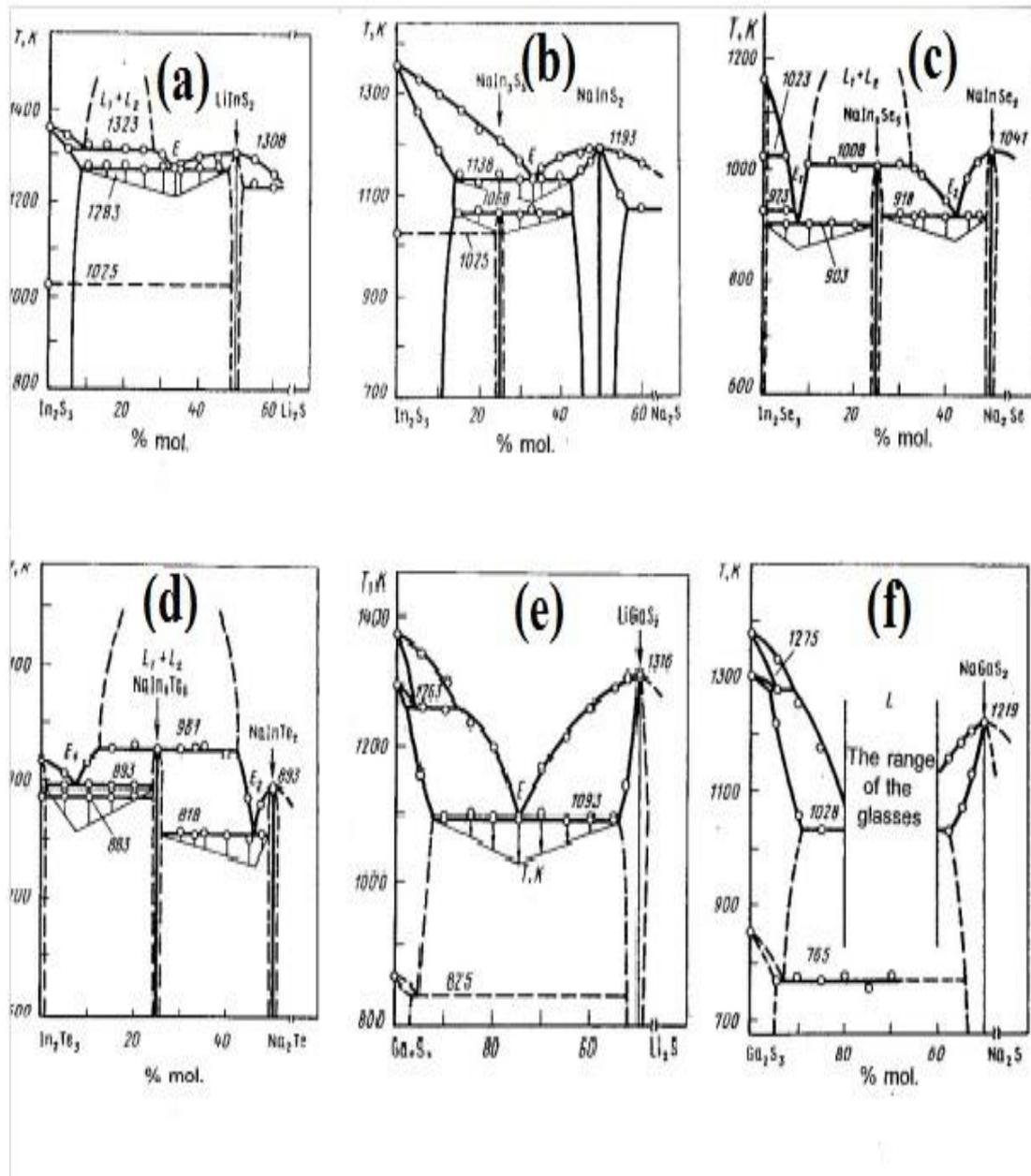


Figure 1.11. Diagrammes de phases des systèmes binaires $A_2^I Q^{VI} - B_2^{III} Q_3^{VI}$. a) $Li_2S - In_2S_3$, b) $Na_2S - In_2S_3$, c) $Na_2Se - In_2Se_3$, d) $Na_2Te - In_2Te_3$; e) $Li_2S - Ga_2S_3$; f) $Na_2S - Ga_2S_3$ [6, 41, 43].

1.6. Synthèse des composés $A^I B^{III} Q_2^{VI}$

La particularité de la synthèse et de la croissance monocristalline des composés de type $A^I B^{III} Q_2^{VI}$ a été déterminée par différentes techniques des substances concernées contenant des métaux alcalins d'une part, du cuivre et de l'argent d'autre part, sans omettre l'équilibre des phases. Ces techniques sont basées sur un certain nombre de facteurs technologiques, tels que la matière et la forme des récipients de réaction, la température, la pression, les gradients de température, la vitesse de cristallisation des germes cristallins

orientés dans le processus de croissance, etc. Le mode de croissance et la reproduction des composés $A^I B^{III} Q_2^{VI}$ contenant du métal alcalin et de faire fondre l'ensemble de métal alcalin et $B_2^{III} Q_3^{VI}$ dans l'atmosphère inerte afin d'éviter l'interaction du métal alcalin avec l'air. Les composés, contenant du cuivre et de l'argent ont été synthétisés par réaction entre $A_2^I Q^{VI}$ et $B_2^{III} Q_3^{VI}$.

Les méthodes de synthèse permettent de préparer des matériaux d'une composition stœchiométrique et également d'exclure la tendance à l'explosion au cours du procédé de synthèse. En considérant les diagrammes de phase construits des systèmes correspondants, les monocristaux ont été développés par cristallisation dirigée des masses fondues en utilisant la méthode de Bridgman-Stockbarger [36, 40, 44]. Les échantillons de monocristaux sont présentés dans la figure 1.12.

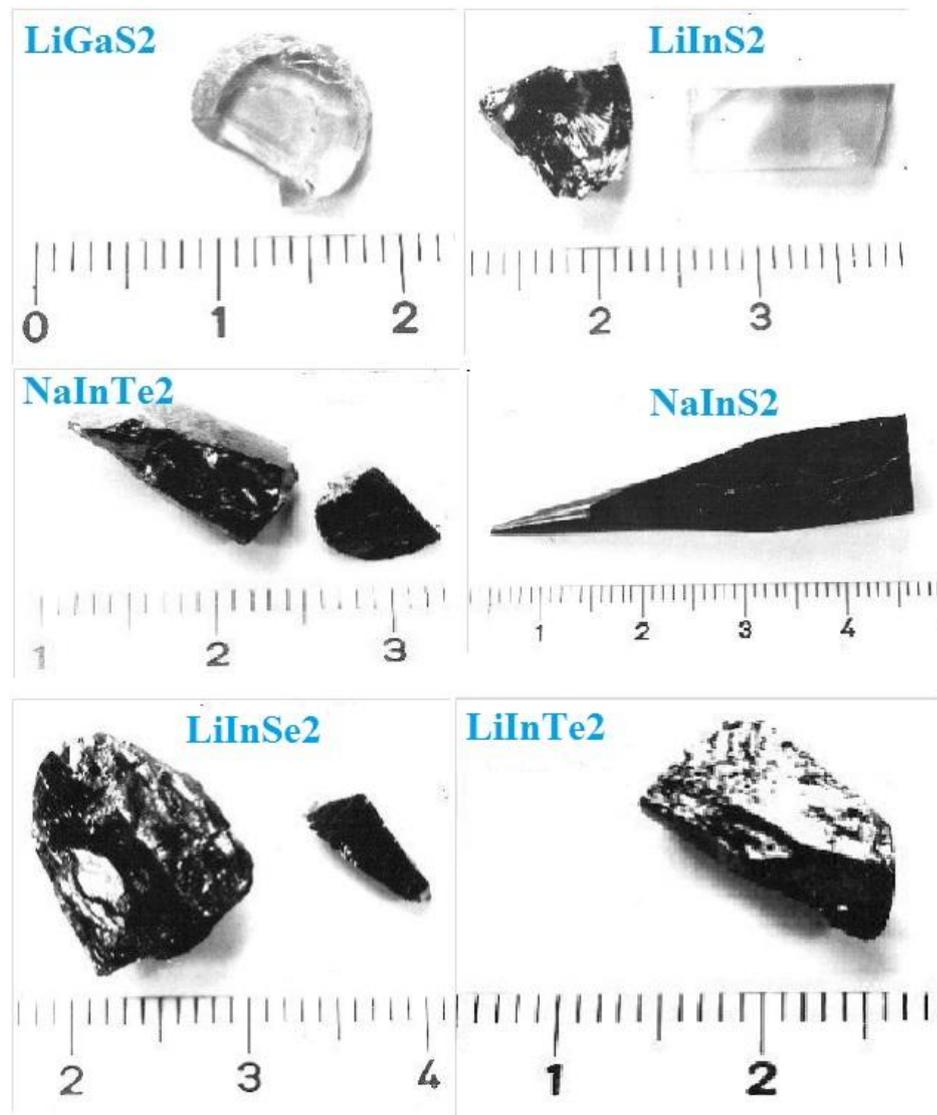


Figure 1.12. Quelques monocristaux des composés $A^I B^{III} Q_2^{VI}$ [36, 40, 44].

REFERENCES

- [1] F. Q. Huang, B. Deng, D. E. Ellis, and J. A. Ibers, "Preparation, structures, and band gaps of RbInS_2 and RbInSe_2 ," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, pp. 2128-2132, 2005.
- [2] A. Reshak and W. Khan, "The density functional study of electronic structure, electronic charge density, linear and nonlinear optical properties of single crystal $\alpha\text{-LiAlTe}_2$," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 592, pp. 92-99, 2014.
- [3] J. Kim and T. Hughbanks, "Synthesis and Structures of New Ternary Aluminum Chalcogenides: LiAlSe_2 , $\alpha\text{-LiAlTe}_2$, and $\beta\text{-LiAlTe}_2$," *Inorganic Chemistry*, vol. 39, pp. 3092-3097, 2000.
- [4] G. Boyd, H. Kasper, and J. McFee, "Linear and nonlinear optical properties of LiInS_2 ," *Journal of Applied Physics*, vol. 44, pp. 2809-2812, 1973.
- [5] T. Negran, H. Kasper, and A. Glass, "Pyroelectric and electrooptic effects in LiInS_2 and LiInSe_2 ," *Materials Research Bulletin*, vol. 8, pp. 743-748, 1973.
- [6] Z. Z. Kish, "formation, crystallographic classification and properties of compounds in $\text{A}^{\text{I}}\text{-B}^{\text{III}}\text{-C}^{\text{VI}}$ systems."
- [7] B. Wiggins, M. Groza, E. Tupitsyn, E. Lukosi, K. Stassun, A. Burger, and A. Stowe, "Scintillation properties of semiconducting 6LiInSe_2 crystals to ionizing radiation," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 801, pp. 73-77, 2015.
- [8] Y. Cui, P. Bhattacharya, V. Buliga, E. Tupitsyn, E. Rowe, B. Wiggins, D. Johnstone, A. Stowe, and A. Burger, "Defects in 6LiInSe_2 neutron detector investigated by photo-induced current transient spectroscopy and photoluminescence," *Applied Physics Letters*, vol. 103, p. 092104, 2013.

- [9] T. Ma, H. Zhang, J. Zhang, Z. Lei, C. Zhu, and C. Yang, "Preparation and optical properties of LiInSe₂ crystals," *Journal of Crystal Growth*, vol. 448, pp. 122-127, 2016.
- [10] C. Rincón, S. Wasim, G. Marín, J. Huntzinger, J. Galibert, and A. Zwick, "Raman spectra of the chalcopyrite compound CuGaTe₂," *Materials Letters*, vol. 38, pp. 305-307, 1999.
- [11] G. Marín, C. Rincón, S. M. Wasim, C. Power, and G. Sánchez Pérez, "Temperature dependence of the fundamental absorption edge in CuInTe₂," *Journal of Applied Physics*, vol. 81, pp. 7580-7583, 1997.
- [12] H. Soliman, "Structural and optical properties of thin films of," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 31, p. 1516, 1998.
- [13] A. El-Korashy, M. Abdel-Rahim, and H. El-Zahed, "Optical absorption studies on AgInSe₂ and AgInTe₂ thin films," *Thin Solid Films*, vol. 338, pp. 207-212, 1999.
- [14] G. Kanellis and K. Kampas, "Phonons optiques par réflexion infrarouge des composés ternaires AgGaSe₂ et AgGaTe₂," *Journal de Physique*, vol. 38, pp. 833-839, 1977.
- [15] G. Kanellis and K. Kampas, "Far-infrared reflection spectra of AgInSe₂ and AgInTe₂," *Materials Research Bulletin*, vol. 13, pp. 9-16, 1978.
- [16] A. Singh and R. Bedi, "Characterization of AgInTe₂ films grown by a hot wall epitaxy technique on KCl substrates," *Thin Solid Films*, vol. 398, pp. 427-431, 2001.
- [17] A. Uruno, A. Usui, and M. Kobayashi, "Structural and optical properties of AgAlTe₂ layers grown on sapphire substrates by closed space sublimation method," *Journal of Applied Physics*, vol. 116, p. 183504, 2014.
- [18] L. Isaenko, A. Yelissev, S. Lobanov, A. Titov, V. Petrov, J. J. Zondy, P. Krinitsin, A. Merkulov, V. Vedenyapin, and J. Smirnova, "Growth and properties of LiGaX₂ (X= S, Se, Te) single crystals for nonlinear optical applications in the mid-IR," *Crystal Research and Technology*, vol. 38, pp. 379-387, 2003.
- [19] L. Isaenko, I. Vasilyeva, A. Merkulov, A. Yelissev, and S. Lobanov, "Growth of new nonlinear crystals LiMX₂ (M= Al, In, Ga; X= S, Se, Te) for the mid-IR optics," *Journal of Crystal Growth*, vol. 275, pp. 217-223, 2005.
- [20] L. Isaenko, A. Yelissev, S. Lobanov, P. Krinitsin, V. Petrov, and J.-J. Zondy, "Ternary chalcogenides LiBC₂ (B= In, Ga; C= S, Se, Te) for mid-IR nonlinear optics," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 352, pp. 2439-2443, 2006.

- [21] D. Friedrich, M. Schlosser, and A. Pfitzner, "Synthesis, Crystal Structure, and Physical Properties of two Polymorphs of CsGaSe₂, and high temperature X-ray diffraction study of the phase transition kinetics," *Crystal Growth & Design*, 2016.
- [22] L. Isaenko, A. Yelisseyev, S. Lobanov, V. Petrov, F. Rotermund, G. Slekyš, and J.-J. Zondy, "LiInSe₂: A biaxial ternary chalcogenide crystal for nonlinear optical applications in the midinfrared," *Journal of Applied Physics*, vol. 91, pp. 9475-9480, 2002.
- [23] V. Atuchin, L. Isaenko, V. Kesler, and S. Lobanov, "Core level photoelectron spectroscopy of LiGaS₂ and Ga–S bonding in complex sulfides," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 497, pp. 244-248, 2010.
- [24] J. Weis, H. Schäfer, and G. Schön, "New ternary element (I)/element (III)-tellurides and selenides," *Z. Naturforsch., B*, vol. 31, pp. 1336-1340, 1976.
- [25] D. Friedrich, M. Schlosser, R. Wehrich, and A. Pfitzner, "Polymorphism of CsGaS₂—structural characterization of a new two-dimensional polymorph and study of the phase-transition kinetics," *Inorganic Chemistry Frontiers*, vol. 4, pp. 393-400, 2017.
- [26] D. Müller, F. E. Poltmann, and H. Hahn, "Zur struktur ternärer chalcogenide des thalliums mit aluminium, gallium und indium, XXII*/On the structure of ternary thalliumchalcogenides with aluminium, gallium and indium, XXII," *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 29, pp. 117-118, 1974.
- [27] J. Kim and T. Hughbanks, "Synthesis and structures of ternary chalcogenides of aluminum and gallium with stacking faults: KM₂Q₂ (M= Al, Ga; Q= Se, Te)," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 149, pp. 242-251, 2000.
- [28] K. Feng, D. Mei, L. Bai, Z. Lin, J. Yao, and Y. Wu, "Synthesis, structure, physical properties, and electronic structure of KGaSe₂," *Solid State Sciences*, vol. 14, pp. 1152-1156, 2012.
- [29] A. Benmakhlouf, A. Bentabet, A. Bouhemadou, S. Maabed, R. Khenata, and S. Bin-Omran, "Structural, elastic, electronic and optical properties of KAlQ₂ (Q= Se, Te): A DFT study," *Solid State Sciences*, vol. 48, pp. 72-81, 2015.
- [30] D. Müller and H. Hahn, "Untersuchungen über ternäre Chalcogenide. XXIV. Zur Struktur des TlGaSe₂," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 438, pp. 258-272, 1978.

- [31] W. Henkel, H. Hochheimer, C. Carlone, A. Werner, S. Ves, and H. v. Schnering, "High-pressure Raman study of the ternary chalcogenides TlGaS_2 , TlGaSe_2 , TlInS_2 , and TlInSe_2 ," *Physical Review B*, vol. 26, p. 3211, 1982.
- [32] H.-Y. Zeng, F.-K. Zheng, R.-P. Chen, Z.-C. Dong, G.-C. Guo, and J.-S. Huang, "Reactive flux syntheses, crystal structures and band gaps of AlnS_2 ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$)," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 432, pp. 69-73, 2007.
- [33] H. Schubert and R. Hoppe, "Zur kenntnis der RbInS_2 -strukturfamilie," *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 25, pp. 886-887, 1970.
- [34] T. Watanabe, H. Nakazawa, M. Matsui, H. Ohbo, and T. Nakada, "The influence of sodium on the properties of CuInS_2 thin films and solar cells," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 49, pp. 357-363, 1997.
- [35] A. Kudo, A. Nagane, I. Tsuji, and H. Kato, " H_2 evolution from aqueous potassium sulfite solutions under visible light irradiation over a novel sulfide photocatalyst NaInS_2 with a layered structure," *Chemistry letters*, vol. 31, pp. 882-883, 2002.
- [36] V. Lazarev, Z. Kish, E. Y. Peresh, and E. Semrad, "Complex chalcogenides in $A^I-B^{III}-C^{VI}$ Systems," *Metallurgiya, Moscow*, p. 240, 1993.
- [37] Z. Kish, E. Y. Peresh, V. Lazarev, and E. Semrad, "Systematics and the rules of variations in the properties of $A^I B^{III} C^{VI}_2$ -type compounds," *Inorg. Mater.(Engl. Transl.);(United States)*, vol. 23, 1987.
- [38] E. R. Franke and H. Schäfer, "Zur strukturchemie ternärer telluride der alkali-und erdalkalimetalle mit den elementen der 3. Hauptgruppe/On the structural Chemistry of ternary tellurides of alkali-and earthalkalimetalls with the group-(III)-elements," *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 27, pp. 1308-1315, 1972.
- [39] J. Weis, H. Schäfer, and G. Schön, "Neue ternäre telluride und selenide der alkalimetalle mit elementen der 3. hauptgruppe," *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 31, pp. 1336-1340, 1976.
- [40] Z. Kish, V. Lazarev, E. Semrad, E. Y. Peresh, and I. Galagovets, "Some properties of single-crystals of LiInS_2 and NaInS_2 ," *inorganic materials*, vol. 20, pp. 647-649, 1984.
- [41] Z. Kish, V. Lazarev, and E. Y. Peresh, "Phase equilibria in the systems $A_2(I)-C(VI)-In_2 C_3(VI)$," *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, vol. 30, pp. 1499-1501, 1985.
- [42] S. Kovach, E. Semrad, Y. V. Voroshilov, V. Gerasimenko, V. Y. Slivka, and N. Stasyuk, "Preparation and basic physico-chemical properties of alkali metal indates

- and thioindates," *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, vol. 14, pp. 2172-2176, 1978.
- [43] Z. Kish, V. Lazarev, E. Peresh, and E. Semrad, "Compounds in the system $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-K}_2\text{Se}$," *Inorganic Materials*, vol. 24, pp. 1371-1374, 1988.
- [44] Z. Kish, A. Kanishcheva, Y. N. Mikhajlov, V. Lazarev, E. Semrad, and E. Y. Peresh, "Synthesis and crystal structure of lithium thioindate, LiInS_2 ," *Doklady Akademii Nauk SSSR*, vol. 280, pp. 398-401, 1985.
- [45] N. Goryunova, "The Complex diamond-structure semiconductors," *Sov. radio, Moscow*, p. 267, 1968.

Chapitre 2

2. APPROCHE THEORIQUE

2.1. Introduction

Depuis l'avènement de la mécanique quantique, la description des propriétés d'un système physique nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger [1]. Dans notre cas, lorsque le système étudié est composé d'un grand nombre d'atomes en interaction n'admettant pas de solution analytique de l'équation de Schrödinger. Néanmoins certaines méthodes de calcul numérique permettent d'accéder à une solution de cette équation fondamentale (au prix de certaines approximations) et ce pour un système de N corps (électrons+ atomes). Parmi ces méthodes, la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) [2] permet de réduire considérablement le nombre de variables décrivant l'état fondamental d'un système atomique en reformulant le problème de plus en plus grand. Les méthodes de calcul, dites ab initio (ou de premiers principes) proposent de résoudre l'équation de Schrödinger sans utiliser de paramètres ajustables.

Aujourd'hui, il est possible d'analyser expérimentalement les propriétés structurales, électroniques, mécaniques et optiques des matériaux dans des conditions de la pression et de la température. Mais le domaine en haute pression reste limité par le dispositif expérimental. En parallèle, les méthodes ab initio permettent d'atteindre les zones thermodynamiques inaccessibles à l'expérience, ainsi de pouvoir traiter a priori n'importe quel élément. En effet, ces approches (méthodes numériques) ont permis d'étudier et de classifier les structures et les transitions de phase induites sous pression pour des métaux simples, mais ce qui n'est pas le cas pour les composés qui contiennent des métaux plus complexes comme les métaux de transition à électrons d et f (lanthanides ou terres rares (4f) et les actinides (5f)). En revanche, l'étude des propriétés physiques de ce type de matériaux en fonction de l'augmentation de la pression hydrostatique reste un challenge.

L'enrichissement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), le développement continu des approximations et son formalisme comme l'échange-corrélation d'électrons, ainsi que le facteur d'amélioration des techniques de calculs de la structure des bandes d'énergie et l'invention des pseudo-potentiels [3], qui ont mené au calcul rapide d'énergies

totale. Nous donnent une possibilité de déterminer les propriétés physico-chimiques (structurales, électroniques, optiques élastiques et liaison chimiques....) des matériaux sous hautes pressions[4].

2.2. Equation de Schrödinger

L'étude à l'échelle atomique des propriétés physiques : structurales, électroniques et optiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide [5]. Nombreux modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux. Ceci consiste à résoudre l'équation de Schrödinger, l'équation fondamentale de la mécanique quantique décrivant un système cristallin périodique dépendante du temps qui est donnée par :

$$H\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) \quad (2.1)$$

Le système étant décrit à l'aide d'une fonction d'onde multi-particules $\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t)$. La fonction d'onde du système comporte un grand nombre de degrés de liberté et son état fondamental peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger. Elle permet de trouver l'énergie totale et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné.

$$H\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = E\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \quad (2.2)$$

Où, \vec{r}_i ($i=1, 2, \dots, n$) représente les coordonnées des électrons et \vec{R}_j ($j = 1, 2, \dots, N$) celles des noyaux, H est l'opérateur Hamiltonien du système ($n + N$) et s'écrit comme suit :

$$H = -\frac{\hbar}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_i} - \frac{\hbar}{2} \sum_{\alpha} \frac{\nabla_{R_{\alpha}}^2}{M_{\alpha}} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \quad (2.3)$$

Les deux premiers termes désignent respectivement les opérateurs d'énergie cinétique des électrons (T_e) et celle de noyaux (T_n) et les trois termes suivants sont respectivement les opérateurs d'énergie d'interaction électrons-noyaux (U_{e-n}), l'énergie d'interaction électrons-électrons (U_{e-e}) et l'énergie d'interaction noyaux-noyaux (U_{n-n}). m et M sont les masses des électrons et noyaux respectivement, Z_{α} et Z_{β} sont les charges des noyaux α et β . Les indices i et j décrivent l'ensemble des électrons.

L'Hamiltonien saura donc écrit sous la forme :

$$H = (T_e + T_n + U_{e-n} + U_{e-e} + U_{n-n}) \quad (2.4)$$

La solution de cette équation s'annonce une tâche difficile [6]. Il existe des solutions analytiques de cette équation pour quelques systèmes très simples (atome d'hydrogène) ainsi des solutions numériques pour un nombre extrêmement réduit d'atomes. Cependant,

dans la plupart des cas, le retour à certain nombre d'approximations s'avère absolument nécessaire. Nous allons voir dans la suite comment simplifier ce problème de N ($N_e + N_n$) corps en interaction, pour pouvoir le résoudre.

2.3. Equation de Schrödinger et approximations

2.3.1. Approximation adiabatique

L'équation (2.2) peut ensuite être simplifiée grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer (BO) [7] qui est fondée sur le fait que les électrons, dont la masse est beaucoup plus faible que celle des noyaux, se déplacent beaucoup plus rapidement que ces derniers. Nous pouvons considérer les noyaux comme étant fixes lors du mouvement des électrons. L'approximation de (BO) découple le mouvement des électrons et des noyaux en subdivisant le système en deux sous-systèmes appariés : l'un pour les électrons, et l'autre pour les noyaux. On écrit la fonction d'onde sous la forme suivante :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{R}_\alpha) = \chi_e(\vec{r}_1, \vec{R}_\alpha) \varphi_n(\vec{R}_\alpha) \quad (2.5)$$

Où, $\chi_e(\vec{r}_1, \vec{R}_\alpha)$ est la fonction d'onde de l'électron et $\varphi_n(\vec{R}_\alpha)$ est de noyau avec les atomes fixés dans la position \vec{R}_α (qui devient un paramètre). Pour un ensemble de positions fixées des noyaux, $T_n=0$ et U_{n-n} est constant mais on peut la rendre nulle par un choix convenable de l'origine [8]. On peut écrit l'Hamiltonien résultant comme suit :

$$H' = H_{el} + cost = -\frac{\hbar}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + Cost \quad (2.6)$$

L'Hamiltonien électronique $H_e(\vec{r}_1, \vec{R}_\alpha)$ n'agit que sur le variable \vec{r}_1 , Par conséquent, les coordonnées des positions des noyaux \vec{R}_α figurent comme des paramètres et on va résoudre le problème électronique dans une configuration nucléaire donnée. Si on remplace les équations (2.5) et (2.6) dans 4 ; L'équation de Schrödinger sera écrite sous la forme :

$$H_{el} \chi_e(\vec{r}_1, \vec{R}_\alpha) = E_{el} \chi_e(\vec{r}_1, \vec{R}_\alpha) \quad (2.7)$$

$$H_e \chi_e(\vec{r}_1, \vec{R}_\alpha) = E_e \chi_e(\vec{r}_1, \vec{R}_\alpha) \quad (2.8)$$

E_e : représente l'énergie d'électron mobile dans le champ de noyaux figés. L'énergie totale du système sera donc la somme de l'énergie électronique E_e et l'énergie d'interaction des noyaux, donc :

$$E_{Syst} = E_{el} + E_{nucl} \quad (2.9)$$

On conclure que l'approximation de (BO) est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger. Grâce à cette approximation qui permet de séparer le mouvement des électrons à ceux des noyaux, le problème de la résolution de l'équation de

Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très compliqué à cause des interactions électrons-électrons surtout dans un système qui contient un nombre des électrons (N_e) très grand. Ces simplifications ne suffisent pas pour résoudre le problème. Donc on recourt à d'autres approximations complémentaires.

2.3.2. Approximation de Hartree

L'approximation de Hartree(1928) [9] consiste à ce que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. Il ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron. L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens dont chacun décrit le comportement d'un seul électron. La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'ondes mono-électroniques [8]:

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} H_i = -\frac{\hbar}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.10)$$

$$\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \prod_{i=1}^{N_e} \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (2.11)$$

Le premier terme T_e est l'énergie cinétique des électrons. Le deuxième terme décrit les interactions entre les électrons et les noyaux (qu'on appellera dans la suite V_{ext} « potentiel extérieur et le troisième terme correspond aux interactions entre les électrons.

L'équation de Schrödinger de la partie électronique de l'Hamiltonien du cristal s'écrit comme suit :

$$\left(-\frac{\hbar}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_i} + V_{ext} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (2.12)$$

En multipliant le troisième terme de l'équation 2.12 par Ψ_i^* et en intégrant par rapport aux coordonnées de tous les électrons, on obtient:

$$\int \Psi_i^*(\vec{r}_i) \left(\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \Psi_i(\vec{r}_i) d\vec{r}^3 = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \int \frac{|\Psi_i^*(\vec{r}_i) \Psi_i(\vec{r}_i)|^2 e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}^3 = V_{e-e} = V_H \quad (2.13)$$

V_{ee} : Le potentiel de Hartree associé à l'interaction coulombienne entre les autres électrons.

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

$$\rho(r) = |\Psi_i^*(\vec{r}_i) \Psi_i(\vec{r}_i)|^2 \quad (2.14)$$

L'équation de Schrödinger à un électron s'écrit de la forme suivante:

$$\left(-\frac{\hbar}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_i} + V_{\text{ext}} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \int \frac{|\Psi_i^*(\vec{r}_i)\Psi_i(\vec{r}_i)|^2 e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}^3\right) \Psi_i(\vec{r}_i) = E_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (2.15)$$

$$(T_e + V_{\text{ext}} + V_H) \Psi_i(\vec{r}_i) = E_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (2.16)$$

Cette équation est appelée équation de Hartree. Où T_e l'énergie cinétique des électrons, $V_{\text{ext}}(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$ représente le potentiel dû aux interactions électrons-noyaux et V_H est le potentiel de Hartree ou le potentiel d'interactions électron-électron.

Le système réel, contient un grand nombre des électrons, chaque électron devient dans un potentiel externe généré par les noyaux et les autres électrons, c'est l'hypothèse du champ moyen. Dans cette théorie de champ moyen, on ne tient pas compte de l'échange entre les électrons.

Bien que la fonction d'onde proposée par Hartree soit une solution de l'équation (2.6), elle ne respecte pas le *principe d'exclusion de Pauli*, parce qu'elle n'est pas *antisymétrique* par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. Pour corriger ce problème, Fock ajoute un terme correctif [10]. La fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [11] composé de spin orbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde $\varphi_i = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \dots, \vec{r}_N)$:

$$\Psi_i = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \dots & \Psi_2(\vec{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_n(\vec{r}_1) & \Psi_n(\vec{r}_2) & \dots & \dots & \Psi_n(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.17)$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$: est la constante de normalisation et N est le nombre d'électron, $\Psi_1(\vec{r}_1)$ est la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et de spin des électrons, nommée la spin-orbitale.

Ce déterminant comprend des fonctions d'onde mono-électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree, qui sont antisymétrique par rapport à l'échange. En utilisant ce déterminant, nous trouvons l'expression de l'énergie suivante :

$$E = \int \Psi_i^*(\vec{r}_i) \left(-\frac{\hbar}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_i} + V_{\text{ext}}\right) \Psi_i(\vec{r}_i) + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \int \Psi_i^*(\vec{r}_i) \left(\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}\right) \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (2.18)$$

Notons que l'équation (2.18) est identique au premier terme correspondant de l'équation de Hartree, le deuxième terme contient des intégrales d'échange qui n'existent pas dans l'équation de Hartree.

$$\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \int \Psi_i^*(\vec{r}_i) \left(\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}\right) \Psi_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \sum_{k,l} \int \Psi_k^*(\vec{r}_i) \Psi_l^*(\vec{r}_j) \left(\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}\right) \Psi_k(\vec{r}_i) \Psi_l(\vec{r}_j) \quad (2.19)$$

Lorsque ($k=1$) nous retrouvons l'énergie d'interaction électrostatique de Hartree V_H , et lorsque ($k \neq 1$) nous obtenons l'énergie d'échange E_x .

$$E_H = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k,l}^N \int \Psi_k^*(\vec{r}_1) \Psi_l^*(\vec{r}_1) \left(\frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_1|} \right) \Psi_k(\vec{r}_1) \Psi_l(\vec{r}_1) \quad (2.20)$$

$$E_X = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k,l}^N \int \Psi_k^*(\vec{r}_1) \Psi_l^*(\vec{r}_1) \left(\frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_1'|} \right) \Psi_k(\vec{r}_1) \Psi_l(\vec{r}_1) \quad (2.21)$$

Finalement, c'est plus facile de comprendre la méthode de Hartree-Fock étant donné qu'elle est considérée comme la première étape dans l'évolution théorique de la DFT.

2.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le principe fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory) est que toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(r)$ au lieu de la fonction d'onde à N corps comme c'est le cas pour l'approche de Hartree-Fock. La densité électronique $\rho_e(r)$ étant la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire en \vec{r} . On a :

$$\rho_e(\vec{r}) \geq 0, \quad \rho_e(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0, \quad \int_{R^3} \rho_e(\vec{r}) dr = N_e$$

Historiquement, Une première approche a été proposée par Thomas[12] et Fermi [13] à la fin des années 1920. Ont été les premiers à proposer un modèle basé sur l'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système. Dans leur premiers travaux, *Thomas* et *Fermi* ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange-corrélation qui surgissent entre les électrons. Cependant, ce défaut fut corrigé par *Dirac*[14] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale.

Toutes ces approximation auparavant ont contribué au développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité que nous allons présenter au-dessous.

2.4.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

L'étude de Hohenberg-Kohn [15] prolonge la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas-Fermi. L'approche de Hohenberg et Kohn s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle se base sur deux théorèmes :

Théoreme 1 :

Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe V_{ext} , le potentiel externe est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique de l'état fondamentale $\rho_0(r)$. Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur Hamiltonien et à travers ce dernier, les propriétés du système complètement peuvent être calculées.

Sous cette forme, l'utilité de la DFT dépend de la forme de la fonctionnelle de densité (ρ). L'énergie de l'état fondamental peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$E\{\rho(\vec{r})\} = \int \Psi_i(\vec{r}_j) \left(-\frac{\hbar}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_i} + V_{ext} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \Psi_i(\vec{r}_j) dr^3 \quad (2.22)$$

$$E\{\rho(\vec{r})\} = \int \Psi_i(\vec{r}_j) \left(-\frac{\hbar}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_i} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \Psi_i(\vec{r}_j) dr^3 + \int \Psi_i(\vec{r}_j) (V_{ext}) \Psi_i(\vec{r}_j) dr^3 \quad (2.23)$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn (F_{HK}). Cette nouvelle fonctionnelle contient l'énergie cinétique des électrons $T_e(\rho)$ et $V_{e-e}(\rho)$ l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons, on peut extraire de cette dernière la partie classique, énergie de Hartree.

$$E\{\rho(\vec{r})\} = F_{HK}\{\rho(\vec{r})\} + \int |\Psi_i^*(\vec{r}_1) \Psi_i(\vec{r}_1)|^2 V_{ext} dr^3 \quad (2.24)$$

La fonctionnelle $F_{HK}\{\rho(\vec{r})\}$ est dite universelle car elle ne contient aucune information sur les noyaux et leurs positions et ne dépendant pas du potentiel extérieur appliqué. Elle est universelle pour tout système à N électrons. La densité électronique devient donc la variable principale dans la résolution du problème, de sorte que si nous avons cette dernière, la description complète du système est possible. Cependant la difficulté n'est toujours pas écartée ; il n'existe pas d'expression analytique de cette fonctionnelle $F_{HK}\{\rho(\vec{r})\}$ pour un système de N_e électrons interagissant.

Théoreme 2 :

Pour tout potentiel externe il existe une fonctionnelle $E(\rho)$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. La densité électronique qui minimise ce fonctionnel est la densité électronique exacte de l'état fondamentale $\rho_0(\vec{r})$.

Ce deuxième théorème montre, qu'il est possible d'écrire l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité électronique. A partir de la connaissance de la

fonctionnelle $F_{HK}\{\rho(\vec{r})\}$, associée au principe de minimisation de l'énergie. L'énergie $E(\rho)$ est minimale lorsque $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental. Cette propriété est aussi connue sous le nom du principe variationnel de Hohenberg et Kohn. On a donc :

$$E_0 = \text{Min}E(\rho) \quad (2.25)$$

En conclusion, toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental et que l'énergie du système $E(\rho)$ atteint sa valeur minimale si seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental.

2.4.2. Equations de Kohn-Sham

Les équations de Kohn-Sham publiées en 1965 [16], ont permis de faire de la DFT un outil pratique pour obtenir l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique. Leur formulation est basée sur l'idée suivante :

- ✓ Kohn-Sham remplace le système à particules interagissant entre elles par un système moins complexes facilement résolubles. Ceci est représenté par des fonctions d'onde mono-électroniques $\psi_i(\vec{r})$, telles que le système de particules non interagissant présente à l'état fondamental la même densité électronique, donc la même énergie $E(\rho)$ que le système de particules interagissant.
- ✓ la fonctionnelle universelle F_{HK} est inconnue. Plus particulièrement, la fonctionnelle d'énergie cinétique $T_e(\rho)$ n'est pas connue avec assez de précision mais elle peut être très bien définie si la fonction d'onde $\psi_i(\vec{r})$ est connue.

L'équation de Hohenberg et Kohn d'un système d'électrons en interaction et sans interaction comporte deux étapes :

Premièrement, il concerne l'énergie cinétique qui s'écrit sous la forme suivante :

$$T\{\rho(\vec{r})\} = T_S\{\rho(\vec{r})\} + [T\{\rho(\vec{r})\} - T_S\{\rho(\vec{r})\}] \quad (2.26)$$

Où $T_S\{\rho(r)\}$ est l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction .On ne connaît pas l'expression de T_S en fonction de $\rho(r)$, on sait en revanche la calculer en réintroduisant une description orbitale.

$$T_S\{\rho(\vec{r})\} = \int \psi_i^*(\vec{r}_i) \left(-\frac{\hbar}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_i} + \right) \psi_i(\vec{r}_i) dr^3 \quad (2.27)$$

Deuxièmement, il concerne l'énergie cinétique d'interaction électron-électron qui s'écrit de la forme suivante :

$$E_{e-e}\{\rho(r)\} = E_H\{\rho(r)\} + [E_{e-e}\{\rho(r)\} - E_H\{\rho(r)\}] \quad (2.28)$$

$E_H\{\rho(r)\}$ est l'énergie coulombienne d'interaction électron-électron ou encore l'énergie de Hartree avec la forme :

$$\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}^3 \quad (2.29)$$

En remplaçant les équations (2.28) et (2.29) dans l'équation (2.24), la fonctionnelle universelle F_{HK} se sépare en trois parties :

$$F_{HK}\{\rho(\vec{r})\} = T_S\{\rho(\vec{r})\} + E_H\{\rho(\vec{r})\} + E_{XC}\{\rho(\vec{r})\} \quad (2.30)$$

Le terme d'échange et de corrélation $E_{XC}\{\rho(\vec{r})\}$ est défini par :

$$E_{XC}\{\rho(\vec{r})\} = [T\{\rho(\vec{r})\} - T_S\{\rho(\vec{r})\}] + [E_{e-e}\{\rho(\vec{r})\} - E_H\{\rho(\vec{r})\}] \quad (2.31)$$

$E_{XC}\{\rho(r)\}$ comprend la correction à l'énergie cinétique pour un système d'électrons en interaction et la correction à l'énergie de Hartree dans l'interaction électron-électron.

Donc la fonctionnelle de l'énergie définie par l'équation (2.24) s'écrit comme suit:

$$E\{\rho(\vec{r})\} = \int \psi_i(\vec{r}_j) \left(-\frac{\hbar}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_i} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \psi_i(\vec{r}_j) d\vec{r}^3 + \int \psi_i(\vec{r}_j) (V_{ext}) \psi_i(\vec{r}_j) d\vec{r}^3 + E_{XC}\{\rho(\vec{r})\} \quad (2.32)$$

En appliquant le principe variationnel à cette fonctionnelle, on trouve [17, 18]:

$$\frac{\partial E\{\rho(r)\}}{\partial \rho(r)} = \frac{\partial T_S\{\rho(r)\}}{\partial \rho(r)} + \int \left(\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{\{\rho(r')\}}{|r-r'|} \right) d\vec{r}'^3 + (V_{ext}) + \frac{\partial E_{XC}\{\rho(r)\}}{\partial \rho(r)} \quad (2.33)$$

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans le traitement des électrons en interaction (système réel). La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prise en compte dans l'énergie d'échange et corrélation.

On définit le potentiel effectif ressenti par les électrons :

$$V_{eff}\{\rho(r)\} = (V_{ext}) + \int \left(\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{\{\rho(r')\}}{|r-r'|} \right) d\vec{r}'^3 + \frac{\partial E_{XC}\{\rho(r)\}}{\partial \rho(r)} \quad (2.34)$$

Ainsi le potentiel d'échange et corrélation est donnée par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{XC}\{\rho(r)\} = \frac{\partial E_{XC}\{\rho(r)\}}{\partial \rho(r)} \quad (2.35)$$

Donc l'équation de Kohn et Sham s'écrit comme suit :

$$\left(-\frac{\hbar}{2 m_e} \nabla^2 + V_{eff}\{\rho(r)\} \right) \psi_i(r_j) = \epsilon_i \psi_i(r_j) \quad (2.36)$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i^*(r_i) \psi_i(r_i)|^2 \quad (2.37)$$

L'équation (2.36) peut être vue comme une équation de Schrödinger à une particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini en (2.34). Les équations de Kohn et Sham sont des équations interdépendantes qui doivent être résolues de façon auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamentale et en minimisant l'énergie totale du système.

Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de trois équations 2.34-2.35-2.36. Il est à noter que les fonctions d'ondes et les énergies ε_i ne représentent pas les électrons.

2.4.3. Fonctionnelle d'échange et corrélation

Comme il est décrit au-dessus, la fonctionnelle d'échange et de corrélation E_{XC} est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas l'expression en fonction de la densité et donc l'expression exacte de l'énergie totale est non connue. Ce terme regroupe tous les effets «multi-électroniques». Cette contribution provient de la nature purement quantique de système de N électrons en interaction. La recherche d'approximation précise pour l'échange-corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les fonctionnelles courantes, qui ont déjà été largement utilisées comme [l'approximation de la densité locale] (LDA)[15, 16, 19, 20], [approximation du gradient généralisé] (GGA)[21, 22] et (Meta-GGA)[23] et les fonctionnels hybrides (B3LYP, HSE..) (Tableau 2.1).

Tableau 2.1. Principales familles de fonctionnelles d'échange-corrélation.

Famille de fonctionnelle	Dépendance
Hybride	Echange exacte, $ \nabla\rho(\vec{r}) $, $\rho(\vec{r})$
Meta-GGA	$ \nabla\rho(\vec{r}) $, $\nabla^2\rho(\vec{r})$, $\rho(\vec{r})$
GGA	$ \nabla\rho(\vec{r}) $, $\rho(\vec{r})$
LDA	$\rho(\vec{r})$

2.4.3.1. Approximation de la densité locale (LDA)

Au cours des années, la recherche d'approximation précise pour la fonctionnelle d'échange et corrélation est toujours de nouveau. L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA)[15, 16, 19, 20] est la plus répandue pour calculer le terme d'échange et de corrélation. Kohn et Sham ont souligné le fait qu'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène [15]. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local et que la LDA exprime la densité électronique

qui peut être considérée comme étant localement constante (densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système). On peut exprimer l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$ de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC} dr^3 \quad (2.38)$$

Où, ε_{XC} est l'énergie d'échange-corrélation pour un électron dans un gaz d'électrons homogènes de densité électronique $\rho(r)$. La dérivée de cette fonctionnelle nous donne le potentiel d'échange corrélation $V_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$:

$$V_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_{XC} + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (2.39)$$

Nous pouvons séparer l'énergie d'échange-corrélation ε_X en deux termes. Un terme est dédié à l'échange ε_X et l'autre terme est dédié à la corrélation ε_C :

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_X + \varepsilon_C \quad (2.40)$$

La contribution de l'échange ε_X est donnée par la formule de Dirac [14] :

$$\varepsilon_X^{LDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad (2.41)$$

Pour les systèmes contenant des éléments de couche ouverte, qui possèdent un moment cinétique de spin non nul et à fin de prendre en compte les effets de polarisation de spin, la LDA s'étend à l'approximation de la densité de spin local LSDA (Local Spin Density Approximation). La fonctionnelle d'échange-corrélation qui distingue les densités $\rho\uparrow(r)$ et $\rho\downarrow(r)$ s'écrit sous la forme :

$$E_{XC}^{LDA}\{\rho\uparrow(r), \rho\downarrow(r)\} = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}\{\rho\uparrow(r), \rho\downarrow(r)\} dr^3 \quad (2.42)$$

En ce qui concerne le terme de corrélation, l'énergie de corrélation qui est plus complexe à évaluer, est généralement paramétrée à partir des calculs Monte-Carlo quantiques [24, 25]. Parmi les fonctionnelles LDA, les plus utilisées à l'heure actuelle sont celles proposées par Vosko, Wilk et Nusair [26] et Perdew et Wang [27]. Il est à noter que cette approximation donne de bons résultats. Le tableau 2.2 résume les principaux succès ainsi que certaines limites de cette approximation.

Tableau 2.2. Avantages et inconvénients de l'approximation LDA [19].

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Energie de liaison ✓ Stabilités relatives ✓ Propriétés structurales ✓ Fréquences de vibration ✓ Constante élastique ✓ Constante diélectrique 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Surestimation de la force de liaison ✓ Sous estimation des distances interatomiques ✓ Gap sous estimé ✓ Mauvaise description des états f ✓ Mauvais fondamental pour : <ul style="list-style-type: none"> ✚ certains systèmes magnétiques ✚ les oxydes de métaux de transition, les lanthanides... ✚ Mauvaise description des forces de Van der Waals Mauvaise description des liaisons hydrogènes

La fonctionnelle LDA ne tient pas compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Il devient alors indispensable d'introduire des corrections prenant en compte les variations locales de la densité. Depuis 1985, énormes efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange-corrélation. Ces travaux ont débouché sur une deuxième génération de fonctionnelles incluant l'inhomogénéité de la densité électronique. L'ensemble de fonctionnelle de cette génération est regroupés sous le nom « approximations du gradient généralisé GGA « Generalized Gradient Approximation ».

2.4.3.2. Approximation du gradient généralisé GGA

Les approximations dites GGA ("Generalized Gradient Approximation"), parfois aussi appelées approximations non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échange et de corrélation en fonction de la densité mais également en fonction de son gradient ($\nabla\rho(r)$). Ce type de fonctionnelle est donnée par l'équation [21, 22]:

$$E_{XC}^{GGA}\{\rho(r)\} = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}\{\rho(r), \nabla\rho(r)\} dr^3 \quad (2.43)$$

De nos jours, ils existent plusieurs fonctionnelles GGA qui sont construites selon deux types de procédures différentes. Les unes sont de nature empirique, en interpolant numériquement des résultats expérimentaux obtenus sur des gaz rares (Becke88 [28], Lee, Yang et Parr (LYP) [29] ou en basant sur des calculs de Monte Carlo Quantique (Perdew-Wang (PW) avec les variantes 88 et 91[24, 25, 30], ou Perdew-Wang-Ernzerhof (PBE)[31]. Comme exemple Perdew et Wang (PW91)[32], ont proposé la correction :

$$\varepsilon_X^{GGA(PW91)}\{\rho(r)\} = \int \varepsilon_X^{(LDA)} f(u) dr^3 \quad (2.44)$$

$u = \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)^{3/4}}$ est une variable appelé gradient de la densité.

Les principales améliorations par rapport à l'approximation LDA sont [30, 33-37].:

- ✚ Une augmentation de volume d'équilibre calculés,
- ✚ Les énergies de liaisons sont réduites (plus proches de l'expérience),
- ✚ Les longueurs de liaisons sont agrandies.
- ✚ Fournissent une meilleure description des modules d'élasticités et des propriétés magnétiques

Cependant, la GGA n'arrive pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions de Van der Waals, en raison de son caractère local et la forme du potentiel d'échange et corrélation n'est pas amélioré par rapport à la LDA. Ces derniers points ont motivé d'autres investigations dans le domaine des fonctionnelles.

2.4.3.3. Fonctionnelles Hybrides

Dans les deux approximations LDA et GGA, une lacune majeure apparaît dans l'estimation d'énergie du gap qui est essentiellement due au terme d'énergie de corrélation. Le principe des fonctionnelles hybrides consiste à reformuler la séparation d'énergie échange-corrélation en incluant les effets de corrélation. Pour cela on intègre tout ou une partie de l'énergie d'échange de Hartree-Fock dans le terme E_{xc} de l'approximation du gradient généralisé (GGA). La quantité exacte ajoutée de l'énergie d'échange Hartree-Fock est ensuite paramétrée sur les résultats expérimentaux. Les résultats obtenus avec ce type de fonctionnelles montrent qu'elles sont les meilleures dans la description des structures électroniques de solides et de leurs propriétés associées. Parmi les fonctionnelles plus utilisées actuellement sont B3LYP[28, 38] et HSE [39] mais ont tendance à être plus coûteuse [40, 41]. Il faut noter que la recherche de meilleures fonctionnelles est toujours l'objet d'intenses investigations.

Le choix des fonctionnelles utilisées conduit, parfois, à des résultats quantitativement différents. L'utilisation d'une fonctionnelle par rapport à une autre dépend des propriétés que l'on veut étudier. Dans ce travail nous avons utilisé la fonctionnel GGA-PBE[31, 42].

2.5. Résolution de l'équation de Kohn-Sham

Diverses méthodes peuvent être utilisées pour résoudre les équations de Kohn-Sham. Nous avons choisis de présenter une description des principaux choix d'implémentation disponibles décrits par Brahmi [17]. La diversité de ces méthodes est selon :

- ✓ Le potentiel d'interaction électrons-noyaux (V_{ext}).
- ✓ Le potentiel d'échange-corrélation (V_{xc}).

✓ Le choix de la base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'ondes.

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2 m_e} + V_{\text{ext}}\{\rho(r)\} + V_H\{\rho(r)\} + V_{\text{xc}}\{\rho(r)\}\right) \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (2.45)$$

Le choix de la résolution de l'équation de Kohn et Sham (2.45) est basé sur :

(a) L'*énergie cinétique* qui peut être traitée de façon non-relativiste dans le cas des éléments légers. Concernant les systèmes comportant des éléments lourds, une formulation relativiste de l'énergie cinétique est introduite pour améliorer les calculs.

(b) Le *potentiel d'interaction électron-noyau* V_{ext} est constitué de deux grandes classes de potentiels :

- ✚ Le pseudo-potentiels

- ✚ Les potentiels de tout électron : c'est le type Muffin-tin ou Full Potential

(c) Le *potentiel d'échange-corrélation* dont son choix est indépendant de la forme du potentiel et de la base choisie.

(d) Base sur laquelle est développée la fonction d'onde :

- ✚ Base numérique de type ondes planes, utilisée pour traiter les réseaux cristallins.

- ✚ Base optimisée : Orbitales Linéarisées Muffin Tin (LMTO).

- ✚ Ondes Planes Augmentées (LAPW).

2.5.1. Méthodes des ondes planes et les pseudo-potentiels

2.5.1.1. Pseudo-potentiels

L'utilisation de n'importe quelle fonctionnelle pour résoudre les équations de Kohn-Sham, diffèrent par le choix des deux approches : l'une traite explicitement tous les électrons (cœur et valence) dans le système et l'autre traite explicitement que les électrons de valence. Donc un autre choix complémentaire concerne la méthode qui doit être utilisée pour traiter le potentiel d'interaction électrons-noyaux (V_{ext}).

La théorie du pseudo-potentiel a été mise au point par Herring en 1940 [43] qui a montré que le cœur d'un atome n'a aucun effet sur les électrons de valence. Il déduit ensuite que l'énergie totale de l'électron dans le cœur était presque nulle d'une part et, d'autre part, la taille du cœur avait peu d'influence sur l'énergie des électrons de valence. L'idée du pseudo-potentiel permet de remplacer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons dits de cœur, considérés comme fortement liés, par un potentiel effectif interagissant uniquement avec les électrons de valence.

L'approche du pseudo-potentiel est basée sur le fait qu'une grande majorité des propriétés physiques et chimiques des matériaux ne dépendent que du comportement des électrons de

valence. En effet, dans un atome, seuls des électrons minoritaires (valences) contribuent à la formation des liaisons chimiques, alors que des électrons majoritaires (cœur) sont fortement liés au noyau atomique et donc peu sensibles à l'environnement proche de l'atome [44]. À partir de ces observations, le cœur électronique (électrons de cœur+noyaux) peut être considéré comme immobile : c'est l'approximation dite du cœur gelé (*frozen core approximation*) [45].

En pratique, les pseudo-potentiels sont construits de telle sorte qu'au-delà d'un certain rayon de coupure r_c , définissant une sphère à l'intérieur de laquelle sont localisés les électrons de cœur, le pseudo-potential V_{pseudo} et les pseudo-fonctions d'onde de valence Ψ_{pseudo} doivent être identiques au vrai potentiel V et les vraies fonctions d'onde de valence (voir figure 2.1). Idéalement, les pseudo-fonctions devraient être régulières à l'intérieur des régions de cœur et elles exigent ainsi seulement une petite base [46]. Le potentiel effectif agit sur un ensemble de pseudo-fonctions et peut être représenté avec seulement un nombre restreint de coefficients de Fourier.

Le pseudo-potential doit vérifier un certain nombre de propriétés :

- ✚ Il doit être additif, c'est-à-dire il doit être la somme des pseudo-potentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence.
- ✚ Il doit être transférable c'est à dire qu'on doit pouvoir utiliser le même pseudo-potential dans des environnements chimiques différents.
- ✚ Il induit des variations de potentiel plus faibles que dans le cas du potentiel de cœur réel par la réduction du nombre d'onde planes nécessaires à la description des fonctions d'onde.

Nombreuses méthodes sont apparues dans le but de générer un pseudo-potential. Ce qui explique le développement de plusieurs types de pseudo-potentiels notamment le pseudo-potential « à norme conservée », pseudo-potential de Vanderbilt appelés ultra-doux (*ultra-soft*) [47] et les pseudo-potentiels projetés PAW (*Projector Augmented Waves*) [48] qui ne conservent pas la norme. Dans ce travail, on a utilisé le pseudo-potential de Vanderbilt.

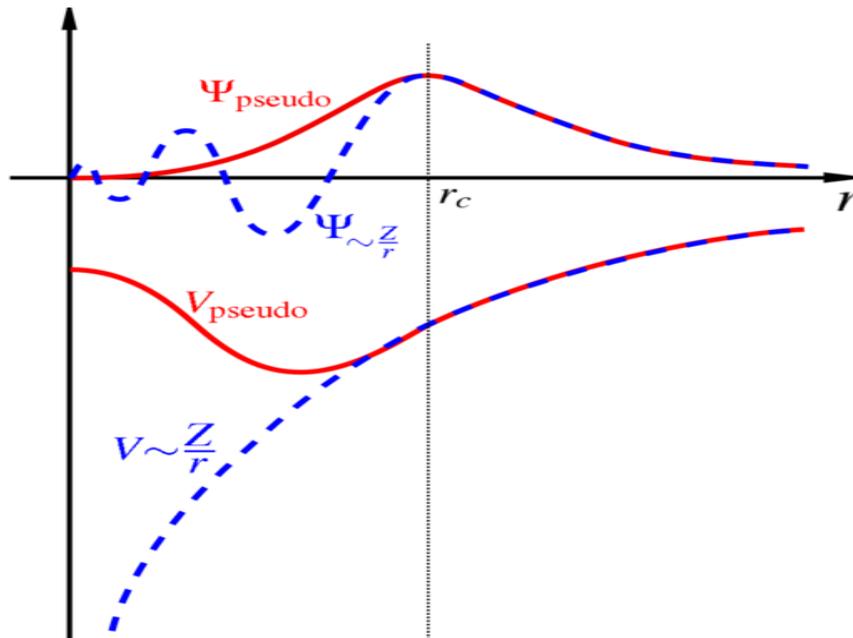


Figure 2.1. Illustration schématique du potentiel réel en Z/r et du pseudo potentiel V_{ps} , ainsi que de leurs fonctions d'onde associées, ψ et ψ_{pseudo} respectivement. A l'intérieur de r_c , Le pseudo potentiel est différent de Z/r et les pseudos fonctions.

2.5.1.2. Pseudo potentiel de Vanderbilt (*ultra-soft*)

Comme nous venons de le voir sur la figure 2.1 et selon le rayon de coupure r_c , la fonction d'onde est divisée en deux régions : région interne (cœur ou lissée) et région externe (vraie) des fonctions d'ondes. Si le rayon de coupure augmente la pseudo-fonction plus lisse avec de moins de précision. Pour corriger ce problème, ce dernier est resté relativement faible. Dans cette logique, Vanderbilt (1990) a construit une nouvelle classe de pseudos-potentiels dans lesquels les fonctions d'ondes peuvent être lisses dans la région du cœur [47]. Pour cela, qu'on les appelle les pseudos potentiels (*ultra-soft*). Le pseudo-potential de Vanderbilt permet de réduire fortement l'énergie de coupure nécessaire pour décrire des orbitales localisées. Par contre on utilise un rayon de coupure plus grand pour le pseudo-potential a norme conservée et donc, les atomes perdent une partie de leur charge. Pour récupérer la charge manquante, il est nécessaire d'augmenter la densité électronique autour des atomes.

L'approche de pseudo potentiel ultra-soft, habituellement est très utilisé pour traiter les états peu profonds de cœur comme valence. Ceci s'ajoute également à l'exactitude et à la transférabilité élevée de potentiel. Le grand avantage de cette approche est la convergence rapide.

2.5.2. Ondes planes et théorème de Bloch

Le problème primordial de la théorie de la fonction de densité DFT, pour la résolution des équations de Kohn et Sham est la dimension des systèmes étudiés. La majorité des problèmes physiques, les systèmes étudiés possèdent une ou plusieurs dimensions qui peuvent être considérées comme infinies (surface, solide). Le nombre d'électrons du système est lui aussi infini, problème intraitable numériquement. On doit alors baser sur la propriété de symétrie par translation propre aux systèmes périodiques et donc du théorème de Bloch. Sa conséquence naturelle est l'utilisation des ondes planes comme base d'expansion pour la fonction d'onde. Après avoir résolu le problème de l'interaction électrons-noyaux grâce à l'approche pseudo-potentiel, on va expliciter l'expression de l'énergie fondamentale de système de N corps ($N_{\text{électrons}} + N_{\text{noyau}}$) dans cette base.

2.5.2.1. Construction d'un cristal et théorème de Bloch

On suppose un système cristallin périodique basé sur la répétition d'une cellule d'unité de volume V définie par le trièdre \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} et caractérisons cette répétition par un réseau de Bravais de vecteur \vec{R} .

La symétrie de translation caractérisant le réseau cristallin entraîne que le potentiel $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ agissant sur les électrons du système est périodique :

$$V_{\text{ext}}(\vec{r}) = V_{\text{ext}}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.46)$$

Où \vec{R} est un vecteur de translation du réseau direct correspondant à une combinaison linéaire des trois vecteurs du réseau \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} . Sur la base de la propriété d'invariance par symétrie de translation dans un cristal, Felix Bloch démontra un important théorème qui établit que pour un Hamiltonien périodique, toute fonction propre $\psi(\vec{r})$ peut être mise sous la forme d'une onde plane $e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$ modulée en amplitude par une fonction $U(\vec{r})$ ayant la symétrie de périodicité du réseau [49, 50] :

$$\psi_n(\vec{k}; \vec{r}) = U_n(\vec{k}; \vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.47)$$

Où \vec{k} est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin du réseau réciproque du cristal et n correspond à l'indice de bande. Cette base d'onde plane est orthonormée. Par conséquent, la fonction $U_n(\vec{k}; \vec{r})$ peut-être décomposée sur une base d'ondes planes dans le réseau réciproque et s'écrire comme la somme des composantes de Fourier :

$$U_n(\vec{k}; \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{G}} C_n(\vec{k}; \vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.48)$$

Où \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque. On peut ainsi écrire la fonction d'onde sous la forme de l'équation de Bloch :

$$U_n(\vec{k}; \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{G}} C_n(\vec{k}; \vec{G}) e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (2.49)$$

Le théorème de Bloch permet donc de transformer le problème d'un nombre infini d'équation mono-électroniques à un problème d'un nombre fini d'équations. Ainsi, la base d'ondes planes est complètement indépendante des positions atomiques, et elle est particulièrement bien adoptée pour les systèmes périodiques.

2.5.3. Expression des équations de Kohn et Sham dans la base des ondes planes

Afin d'obtenir l'expression de Kohn et Sham dans l'espace de Fourier, on substituant l'équation 2.43 dans l'équation 2.32 avec une base infinie d'ondes planes et puis intégrant sur tout le volume. On trouve ainsi :

$$\frac{\hbar}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{\text{Cut}} \quad (2.50)$$

Le nombre d'ondes planes peut en principe être obtenu à partir du nombre de vecteurs \vec{k} et \vec{G} . Les coefficients de Fourier $C_n(\vec{k}; \vec{r})$, associés à une onde plane de forte énergie cinétique prennent des valeurs négligeables devant ceux associés à une onde plane de faible énergie cinétique, de sorte que l'expansion peut être tronquée à un nombre fini de termes. Plus précisément, on se limite aux ondes planes ayant une énergie cinétique inférieure à une certaine énergie de coupure noté E_{Cut} (Energie de cutoff). E_{Cut} qui est l'énergie associée au vecteur de coupure \vec{G}_{Cut} au-delà duquel les $C_n(\vec{k}; \vec{r})$ sont considérés nulles [51]:

Une augmentation de E_{Cut} permet d'étendre la base et d'améliorer ainsi la précision du calcul, mais conduit évidemment à une augmentation du temps de calcul. L'énergie de coupure minimale permettant un traitement correct du problème dépend du pseudo potentiel utilisé et du système étudié, de sorte qu'il est nécessaire d'effectuer des études de convergence avant d'optimiser la structure et donc de calculer les propriétés physiques. Cette coupure enlève les ondes planes de grande énergie cinétique, soit celles qui varient très rapidement et qui décrivent les détails les plus fins. On doit déterminer un E_{Cut} réaliste au niveau du temps de calcul pour lequel l'énergie totale converge avec la précision recherchée [52].

2.5.4. Maillage de la zone de Brillouin

A partir de l'équation 2.49. On en déduit que l'espace réciproque possède les mêmes symétries que l'espace réel et de la même façon que l'on peut caractériser un cristal

par des vecteurs de bases (\vec{a}_o , \vec{b}_o et \vec{c}_o) et un volume élémentaire V_o , l'espace réciproque est caractérisé par une maille élémentaire (\vec{G}_i , $i=1, 2$ et 3) et un volume élémentaire égale à $1/V_o$. La maille de wigner seitz dans le réseau réciproque est appelée première zone de Brillouin.

Au cours des calculs ab initio, toutes les propriétés de l'état fondamentale que ce soit les états de Kohn et Sham ou comme exemple l'énergie totale du système, sont conditionnés par les calculs de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Dans la base continue des ondes planes à température nulle, la densité $\rho(\vec{r})$ s'écrit :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_i \int_{ZB} \rho_i(\vec{k}; \vec{r}) dk \quad (2.51)$$

Avec

$$\rho_i(\vec{k}; \vec{r}) = |\psi_i(\vec{k}; \vec{r})|^2 \quad (2.52)$$

Grace au théorème de Bloch, le calcul des fonctions d'ondes pour un nombre infini de points K de la première zone de Brillouin sera réduit. En prenant en compte les symétries du système cristallin et en se limitant à la première Zone de Brillouin Irréductible (ZBI), on peut encore réduire le nombre de points \vec{k} .

En pratique, on peut remplacer l'intégrale sur la zone de Brillouin par une somme discrète de N_k points tel que :

$$\frac{1}{V} \int_{ZB} dk \longrightarrow \frac{1}{N_{kl}} \sum_k \quad (2.53)$$

N_{kl} représente le nombre de points dans la première zone de Brillouin irréductible.

En introduisant les points ω_k qui représente le poids de chaque point K, on obtient :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{N_k} \sum_k^{ZB} \rho_i(\vec{k}; \vec{r}) = \frac{1}{N_{kl}} \sum_k^{ZBI} \omega_k \rho_i(\vec{k}; \vec{r}) \quad (2.54)$$

Un autre moyen notamment efficace pour réduire le coût numérique du calcul de la densité consiste à utiliser un maillage de points \vec{k} de la zone de Brillouin dense pour décrire correctement les électrons de système. Ce qui allonge énormément le temps de calcul.

Dans le cas contraire, on dit que le maillage est pauvre. Dans le cas des isolants ou des semi-conducteurs comme notre cas, on obtient de bons résultats de l'énergie totale avec un petit nombre de points \vec{k} , par contre, le cas d'un métal nécessite un nombre très important pour décrire avec précision la surface de Fermi [51].

Nombreuses méthodes de maillage ont été proposées pour calculer le potentiel électronique dans la première zone de Brillouin. On cite les méthodes de Shadi et Cohn [53], Joannopoulos et Cohn [54], Evarestov et Smirnov [55] ou celle de Monkhorst et Pack [56].

Le plus couramment utilisé est le maillage de Monkhorst et Pack [56, 57]. Cette méthode permet d'obtenir une grille uniforme de points \vec{k} , déterminé par une formule valable quel que soit le cristal.

$$\vec{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{i=1}^3 \frac{2n_i + 2 + \delta_i}{2N_i} \vec{G}_i \quad (2.55)$$

Où $\delta_i = (0,1)$, $i= 1, 2, \dots, N_i$ et où G_i est un vecteur du réseau réciproque.

Dans cette thèse, nous utilisons le maillage de Monkhorst et Pack.

2.6. Cycle auto-cohérent : calcul numérique par la DFT

Les équations de Kohn et Sham, qui ont été parfaitement équivalentes à l'équation de Schrödinger stationnaire et indépendantes, doivent être résolues d'une manière itérative en utilisant un cycle auto-cohérent schématisé par l'organigramme de la figure 2.2.

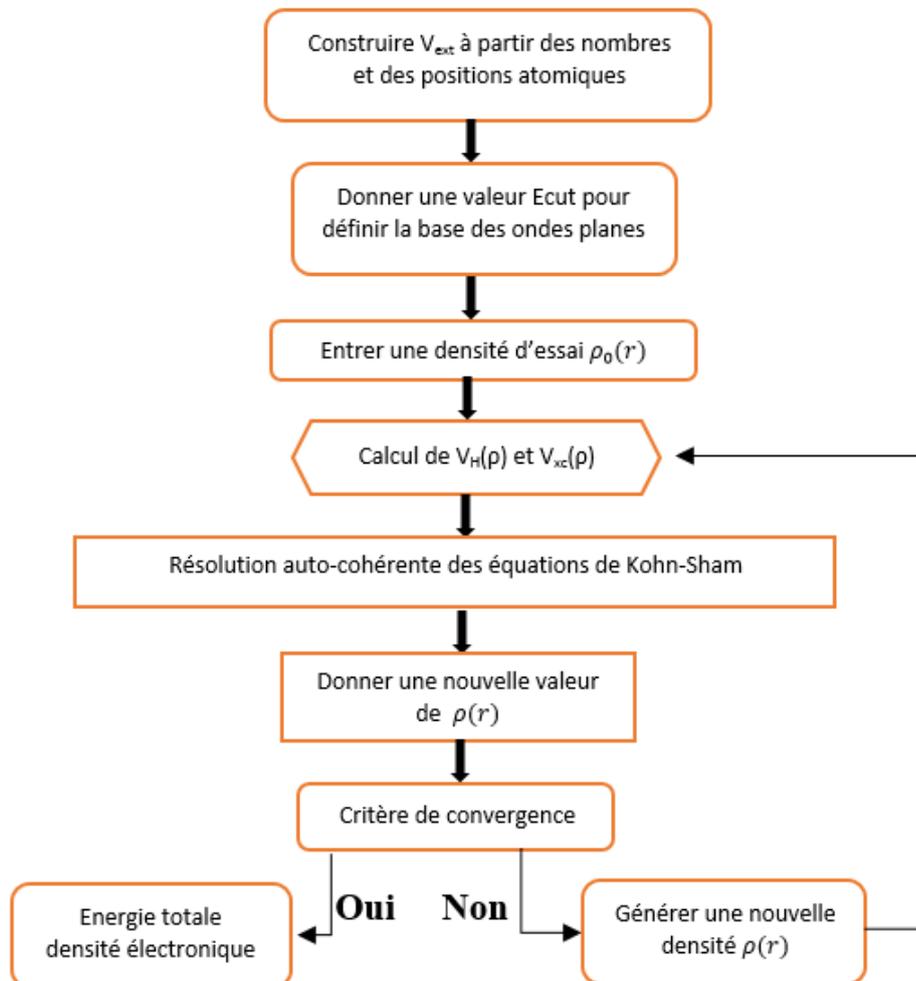


Figure 2.2. Différentes étapes de calcul de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Tout calcul ab initio de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) commence par l'injection des positions atomiques initiales dans le système étudié avec un choix de base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales (orbitales de Kohn et Sham) écrites sous la forme :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (2.56)$$

Il faut dans un premier temps créer une densité électronique initiale $\rho_e(\text{in})$. Cette dernière est construite par sommation des densités électroniques atomiques (densité électronique autour d'un atome seul). A partir de cette densité, on déduit le potentiel effectif V_{eff} en basant sur l'équation (2.34). Le potentiel de Hartree s'obtient soit par calcul direct de la fonctionnelle (2.29), soit par résolution de l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V_{\text{Hartree}} = 4\pi\rho_e(\text{in}) \quad (2.57)$$

Le terme d'échange et corrélation dépend de l'approximation choisie (LDA, GGA,...) et la partie interaction électrons-noyaux est connue comme elle est expliquée dans le paragraphe 2.4.3. On peut alors écrire le potentiel effectif $V_{\text{eff}}[\rho;e]$ et donc l'Hamiltonien du système à partir de la première équation de Kohn-Sham (2.34). On accède aux valeurs propres ϵ_i et états propres ψ_i de Kohn-Sham via la résolution des N_e équations de Schrodinger « mono électroniques » ou deuxième équation de Kohn-Sham (2.36). Avec ces fonctions d'ondes on peut construire une nouvelle densité électronique $\rho(\text{out})$ en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées est déterminée par l'équation (2.37) de Kohn-Sham et ainsi calculer l'énergie totale associée.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i^*(\vec{r}_i) \psi_i(\vec{r}_i)|^2 \quad (2.58)$$

Le critère de convergence porte souvent sur l'énergie totale $E(\rho_e)$. Lorsqu'il est rempli le calcul s'arrête, sinon on mélange les deux densités $\rho_e(\text{out})$ et $\rho_e(\text{in})$ (pour éviter des instabilités numériques) pour être réintroduite dans le cycle de convergence de la manière suivante :

$$\rho_{\text{out}}^{i+1}(\vec{r}) = (1 - \alpha)\rho_{\text{in}}^i(r) + \alpha\rho_{\text{out}}^i \quad (2.59)$$

Où α est paramètre de mixage et l'indice i représente le nombre d'itération. L'opération ainsi répétée jusqu'à l'obtention de la convergence.

Les valeurs de forces que subissent les ions (dues aux électrons et aux autres ions) sont calculées en basant sur l'approche de Hellmann-Feynman à la fin cycle électronique.

$$F = -\frac{\partial E}{\partial R_A} \quad (2.60)$$

Si les forces sur les atomes sont négligeables, le calcul est terminé. Sinon de nouvelles positions des atomes $R_A(x_1, y_1, z_1)$ sont recalculées à partir des forces (2.60) pour être réinjectées au début du calcul. Ensuite le cycle électronique recommence.

Une fois que les positions des atomes sont relaxées (le critère de convergence pour cette optimisation de géométrie est soit sur les forces soit sur l'énergie totale) le calcul est terminé.

Il suffit que le calcul est terminé, on peut accéder aux pas mal de grandeurs physiques tel que la densité électronique ρ_{fond} , l'énergie totale E_{fond} , ainsi les propriétés physiques : la structure relaxée, la structure de bandes (via les énergies Kohn Sham $\varepsilon_i(k)$)...etc.

Après la description des grandes étapes d'un calcul de type DFT. On passe à une autre partie intéressante où on éclaire la méthode de calcul que nous avons employée dans ce travail.

2.7. Méthode de calcul et le code CASTEP

Aujourd'hui nombreux codes de calculs ont été développés basés sur la DFT. Chaque code a ses propres spécificités techniques. Il existe des codes plus orientés vers la chimie, tandis que d'autres sont plus tournés vers la physique de la matière condensée. On peut citer comme titre d'exemple : Dmol3, VASP, ABINIT, CRYSTAL.

Nos calculs durant cette thèse ont été réalisés par le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package Software). Ce code a été initialement développé par le professeur M. C. Payne dans le groupe de la Matière Condensée à l'Université de Cambridge en 1986 en utilisant Fortran 77[58]. En 1992, plusieurs co-auteurs ont ajouté de nombreuses fonctionnalités au ce dernier. Les années suivantes ont vu beaucoup d'autres auteurs et plus de développements, y compris la fonctionnelle corrigée de la GGA, la polarisation de spin et les pseudo-potentiels ultra-soft. Au cours des années 2000, le code CASTEP a été écrit en une nouvelle version de Fortran 90 et commercialisé par Accelrys. Actuellement, plusieurs versions à la disponibilité des chercheurs ont été présentées.

Le code CASTEP est un programme utilise la formulation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans laquelle le terme d'échange – corrélation est évalué à partir de calculs de mécanique quantique. Très utilisé en physique du solide pour une grande gamme de classes des matériaux, y compris les métaux, les semi-conducteurs et les céramiques, puisqu'il permet de simuler des mailles d'atomes et de prévoir les effets de perturbations sur celles-ci.

CASTEP est un code qui permet d'utiliser des fonctions d'onde développées sur une base d'ondes planes adaptée aux calculs périodiques et présentent l'avantage d'être facilement

mise en œuvre avec des calculs utilisant pseudo-potential de Vanderbilt (PP-US : Ultra soft). Les fonctions d'onde développées dans l'espace réciproque sont définies pour un nombre infini de points \vec{k} de la zone de Brillouin. Le calcul des intégrales de fonctions d'ondes portants sur les états occupés dans cette zone est effectué avec une grille de points \vec{k} de taille finie en basant sur la méthode de Monkhorst et Pack.

Dans le code CASTEP, pour déterminer le terme d'échange-corrélation qui inclus aux équations de Kohn et Sham, en basant sur l'approximation de densité locale (LDA : Local Density Approximation) et l'approximation généralisée de gradient (GGA : Generalized Gradient Approximation) et celles dérivée. De nouvelles approximations sont implémentées comme par exemple l'approximation HSE03 et HSE06, qui vise un meilleur gap.

Il nous permet de calculer et d'explorer les propriétés physiques des matériaux cristallins : la densité de charge, la structure relaxée, les propriétés électroniques (structures de bandes et densités d'états), les densités de charges et les propriétés optiques. Une autre charge, le CASTEP est exercé de calculer de nombreuses propriétés électroniques et optiques en utilisant la théorie des perturbations de la densité fonctionnelle (DFPT). On utilisant la DFPT, CASTEP peut prédire un certain nombre d'observables importants, y compris la densité des états de phonons, la dispersion des phonons et les fonctions diélectriques. En particulier, ce code dispose d'un large éventail de caractéristiques spectroscopiques qui sont liées directement à l'expérience, comme le spectre infra-rouge IR et les spectres Raman, RMN.

2.8. Propriétés physiques des matériaux

2.8.1. Propriétés électroniques

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leurs vecteurs d'ondes. On les représente donc dans l'espace réciproque, et pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles décomposent aux bandes permises et bandes interdites. Ces bandes se remplissent selon la loi statistique de Fermi qui dépend la température comme suit[59] :

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - E_f)/KT}} \quad (2.61)$$

La fonction de distribution de Fermi nous montre que quelque soit la température, si $E = E_f$, elle vérifie $f(E) = \frac{1}{2}$, d'autre part si $T=0K$ et $E < E_f$, $f(E) = 1$, $f(E) = 0$ pour $E > E_f$. Ainsi au zéro absolu tous les états d'énergie situent au-dessous du niveau de Fermi sont

occupés, par contre tous les états d'énergie situés au-dessus sont vides. Le niveau du Fermi sépare les états occupés et les états vides dans le système, sa valeur est une caractéristique du cristal considéré.

Les bandes d'énergies permises : la plus haute (bande de valence BV), la plus basse (bande de conduction BC) et la bande interdite qui les sépare jouent un rôle particulier dans la détermination des propriétés électroniques du solide, néanmoins les propriétés de transport du semi-conducteur

Le gap est par définition la largeur de la bande interdite. C'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum de la bande de conduction (BC) et le maximum de la bande de valence (BV) sont situés au même point de haute symétrie. Par contre dans un semi-conducteur à gap indirect le minimum de BC et le maximum de BV sont situés aux points de haute symétrie différentes.

La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect. Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications optoélectroniques [60].

2.8.1.1. Densité d'états électronique (DOS)

La densité d'état électronique est une grandeur essentielle pour calculer la distribution d'énergie d'électrons dans les bandes permises, dans laquelle nous permettons une description de fonctions diélectriques, propriétés de transports et photoémissions.

La densité est le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée comprise entre E et E+dE par unité de volume, de la forme :

$$N(E) = \int \frac{d\mathbf{K}}{4\pi^3} \delta(E - E_n) \quad (2.62)$$

Où N(E) décrit la dispersion de la bande donnée et l'intégrale sur tous les états occupés.

La densité d'état totale présente sous forme d'histogrammes du nombre d'état mono-électroniques en fonction de l'énergie. La densité d'états partielle (PDOS) est la projection des orbitales mono-électroniques sur une base d'orbitales atomiques localisées autour de

différents noyaux de la maille, nous permet d'obtenir une identification approximative du type d'orbitales (s,p,d,f) constituant chaque bande et de la nature d'hybridation. Les calculs de PDOS permettant de calculer la contribution de chaque orbitale atomique à une bande d'énergie donnée et faite une analyse de population de Mulliken [61],

2.8.2. Propriétés mécaniques du solide

Sous l'action de forces extérieures, les corps solides se déforment[62]. Ils changent de forme et de volume. Les déformations d'un corps sont mesurées généralement à partir d'une position initiale, qui est la position au repos pour laquelle aucune force n'est appliquée à celui-ci.

2.8.2.1. Tenseur des contraintes

La contrainte est, par définition, la force qui s'exerce sur l'unité de surface du solide. Le tenseur des contraintes noté σ_{ij} est également représenté par une matrice 3x3 symétriques. Dans cette notation, le premier indice (i) indique la direction de la force et le deuxième indice (j) indique la normale à la facette sur laquelle s'applique la force (figure 2.3).

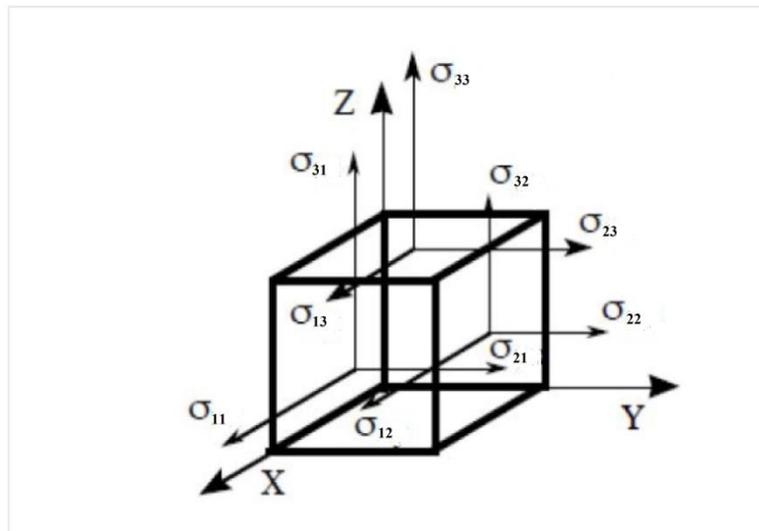


Figure 2.3. Contraintes appliquées sur un système cubique.

On distingue deux types de composantes. Des composantes normales, pour $i = j$, agissent perpendiculairement à une surface parmi les surfaces du cube. Des contraintes tangentielles, pour $i \neq j$, agissent dans le plan de la surface du cube. Les composantes du tenseur des contraintes ont la dimension d'une force par unité de surface ou d'une énergie par unité de volume.

2.8.2.2. Tenseur des déformations

Les éléments du tenseur de déformation ε_{kl} sont des rapports de longueurs $\delta l/l$ et par conséquent ils n'ont pas de dimension. Le tenseur de déformation symétrique s'écrit :

$$\varepsilon_{kl} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (2.63)$$

Les composantes diagonales définissent les déformations d'élongation, et expriment un changement de longueur dans les directions principales X, Y ou Z alors que les autres composantes représentent les variations angulaires entre les axes OX, OY et OZ.

2.8.2.3. Tenseur d'élasticité

En 1678 et pour la première fois, Robert Hooke a proposé le concept de la relation élastique de force-déformation (relation entre déformations et contraintes). D'après cette loi, deux aspects sont importants : la linéarité et l'élasticité.

La linéarité exprime « l'allongement est proportionnel à la force » alors que l'élasticité exprime que cet effet est réversible et permet donc de revenir à l'état initial tel un ressort soumis à de faibles forces.

Soumettre un cristal idéal (cas du calcul *ab initio*) à des contraintes externes permet d'estimer sa résistance à la déformation (dureté). Dans le cas de la déformation élastique, une relation linéaire entre le tenseur de contraintes σ_{ij} appliquées et le tenseur de déformation ε_{kl} est de la forme [63]:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad (2.64)$$

C_{ijkl} : est un tenseur d'ordre 4 appelé tenseur de rigidité élastique et il définit les constantes élastiques du matériau. Le nombre de combinaisons possibles de quatre indices ijkl est de $3^4 = 81$ éléments. Pour des raisons de symétrie de σ_{ij} et ε_{kl} et en appliquant la relation de Maxwell $C_{ijkl} = C_{klij}$ [63], les éléments se réduisent à 21 éléments indépendants. En outre, la symétrie du solide cristallin réduit notablement ce nombre. Les constantes C_{ijkl} sont notées par une nouvelle notation [63, 64], de façon à ce que les indices ij et kl sont abrégés en remplaçant chaque paire d'indices par un seul indice α et β . Ainsi, les abréviations seront comme suit :

$$11 \rightarrow 1, 22 \rightarrow 2, 33 \rightarrow 3, 23 \text{ ou } 32 \rightarrow 4, 13 \text{ ou } 31 \rightarrow 5, 12 \text{ ou } 21 \rightarrow 6.$$

La loi de Hooke généralisée peut s'écrire sous la forme matricielle :

$$C_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{\varepsilon 66} \end{pmatrix} \quad (2.65)$$

Les constantes élastiques d'un cristal de symétrie Tétragonale de groupe d'espace I4/mcm (N⁰ 140) requies six constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , et C_{66} , et sa matrice s'écrit sous la forme :

$$C_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & 0 & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (2.66)$$

2.8.2.4. Conditions de stabilité mécanique de Born

D'après Born et al[65, 66],les conditions de stabilité mécanique pour le système tétragonal sont telles que :

$$\begin{aligned} & \color{red}{+} \color{blue}{+} C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0. \\ & \color{red}{+} \color{blue}{+} (C_{11} - C_{12}) > 0. \\ & \color{red}{+} \color{blue}{+} (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0. \\ & \color{red}{+} \color{blue}{+} [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] > 0. \end{aligned} \quad (2.67)$$

2.8.2.5. Modules élastiques des solides

Les grandeurs d'élasticité liées aux constantes élastiques telles que le module de compressibilité B, de cisaillement G, l'anisotropie A^u , le module de Young E et le coefficient de Poisson ν peuvent être déduits par les approximations de Voigt-Reuss-Hill (VRH) [67-70] :

$$B_H = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (2.68)$$

$$G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (2.69)$$

$$B_V = \left(\frac{1}{9}\right) [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}]$$

$$G_V = \left(\frac{1}{30}\right)(M + 3C_{11} - 3C_{12}) + 12C_{44} + 6C_{66}$$

$$B_R = c^2/M$$

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

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - C_{13}$$

$$C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - C_{13}^2$$

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (2.70)$$

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (2.71)$$

$$A^u = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (2.72)$$

B_V et B_R , G_V et G_R sont, respectivement, les modules de compressibilité et de cisaillement de Voigt et Reuss.

Le module de compressibilité B est défini comme le rapport de la pression hydrostatique au changement fractionnaire du volume produit par cette pression (l'élasticité en volume). Le deuxième module G est la résistance à la déformation produite par une contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (110) suivant la direction $\langle 110 \rangle$.

Le module de Young ou d'élasticité E caractérise la résistance du solide à la déformation uni-axiale. Ce module dépend de :

- L'énergie de liaison
- La nature des forces de rappel élastiques
- La structure du matériau (amorphe, cristallin)

Le coefficient de poisson ν caractérise la traction du solide qui est perpendiculaire à la direction de l'effort appliqué.

La température de Debye θ_D est un paramètre thermodynamique fondamental_important. Elle conduit à des estimations de nombreuses propriétés physiques telles que la chaleur calorifique, la température de fusion, la chaleur spécifique, les vibrations du réseau, la conductivité thermique et la dilatation [71, 72]. Elle peut être liée aux constantes élastiques et à la température de fusion d'un matériau [73].

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{\rho N_A}{M} \right) \right]^{1/3} V_m \quad (2.73)$$

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} V_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, V_l = \sqrt{\frac{[B + (\frac{4}{3}G)]}{\rho}} \quad (2.74)$$

Où h est la constante de Planck, k est la constante de Boltzmann, n est le nombre d'atomes par molécule, N_A le nombre d'Avogadro, ρ est la densité volumique, M est la masse molaire, V_m est la vitesse moyenne du son et V_t et V_l représentent les vitesses transversale et longitudinale du son, obtenues à partir du module de compressibilité B et de cisaillement G dans l'approximation de Hill.

2.8.2.6. Méthode de calcul des constantes élastiques

L'étude des constantes élastique nous permet de déduire des informations importantes sur les propriétés dynamiques et mécaniques des matériaux solides comme la stabilité des phases et la nature de forces interagies entre les atomes plus proche voisins [74, 75]. Les calculs ab initio de ces constants sont faite généralement par deux approches :

- ✚ Approche énergie-déformation (*energy-strain approach*).
- ✚ Approche contrainte-déformation (*stress-strain approach*).

La première où on calcul l'énergie total des cristaux pour des structures déformées avec un choix convenable des déformations. Pour cette approche les constantes élastiques peuvent être obtenues en analysant des énergies sous différentes petites contraintes.

Dans la deuxième approche et avec un choix judicieux de déformation appliqué sur le système, les composantes de tenseur de contraint peuvent être calculé par une méthode ab initio. Donc nous permet retient les constantes élastiques C_{ij} en basant sur la loi linéaire de Hock. L'application d'une déformation homogène donnée et le calcul de la contrainte résultante nécessite beaucoup moins d'effort de calcul, puisque la cellule unité est fixée et seulement les positions ioniques exigent l'optimisation. Le code CASTEP utilise cette dernière approche pour le calcul des constantes élastiques des structures cristallines [59].

2.8.3. Propriétés optiques des matériaux

Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide. Par exemple l'absorption, la réflectivité, la transmission, la réfraction, la diffusion et l'émission de la lumière. L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux. Une information cruciale sur les valeurs propres est les fonctions propres est nécessaire pour calculer la

fréquence/énergie dépendante des propriétés optiques. Ces dernières sont automatiquement générées par le code de calcul ab-initio basé sur la méthode DFT est utilisés pour calculer les propriétés optiques des cristaux.

2.8.3.1. Fonction diélectrique

La fonction diélectrique d'un matériau $\varepsilon(\omega, k)$ décrit sa réponse optique lorsqu'il est soumis au champ électrique oscillant d'une onde électromagnétique. Cette grandeur physique dépend sensiblement de la structure des bandes d'énergie du matériau considéré et elle est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de valence et les bandes de conduction. Elle est constituée d'une partie réelle et d'une autre imaginaire, et elle est donnée par la relation suivante [76, 77] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (2.75)$$

$\varepsilon_1(\omega)$ est la partie réelle et $\varepsilon_2(\omega)$ est la partie imaginaire de la fonction diélectrique.

2.8.3.2. Indice de réfraction

L'indice de réfraction $n(0)$ d'un matériau est défini par le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide C à la vitesse de la lumière dans le matériau V selon :

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.76)$$

La réfraction d'un milieu peut être décrite par une seule quantité appelée l'indice de réfraction complexe. Il est généralement représenté par le symbole N et défini par l'équation :

$$N = n + ik \quad (2.77)$$

La partie réelle de N (n) est la même que l'indice de réfraction en incidence normale. La partie imaginaire de N (k) est appelé le coefficient d'extinction. Les deux grandeurs sont liées à la fonction diélectrique par les deux relations suivantes [77] :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega) + \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad (2.78)$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega) - \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad (2.79)$$

2.8.3.3. Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ indique la fraction de l'énergie perdue par l'onde quand elle traverse le matériau. Il peut être défini en fonction du coefficient d'extinction $k(\omega)$ par la relation suivante [78]:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (2.80)$$

Où λ représente la longueur d'onde de la lumière dans le vide.

2.8.3.4. Réfectivité

La réflexion d'un rayonnement sur une surface est décrite par le coefficient de réflexion ou de la réfectivité. Ceci est habituellement désigné par le symbole $R(\omega)$ qui est défini comme le rapport de l'intensité réfléchie à l'intensité incidente sur la surface [79]. Cette propriété définit les couleurs des métaux. La réfectivité est calculée à partir de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction par la relation suivante [76, 77]:

$$R(\omega) = \frac{n+ik-1}{n+ik+1} \quad (2.81)$$

REFERENCES

- [1] E. Schrödinger, "Quantisierung als eigenwertproblem," *Annalen der physik*, vol. 385, pp. 437-490, 1926.
- [2] N. Argaman and G. Makov, "Density functional theory: An introduction," *American Journal of Physics*, vol. 68, pp. 69-79, 2000.
- [3] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. Arias, and J. Joannopoulos, "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients," *Reviews of Modern Physics*, vol. 64, p. 1045, 1992.
- [4] A. Jayaraman, "A. Jayaraman, Rev. Mod. Phys. 55, 65 (1983)," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 55, p. 65, 1983.
- [5] F. Bassani and G. P. Parravicini, "Electronic states and optical transitions in solids," 1975.
- [6] H. Alloul, "Physique des électrons dans les solide," *Editions Ecole Polytechnique*, vol. 1, 2007.
- [7] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur quantentheorie der molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, pp. 457-484, 1927.
- [8] P. Kiréev, "La physique des semiconducteurs," 1975.
- [9] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1928, pp. 89-110.
- [10] V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, pp. 126-148, 1930.
- [11] J. C. Slater, "Note on Hartree's method," *Physical Review*, vol. 35, p. 210, 1930.
- [12] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1927, pp. 542-548.
- [13] E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome," *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 6, p. 32, 1927.
- [14] P. A. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas atom," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1930, pp. 376-385.

- [15] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.
- [16] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical Review*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [17] B.-E. N. BRAHMI, "Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc," *Universite Abou bakr belkaïd-Tlemcen*, 2013.
- [18] K. Daoud, "Propriétés électroniques et élastiques des semiconducteurs anorganiques," 2014.
- [19] C. Frayret, "Application de la Théorie de la fonctionnelle de la densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes," *Université Sciences et Technologies-Bordeaux I*, 2004.
- [20] R. M. Dreizler and J. da Providencia, *Density functional methods in physics* vol. 123: Springer Science & Business Media, 2013.
- [21] W. Kohn, "Nobel Lecture: Electronic structure of matter\char22{ }wave functions and density functionals," *Reviews of Modern Physics*, vol. 71, pp. 1253-1266, 1999.
- [22] N. Lebga, "Propriétés structurales, élastiques et optiques de semiconducteurs à grand gap: Les composés BV, les alliages $Zn_xCd_{1-x}Se$ et $ZnSe_{1-x}Te_x$, le β -SiC," 2014.
- [23] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, and P. Blaha, "Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation," *Physical Review Letters*, vol. 82, p. 2544, 1999.
- [24] L. Khaber, "Caractérisation de la transition de phase cubique-quadratique sous haute pression et son effet sur les propriétés électroniques et optiques de $SrTiO_3$," 2015.
- [25] D. M. Ceperley and B. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Physical Review Letters*, vol. 45, p. 566, 1980.
- [26] S. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis," *Canadian Journal of physics*, vol. 58, pp. 1200-1211, 1980.
- [27] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Physical Review B*, vol. 23, p. 5048, 1981.

- [28] A. Becke, "AD Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988)," *Phys. Rev. A*, vol. 38, p. 3098, 1988.
- [29] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density," *Physical Review B*, vol. 37, p. 785, 1988.
- [30] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Physical Review B*, vol. 46, p. 6671, 1992.
- [31] J. P. Perdew, "JP Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, p. 3865, 1996.
- [32] Y. Wang and J. P. Perdew, "Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling," *Physical Review B*, vol. 44, p. 13298, 1991.
- [33] S. Kurth, J. P. Perdew, and P. Blaha, "Molecular and solid-state tests of density functional approximations: LSD, GGAs, and meta-GGAs," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 75, pp. 889-909, 1999.
- [34] C. Adamo, M. Ernzerhof, and G. E. Scuseria, "The meta-GGA functional: Thermochemistry with a kinetic energy density dependent exchange-correlation functional," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, pp. 2643-2649, 2000.
- [35] B. Hammer, K. W. Jacobsen, and J. K. Nørskov, "Role of nonlocal exchange correlation in activated adsorption," *Physical Review Letters*, vol. 70, p. 3971, 1993.
- [36] B. Hammer and M. Scheffler, "Local chemical reactivity of a metal alloy surface," *Physical Review Letters*, vol. 74, p. 3487, 1995.
- [37] C. Morgan, P. Kratzer, and M. Scheffler, "Arsenic dimer dynamics during MBE growth: theoretical evidence for a novel chemisorption state of As₂ molecules on GaAs surfaces," *Physical Review Letters*, vol. 82, p. 4886, 1999.
- [38] A. Becke, "AD Becke, J. Chem. Phys. 98, 5648 (1993)," *J. Chem. Phys.*, vol. 98, p. 5648, 1993.
- [39] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, pp. 8207-8215, 2003.

- [40] F. Neese, "A critical evaluation of DFT, including time-dependent DFT, applied to bioinorganic chemistry," *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, vol. 11, pp. 702-711, 2006.
- [41] M. Orio, D. A. Pantazis, and F. Neese, "Density functional theory," *Photosynthesis research*, vol. 102, pp. 443-453, 2009.
- [42] J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Perdew, burke, and ernzerhof reply," *Physical Review Letters*, vol. 80, p. 891, 1998.
- [43] C. Herring, "A new method for calculating wave functions in crystals," *Physical Review*, vol. 57, p. 1169, 1940.
- [44] N. Troullier and J. L. Martins, "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations," *Physical Review B*, vol. 43, p. 1993, 1991.
- [45] M. Dolg, "Effective core potentials," *Modern methods and algorithms of quantum chemistry*, vol. 1, pp. 479-508, 2000.
- [46] H. M. Al-Allak and S. J. Clark, "Valence-band offset of the lattice-matched β -FeSi 2 (100)/Si (001) heterostructure," *Physical Review B*, vol. 63, p. 033311, 2001.
- [47] D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism," *Physical Review B*, vol. 41, pp. 7892-7895, 1990.
- [48] P. E. Blöchl, "Projector augmented-wave method," *Physical Review B*, vol. 50, p. 17953, 1994.
- [49] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*: Wiley, 2005.
- [50] F. Bloch, "Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern," *Zeitschrift für physik*, vol. 52, pp. 555-600, 1929.
- [51] H. Khelifa, "Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XN₂Ca₃," Doctorat, Setif, 2013.
- [52] F. Saad, "Etude ab initio de la coadsorption de Li et H sur des surfaces et des agrégats de platines," Université Mouloud Mammeri, 2013.
- [53] D. Chadi, "DJ Chadi and ML Cohen, Phys. Rev. B8, 5747 (1973)," *Phys. Rev. B*, vol. 8, p. 5747, 1973.
- [54] J. D. Joannopoulos and M. L. Cohen, "Electronic charge densities for ZnS in the wurtzite and zinblende structures," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 6, p. 1572, 1973.
- [55] R. Evarestov and V. Smirnov, "Special points of the Brillouin zone and their use in the solid state theory," *physica status solidi (b)*, vol. 119, pp. 9-40, 1983.

- [56] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 13, pp. 5188-5192, 1976.
- [57] H. Hellmann, *Einführung in die quantenchemie: Texte imprimé*: F. Deuticke, 1937.
- [58] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. Arias, and a. J. Joannopoulos, "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients," *Reviews of Modern Physics*, vol. 64, p. 1045, 1992.
- [59] C. Kittel, "Introduction à la physique de l'état solide: maîtrise de physique," 1972.
- [60] M. Segall, P. J. Lindan, M. a. Probert, C. Pickard, P. Hasnip, S. Clark, and M. Payne, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 2717, 2002.
- [61] R. S. Mulliken, "Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. I," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 23, pp. 1833-1840, 1955.
- [62] E. Albuquerque, R. Loudon, and D. Tilley, "Theory of Brillouin scattering by Love waves," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 13, p. 1775, 1980.
- [63] E. Dieulesaint, "et Royer, D.(1974). Ondes élastiques dans les solides. Application au traitement du signal," ed: Masson et Cie, Paris.(in French).
- [64] P. Pavlov and A. F. Khokhlov, *Physique du solide*: Editions Mir, 1989.
- [65] M. Born, "On the stability of crystal lattices. I," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1940, pp. 160-172.
- [66] Z.-j. Wu, E.-j. Zhao, H.-p. Xiang, X.-f. Hao, X.-j. Liu, and J. Meng, "Crystal structures and elastic properties of superhard IrN₂ and IrN₃ from first principles," *Physical Review B*, vol. 76, p. 054115, 2007.
- [67] R. Hill, "The elastic behaviour of a crystalline aggregate," *Proceedings of the Physical Society. Section A*, vol. 65, p. 349, 1952.
- [68] W. Voigt, "Lehrbuch der Kristallphysik (Verlag und Druck, Von BG Teubner, Leipzig, Berlin, 1928)," *Google Scholar*, pp. 962-979.
- [69] A. Reuss, "A. Reuss, Z. Angew. Math. Mech. 9, 49 (1929)," *Z. Angew. Math. Mech.*, vol. 9, p. 49, 1929.
- [70] K. B. Panda and K. S. R. Chandran, "First principles determination of elastic constants and chemical bonding of titanium boride (TiB) on the basis of density functional theory," *Acta Materialia*, vol. 54, pp. 1641-1657, 2006/04/01/ 2006.
- [71] E. Deligöz, K. Çolakoğlu, Y. Ö. Çiftçi, and H. Özişik, "Electronic, elastic, thermodynamical, and dynamical properties of the rock-salt compounds LaAs and LaP," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, p. 436204, 2007.

- [72] G. Leibfried and W. Ludwig, "Theory of anharmonic effects in crystals," in *Solid state physics*. vol. 12, ed: Elsevier, 1961, pp. 275-444.
- [73] J.-P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*: Cambridge University Press, 2000.
- [74] M. Born and K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices*: Clarendon press, 1954.
- [75] Z. Zhou and B. Joós, "Stability criteria for homogeneously stressed materials and the calculation of elastic constants," *Physical Review B*, vol. 54, p. 3841, 1996.
- [76] S. Hosseini, T. Movlaroooy, and A. Kompany, "First-principles study of the optical properties of PbTiO_3 ," *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, vol. 46, pp. 463-469, 2005.
- [77] S. Saha, T. Sinha, and A. Mookerjee, "Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO_3 ," *Physical Review B*, vol. 62, p. 8828, 2000.
- [78] F. Goubin, "Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques: application à la recherche d'absorbeurs UV inorganiques de deuxième génération," Université de Nantes, 2003.
- [79] M. Dupeux, *Aide-mémoire de science des matériaux-3e éd*: Dunod, 2013.

Chapitre 3

3. ETUDE DES COMPOSES TERNAIRES KBTe_2

3.1. Introduction

L'essor dans le domaine de la science et de la technologie a été possible grâce au développement de la physique des matériaux et la fabrication des dispositifs électroniques car ces nouveaux matériaux sont indispensables dans la fabrication des semi-conducteurs.

Une variété de composés semi-conducteurs contient des éléments relativement rares ou mal répartis dans la croûte terrestre, tels que l'indium (In), Galium (Ga) et le lithium (Li)[1]. En outre, les composés ternaires chalcogénures de formule générale ABQ_2 (A= Cu, Ag, Li, Na, Rb, Cs, B= Al, Ga, In, Q= S, Se, Te)[2-6] sont constitués d'éléments relativement abondants ou bio-compatibles.

Les composés ternaires chalcogénures de la stœchiométrie ABQ_2 ont été synthétisés à la fin du 19ème siècle. Cependant, les études de ces composés n'avaient commencé qu'à partir du milieu des années 1970 en raison de l'instabilité relative des composés de métaux alcalins (non résistant à l'humidité) et des problèmes de synthèse des échantillons purs [7-11]. Dans les années 1980 et 1990, des procédures de synthèse ont été mises au point et des expériences ont été menées pour étudier la composition et la géométrie de ces composés [12-17].

Dans les années 2000, des perspectives très prometteuses s'offrent aux composés ternaires chalcogénures qui ont été étudiés expérimentalement et cela est due à leurs intérêt en raison de remarquables propriétés [18-25]. En effet, Ils sont dotés de riches structures chimiques et de propriétés physiques remarquables (semi-conductrices, électriques, structurales, mécaniques et optiques)[4, 5, 22, 26]. Ils sont des semi-conducteurs avec une bande interdite comprise entre 0,9 eV et 4eV[4, 22, 27] et des structures différentes [28]. Par rapport à leurs analogues binaires $\text{A}_2^{\text{I}}\text{Q}^{\text{VI}}-\text{B}_2^{\text{III}}\text{Q}_3^{\text{VI}}$, ces composés présentent des écarts énergétiques (gap) et des points de fusion plus élevés et pour cette raison, ils sont

considérés comme importants dans les études de croissance cristalline et les applications dans les dispositifs électroniques.

Les composés ternaires chalcogènes sont généralement préparés par synthèse à l'état solide à une température élevée. Néanmoins, la synthèse des composés ABQ_2 à base d'alcalin plus abordables et biocompatibles reste sous-développée. La plupart des composés connus dans le système ternaire chalcogènes sont constitués de tétraèdres lié BQ_4 ($B=Al, Ga, In$; $Q= S, Se, Te$) noyé dans un environnement cationique.

Les composés ternaires chalcogènes sont des semi-conducteurs cristallins qui peuvent exister dans trois systèmes différents : $TlSe$, $NaCl$ et ZnS . Le composé $NaInQ_2$ est isostructural avec $TlSe$, cristallisant dans le groupe spatial $I4/mcm$ du système tétragonal où $Q=Te$ [8]. Dans le cas du composé $NaInS_2$ la structure est de type α - $NaFeO_2$ [29](groupe d'espace $R\bar{3}m$ du système trigonal) [30], qui est une structure ordonnée rock salt dérivée. Ces deux types de structures sont généralement obtenus à haute pression dans le système $AlnQ_2$.

À pression ambiante, les composés $KInS_2$ [31] et $KInSe_2$ cristallisent dans le groupe d'espace C_2/c du système monoclinique[29].

Ces familles de matériaux sont utilisées dans de nombreux domaines tels que les dispositifs optoélectroniques, photovoltaïques et notamment l'optique non linéaire. Les composés $LiMQ_2$ ($M = Ga, In$; $Q = S, Se$) présentent une réponse d'optique non linéaire (NLO) très importante dans le domaine IR [18-21, 32].

3.2. Histoire des composés ternaires $KAlTe_2$ et $KInTe_2$

Les tellures des composés ternaires à base d'aluminium $KAlTe_2$ et d'indium $KInTe_2$ appartient à une classe de composés intermétalliques ayant la formule chimique générale ABQ_2 . Ils sont synthétisés pour la première fois par Franke et Schafer (1972)[8]. Les cristaux de composés $KAlTe_2$ et $KInTe_2$ sont établis sous la forme des prismes tétragonaux quadrilatéraux. Ces composés ont un aspect métallique gris brillant et très fragile. L'exposition de ces matériaux pendant une longue période à l'air, leur éclat métallique sera perdue devenant gris foncé à presque noir. Leurs dépôts dans l'eau, acides ou bases, ils se décomposent en prenant une coloration violette. Après leurs synthèses, ces composés se recouvrent, immédiatement d'huile de paraffine sèche. Parmi ces composés, le composé $NaAlSe_2$ est le plus sensible à l'air humide alors le composé à base de galium est plus stable à l'air. Par contre les composés ternaires à base de thallium $KTlSe_2$ et $NaTlSe_2$ n'était pas aussi sensible à l'air.

En 1976, Weis et al. ont préparé une série de sélénure et tellure de composés ternaires ABQ_2 ($A = Na, K$; $B = Al, Ga, In$; $Q = Se, Te$) [10, 33]. Après dix sept ans, Y.-C. Hung et al. ont synthétisé des cristaux de $KInTe_2$ en utilisant la même procédure que celle de Carpenter et al (1992)[14].

3.3. Structure des composés $KBTe_2$

Le composé ternaire tellure $KBTe_2$ fait partie de la famille des semi-conducteurs ternaires chalcogène de forme général $A^I B^{III} Q^{VI}_2$. Dans les conditions de pression et de température nulle, ces composés cristallisent dans la structure tétragonale qui appartient au groupe d'espace $I4/mcm$ (N°140). La structure de ces composés tracée avec le code VESTA est illustrée dans la figure (3.1).

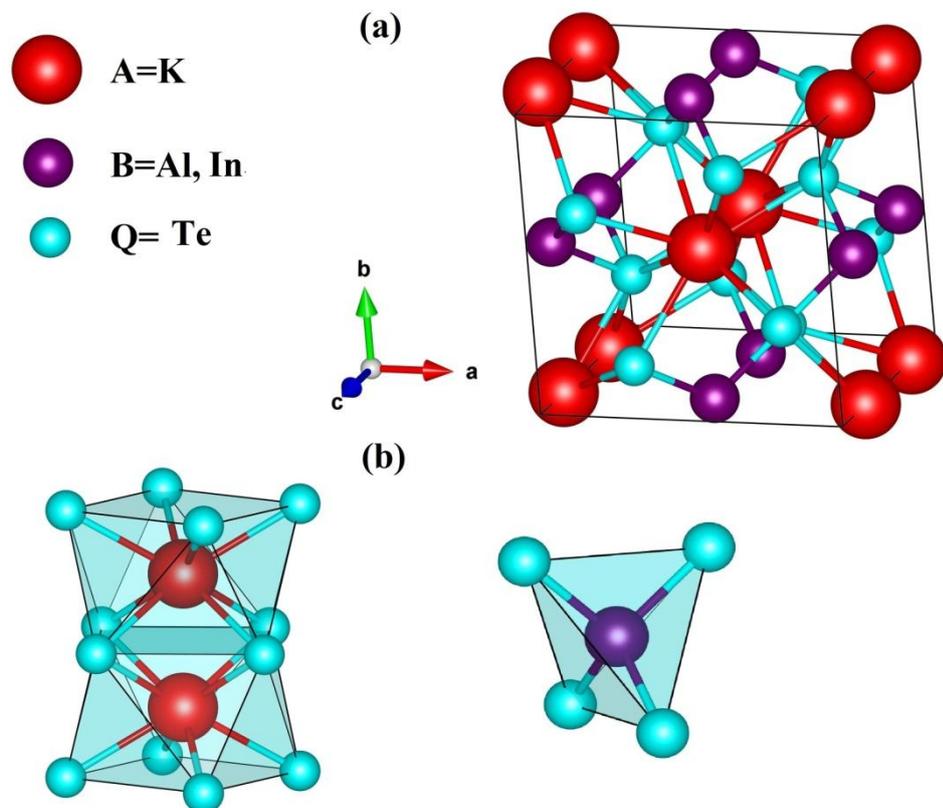


Figure 3.1. Maille conventionnelle des composés a) $AlInS_2$, b) tétraèdre InS_4 et polyèdres AS_8 .

Dans cette structure les cations d'aluminium (Al) ou d'Indium (In) se situent dans un environnement tétraédrique légèrement déformé entouré par 4 atomes de tellure (Te) comme plus proche voisin BTe_4 ($B = Al, In$). Les cations de potassium (K) sont situés dans les centres des antiprismes quadratiques, chacun formé de 8 anions de Tellure (Te), donc le nombre de coordination est égale à 8. Les tétraèdres BTe_4 partagent des arêtes

orthogonales pour former des chaînes infinies le long de l'axe c . Ces chaînes tétraédriques parallèles chargées négativement sont interconnectées par des cations de potassium de manière à former des anti-prismes quadratiques KTe_8 partagés nécessaires à pour la neutralité des charges, pour former une structure tridimensionnel de type TlSe (Ketelaar, t'Hart, Moerel et Polder 1939)[14].

La variation des structures décrites par rapport au type TlSe est que les deux polyèdres de coordination différents des cations, tous deux occupés par le thallium dans le TlSe sont maintenant sélectivement remplacés par les métaux alcalins. On pourrait donc parler d'un type TlSe ordonnée.

Cette structure est caractérisée par les positions atomiques x , y et z , des paramètres de réseau $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (tableau 3.1)

Tableau 3.1. Positions atomiques et paramètres de réseau des $KBTe_2$ (B= Al,In)

	Atome	W.P	Exp[14]				
			x	y	z	a	c
	K	4a	0,0000	0,0000	0,2500		
	B	4b	0,0000	0,50	0,2500		
KAlTe₂	Te	8 h	0,16440	0,66440	0,0000	8.77Å	6.71Å
KInTe₂	Te	8 h	0,17700	0,67700	0,0000	8.52Å	7.39Å

3.4. Méthode de calcul et les paramètres de convergence des composés $KBTe_2$

3.4.1. Détails du calcul

Dans ce travail, les calculs ab initio sont réalisés avec le code CASTEP couplé à la méthode du pseudo-potential (PP-PW) [34]. Le potentiel d'échange et de corrélation est évalué dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé GGA présenté par la variété de Perdew et BurkErznhof (PPE) [35]. Le type du pseudo-potential utilisé est l'ultrasoft de Venderbit [36] qui réduit considérablement le nombre d'ondes planes exigées comparativement au pseudo-potential à normes conservées.

Dans la pratique, la première étape d'un calcul DFT, consiste à préciser les valeurs des paramètres de convergences importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul, à savoir le nombre de points \vec{k} dans la première zone de Brillouin et l'énergie de coupure E_{cut} .

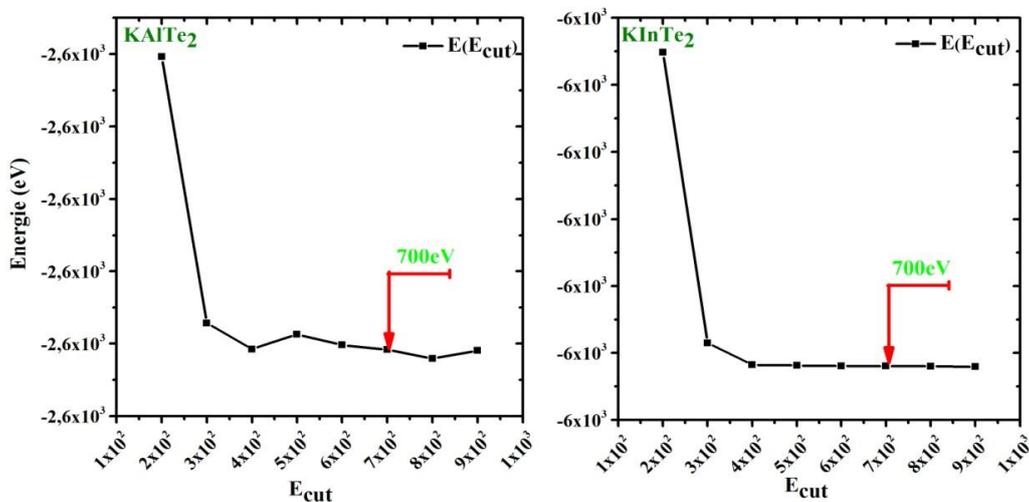
3.4.2. Choix des paramètres de convergence E_{cut} et N_{kpt}

La précision des résultats de calculs DFT dépend de plusieurs paramètres. Le nombre de points \vec{k} dans la première zone de Brillouin irréductible et l'énergie de coupure E_{cut} sont des paramètres essentiels à déterminer dans tout calcul. Dans l'approche théorique des ondes planes du code CASTEP, la précision augmente avec l'augmentation de la taille de la base utilisée et le nombre de points \vec{k} mis en jeu. Malheureusement, en pratique, il faut trouver un compromis entre la précision de calcul, la capacité de la RAM et le temps de calcul

La procédure d'auto-cohérence est utilisée sur une grille de points \vec{k} répartis dans la première zone de Brillouin selon la méthode standard de Monkhorst-Pack [37]. On fait varier l'énergie de coupure E_{cut} . Pour chacune de ces valeurs, on calcule l'énergie totale E_{tot} . Après avoir fixé la valeur de E_{cut} tirée de la courbe, nous suivons la même démarche de convergence pour déterminer le nombre de points k dans la première zone de Brillouin. on calcul pour chacune de ces valeurs l'énergie totale.

Dans les deux études de convergence (E_{cut} , N_{kpt}), le processus de calcul itératif se répète jusqu'à ce que la convergence totale atteigne une tolérance de 5×10^{-7} eV/atom.

La figure (3.2) montre la convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cut} et N_{kpt} pour les deux matériaux, respectivement. On remarque une convergence, après une énergie de coupure de 700eV qui correspond à une grille d'échantillonnage de $6 \times 6 \times 7$. La variation relative de l'énergie $\frac{\Delta E_{\text{tot}}}{E_{\text{tot}}}$ est de l'ordre de 10^{-6} .



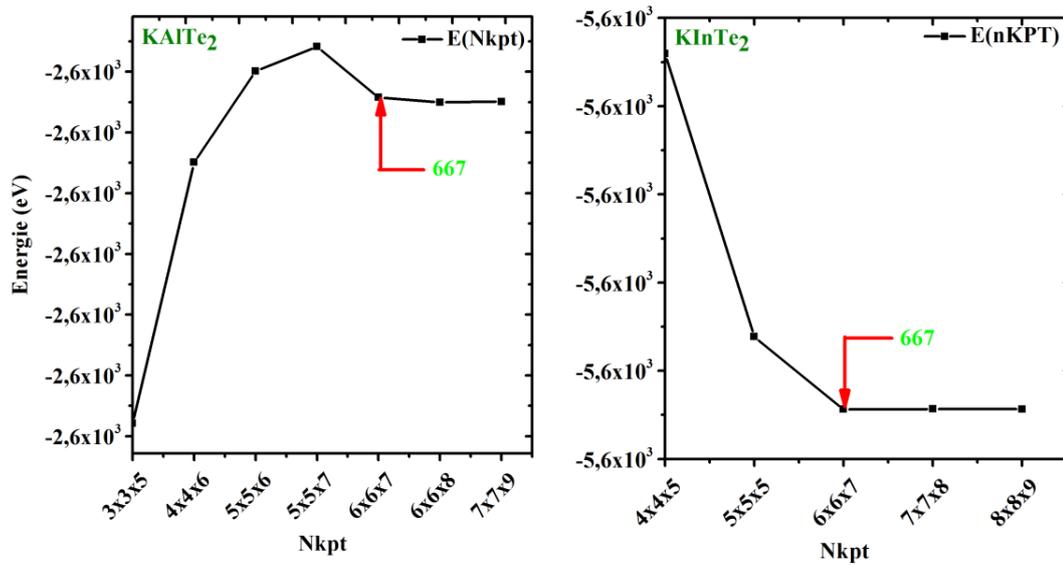


Figure 3.2. Energie totale en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} et N_{kpt} .

3.5. Propriétés structurales des composés KBTe_2

3.5.1. Optimisation de la structure :

Après avoir déterminé les paramètres de convergence, nous procédons à l'optimisation de la structure, paramètres de maille et positions atomiques à l'état fondamentale en utilisant la technique de minimisation de Broyden-Fletcher –Goldfarb-Shanno (BFGS) [38]. Dans le processus de minimisation, la structure est considérée comme relaxée si les critères suivants sont satisfaits :

- ❖ Tolérance par rapport à l'énergie : 10^{-6} eV/atome.
- ❖ Forces maximales : 0,005 (eV/Å).
- ❖ Stress maximum : 0,01 GPa.
- ❖ Déplacement maximal : 10^{-4} (Å).

Les états de valence considérés au cours de nos calculs pour les différents atomes constituant les matériaux étudiés sont comme suit : K : $3s^2 3p^6 4s^1$; Al : $3s^2 3p^1$; In: $4d^{10} 5s^2 5p^1$ et Te: $5s^2 5p^4$.

Les calculs d'auto-cohérences sont considérés comme convergents lorsque l'énergie totale du système devient stable et inférieure à 1×10^{-6} eV/atome. Les paramètres de la structure des composés KAlTe_2 et KInTe_2 ,déterminés expérimentalement [8, 10], sont utilisés comme des données d'entrées.

3.5.2. Paramètres structuraux

Nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale en fonction du volume. Le volume V de la maille, le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 sont déterminés et cela après ajustement de la fonction de l'énergie totale $E(V)$ en utilisant l'équation d'état de Monaghan[39] :

$$E(V) = E_0 - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0}}{B'_0} + 1 \right]$$

Où : E_0 , V_0 , B_0 et B'_0 sont les valeurs de l'énergie totale de système à l'équilibre, du volume, du module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression, respectivement.

Le module de compressibilité B_0 est déterminé par :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

La dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression B'_0 est obtenue à partir de l'équation suivant :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'_0(B'_0 - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - V_0 \right]$$

L'évolution de l'énergie totale en fonction de volume de la maille de composés ternaire étudiés dans notre travail est illustrée sur la figure (3.3).

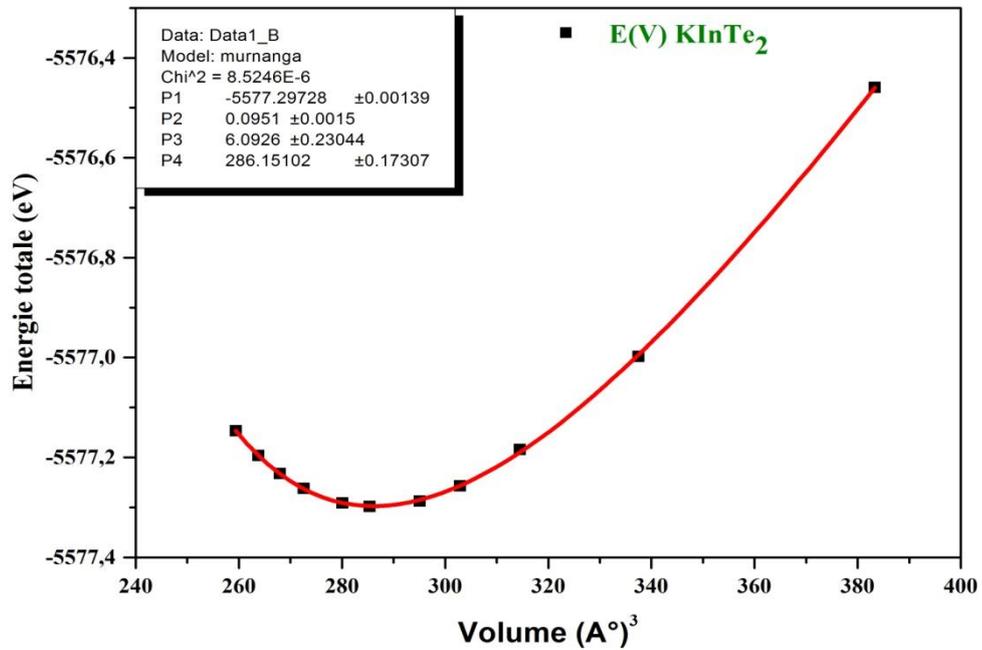
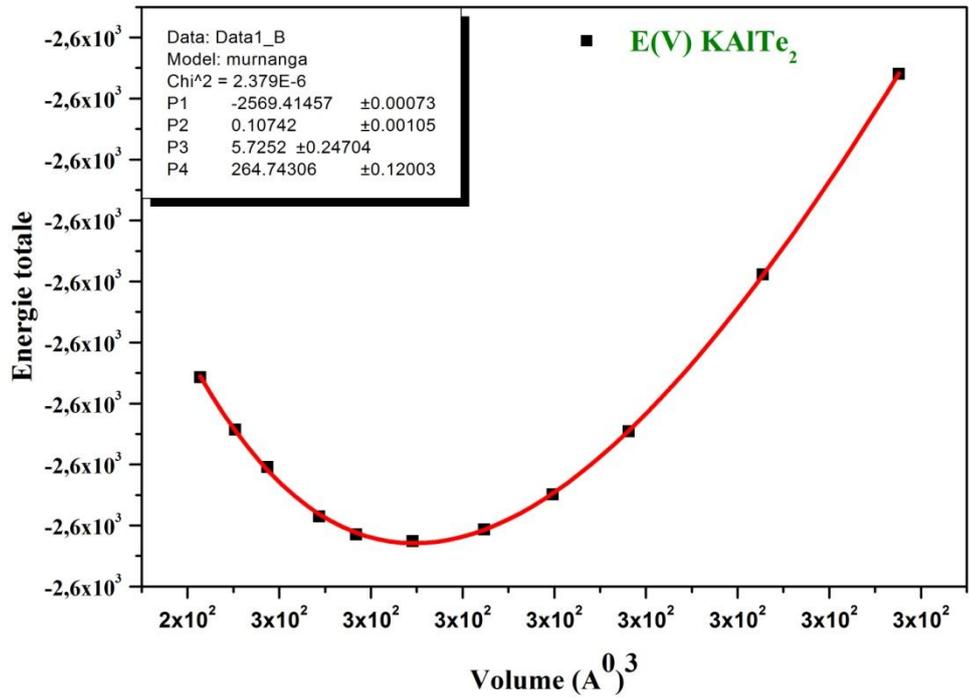


Figure 3.3. Evolution de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire des composés KAlTe₂ et KInTe₂.

Nous reportons dans le tableau (3.2) un récapitulatif des différentes valeurs des paramètres structuraux, le volume de maille à l'équilibre correspondant au minimum de l'énergie totale tels que $E(V)$, le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 comparés aux résultats expérimentaux obtenus avec d'autres travaux.

Tableau 3.2. Paramètres structurales des KBTe_2 (B= Al, In).

Composés		$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$B_0(\text{Gpa})$	B'_0
KAlTe₂	Présent	8,69	8,69	7,00	529,1	4,15	17,18	5,72
	Exp[8]	8,77	8,77	6,71	516,1	4,20		-
	d(%)	-0,91	-0,91	4,14	2,45	1,2		-
KInTe₂	Présent	8,76	8,76	7,43	570,77	4,76	15,37	6,09
	Exp	8,52	8,52	7,39	526,4	4,99		-
	[10]	8,59	8,59	7,31	540,6	4,83		-
	Exp[14]	1,97 –	1,97 –	0,54 –	5,58 –			-
	d(%)	2,81	2,81	1,64	7,77			-

Les valeurs obtenues des paramètres de maille a et c , sont en bon accord avec les valeurs expérimentales [8, 10, 14] dont l'incertitude relative est inférieure à 1 % et 4 % (2,81% et 1,64%) pour les deux composés KAlTe_2 (KInTe_2). A partir du tableau 3.2, on peut constater que le volume de la maille du composé KInTe_2 est plus grand que celui de KAlTe_2 . Etant donné que l'atome du cation (K) et l'atome d'anion (Te) se trouvent dans les deux composés, ce résultat, peut être facilement expliqué en considérant que le rayon atomique de l'élément Aluminium ($R^{\text{Al}}=1,25\text{Å}$) est petit devant le rayon atomique de l'Indium ($R^{\text{In}}=1,55\text{Å}$). Cela montre que la constante du réseau augmente avec l'augmentation de la taille atomique du cation.

On constate que le module de compressibilité B_0 diminue quand le volume augmente [40]. Aucune mesure expérimentale du module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 de KBTe_2 trouvée dans la littérature pour mettre une comparaison avec notre résultat de calcul. Par conséquent, l'approche GGA a tendance à surestimer les paramètres des réseaux et à sous-estimer le module de compressibilité.

Les distances interatomiques obtenues dans cette étude ainsi que celles déterminées expérimentalement par Franke[8], Y.C Hung[14] et J. Weis[10], pour les deux composés ternaires, sont données dans le tableau (3.3).

Chaque atome de potassium K forme des antiprismes quadratique avec les atomes de tellure KTe_8 . Les distances K-Te sont de $3,6899\text{Å}$ et de $3,7259\text{Å}$ pour KAlTe_2 et KInTe_2

respectivement. Les distances orthogonales tétraédriques BTe_4 (K-Te) sont de $2,6744\text{\AA}$ et de $2,8697\text{\AA}$ pour les composés $KAlTe_2$ et $KInTe_2$, respectivement. On remarque que ces distances interatomiques sont en bon accord avec celles mesurées[8, 10, 14].

Tableau 3.3. Distance interatomique B-Te, A-Te des composés ternaires $KBTe_2$ (B=Al, In).

	K-Te		B-Te	
	<i>Présent</i>	<i>Exp</i>	<i>Présent</i>	<i>Exp</i>
$KAlTe_2$	$3,6899\text{\AA}$	$3,65\text{\AA}$	$2,6744$	$2,64\text{\AA}$
$KInTe_2$	$3,7259\text{\AA}$	$3,64\text{\AA}$ $3,6612\text{\AA}$	$2,86976$	$2,82\text{\AA}$ $2,8094\text{\AA}$

3.6. Propriétés électroniques des composés $KBTe_2$

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. D'une façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprise dans certaines intervalles, lesquels sont séparés par des bands d'énergie interdites. Selon la façon dont ces bands sont réparties, il est possible de faire la distinction entre un isolant, semi-conducteur, semi-métal et un demi-métal figure (3.4).

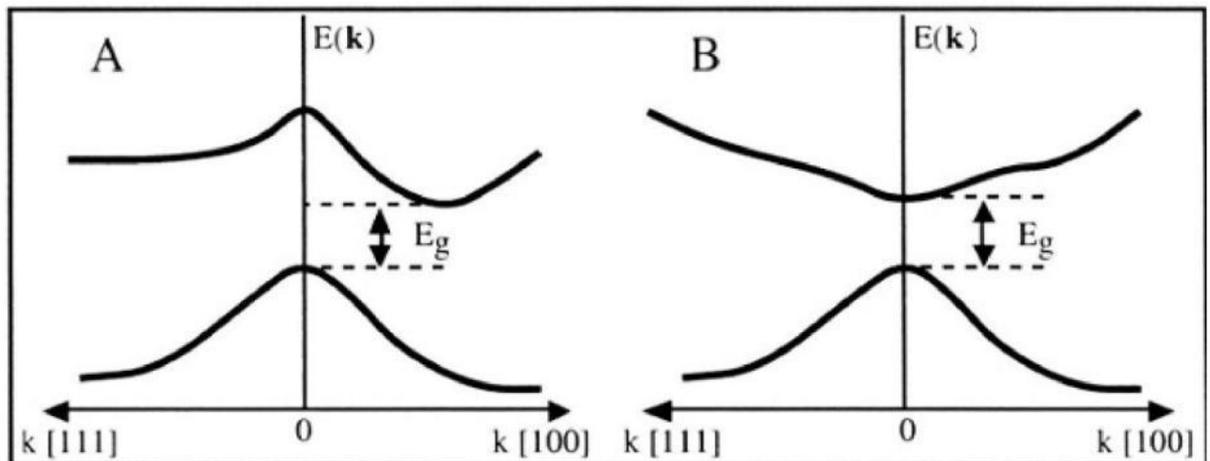


Figure 3.4.: A-gap indirect et B-gap direct du semi-conducteur.

Selon les propriétés électroniques des semi-conducteurs, le gap est la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence entre le minimum absolu de la bande de conduction (BC) et le maximum absolu de la bande de valence (BV). Les semi-conducteurs à gap indirect, dont lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des \vec{k} de haute symétrie de la zone de Brillouin (BZ) et les semi-conducteurs à gap direct pour lesquels ces extrêmes sont

situés au même point de haut symétrie de la Zone de Brillouin. La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect. Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications photovoltaïques[41]. Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Par contre ceux qui ont un gap indirect, leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective, donc ayant une faible mobilité.

3.6.1. Structure de bande

Dans cette partie nous allons déterminer la structure de bandes d'énergie et les densités d'états partielles (PDOS) pour les composés $\text{KB}^{\text{III}}\text{Te}_2$ ($\text{B}=\text{Al}, \text{In}$) dans la phase tétragonale (N°140) en employant les approches GGA-PBE et HSE06.

Les calculs des gaps de ces matériaux ont été effectués le long de directions de haute symétrie $Z(-0.5,0.5,0.5)$, $G(0,0,0)$, $P(0.25,0.25,0.25)$, $X(0,0,0.5)$ et $N(0,0.5,0)$ dans la première zone de Brillouin (figure 3.5). Cette zone, dans un système tétragonal, est formée d'un octaèdre tronqué par les six faces de celui-ci.

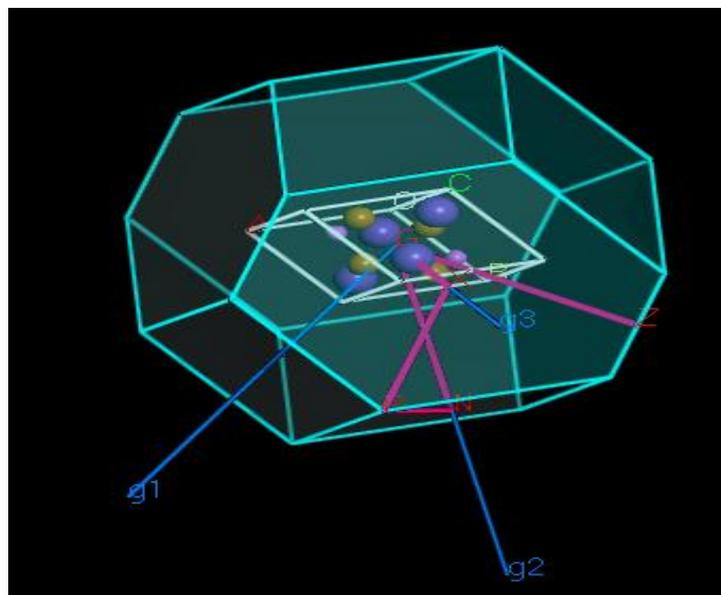


Figure 3.5. Première zone de Brillouin dans un système tétragonal.

Les structures de bandes des composés KBTe_2 sont représentées sur la figure (3.6). Le diagramme de la figure (3.6) montre que le maximum de la bande de valence se trouve au point G et le minimum de la bande de conduction est situé au point Z, donnant un gap indirect de 1,68 eV et 0,931 eV pour KAlTe_2 et KInTe_2 respectivement. Il est bien connu que l'approche GGA sous-estime les valeurs des bandes interdites par rapport à celles dérivées des expériences. Par conséquent, les valeurs prédites du gap par les approches actuelles donnent une estimation inférieures aux vraies valeurs des bandes interdites [42].

Pour avoir une estimation plus précise des gaps de ces matériaux, nous avons adopté une deuxième approche. En effet, nous avons employé une fonctionnelle hybride de type HSE06[43] qui permet une meilleure évaluation de l'énergie d'échange et donc de l'ensemble des propriétés électroniques.

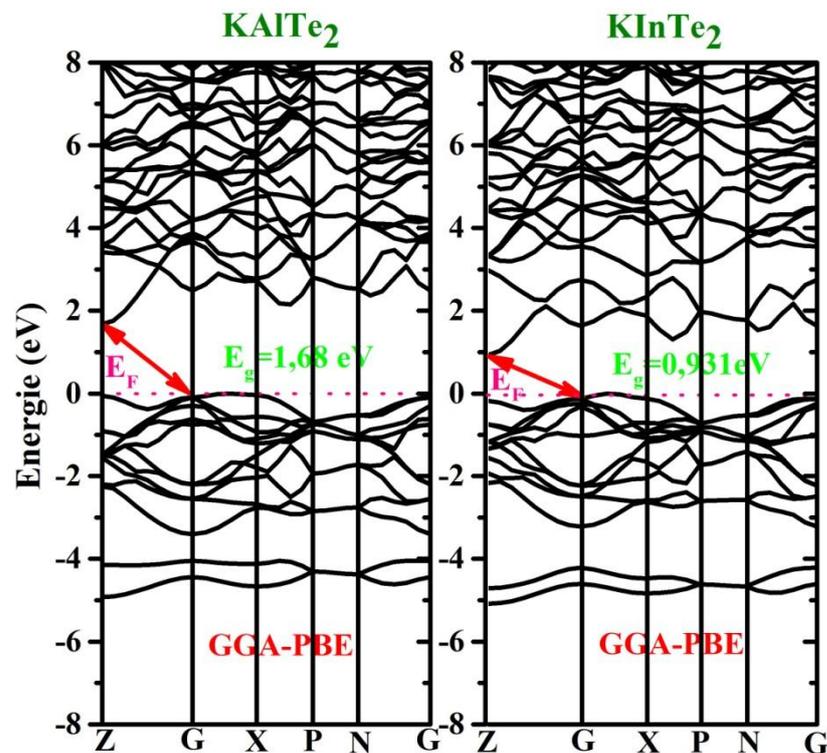


Figure 3.6. Structure des bandes d'énergie du KAlTe_2 et KInTe_2 calculée par GGA-PBE.

Les diagrammes représentant l'approche HSE06 sont illustrés dans la figure (3.7) où les valeurs du gap sont de 2,178eV et 1,858eV pour les deux matériaux KAlTe_2 et KInTe_2 , respectivement. Nos résultats de calcul du gap par les approches GGA-PBE et l'hybride HSE06 comparés à d'autres calculs théoriques sont enregistrés dans le tableau (3.4).

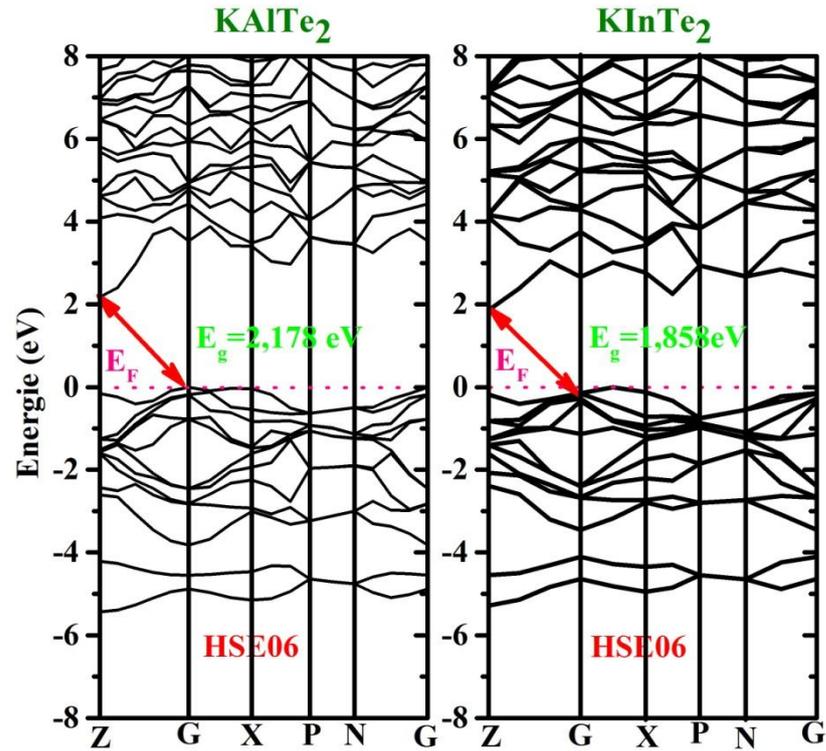


Figure 3.7. Structure des bandes d'énergie du KInTe₂ et KAlTe₂ calculée par HSE06.

Tableau 3.4. Gap calculé par les deux approches GGA-PBE et HSE06.

Composé	Gap (eV)	GGA – PBE	HSE06
KAlTe ₂	Indirect (Z – G)	1,680	2.178
		1,94[4]	--
KInTe ₂	Indirect (Z – G)	0,931	1,858
		1,079[3]	2,051[3]
		2,209[3]	2,863[3]

Ces résultats sont proches des valeurs obtenus par Benmakhlouf et al et Belgoumri pour les deux composés. La bande interdite est plus élevée dans le composé KAlTe₂ par rapport à celle du composé KInTe₂. Cela pourrait être attribué à l'électronégativité plus élevée de l'Indium comparée à celle d'Aluminium. A notre connaissance, il n'y a pas de résultats expérimentaux pour les deux matériaux KAlTe₂ et KInTe₂. Donc, nous considérons la valeur du gap retenu avec la fonctionnelle HSE06 comme une valeur réelle en attendant la confirmation par les valeurs expérimentales.

3.6.2. Densité d'états

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour comprendre les états électroniques dans le matériau et leur influence sur ses propriétés physiques. La majeure partie des propriétés de transport électronique est déterminée sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (en calculant le taux d'occupation de chaque état électronique) et par conséquent le transfert de charge entre les orbitales et les atomes.

Les densités d'états totales (TDOS) et les densités d'états partiels (PDOS) pour KAlTe_2 et KInTe_2 projetées, entre -15eV et 15eV calculées à pression nulle en utilisant l'approche GGA-PBE sont illustrées sur la figure 3.8.

Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. A partir de ces Figures, il ressort clairement l'existence de trois régions distinctes dans la bande de valence : Une région composée de deux sous groupes V^1 et V^2 . Les deux autres régions sont représentées par V^3 et V^4 .

La première région est localisée à environ $[0 ; -5,2 \text{ eV}]$. Cette région est composée d'une mixture d'orbitales p de tellure (Te) et d'orbitales s et p de Al (In) avec une faible contribution de l'orbital s de Te pour les deux composés KAlTe_2 et KInTe_2 . Cette région est formée d'une hybridation d'orbitales p de tellure (Te) avec l'orbitales s d'aluminium (d'indium).

- La seconde région comprise entre $[-9.22 \text{ eV}, -10,90 \text{ eV}]$ (V^3) est dominée par les états s de l'atome (Te) avec une faible contribution des états s et p de Al(In) pour les deux composés KAlTe_2 et KInTe_2 . On note qu'il y a une hybridation de l'état s de Te avec l'états p de Al (In).
- La troisième région comprise entre $[-12.92 \text{ eV}, -14.65 \text{ eV}]$ (V^4), est constituée par l'état d d'Indium (In) et les états p de potassium (K) qui montre une mixture (hybridation) de ces états pour le composé KInTe_2 . Pour le composé KAlTe_2 , il est principalement formé par les états p du potassium (K).

La bande de conduction est constitué principalement par les états s-p de tous les atomes des composés KBTe_2 ($B=\text{Al ; In}$) avec la même proportion de ces états. On note que le gap est dû aux états s de cation B et les états p de Tellurure (Te).

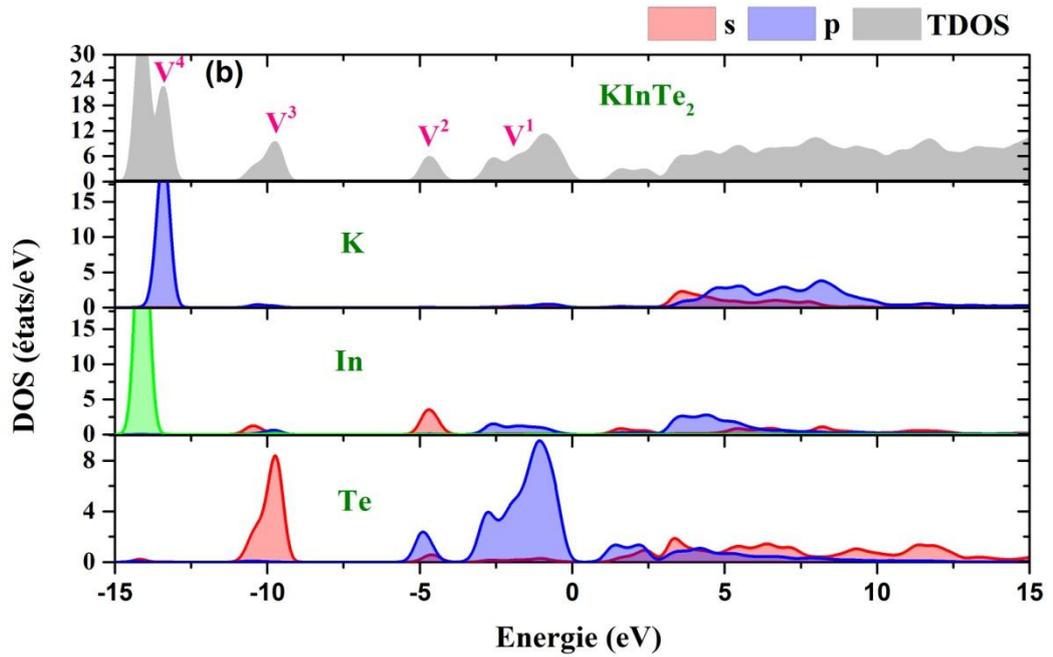
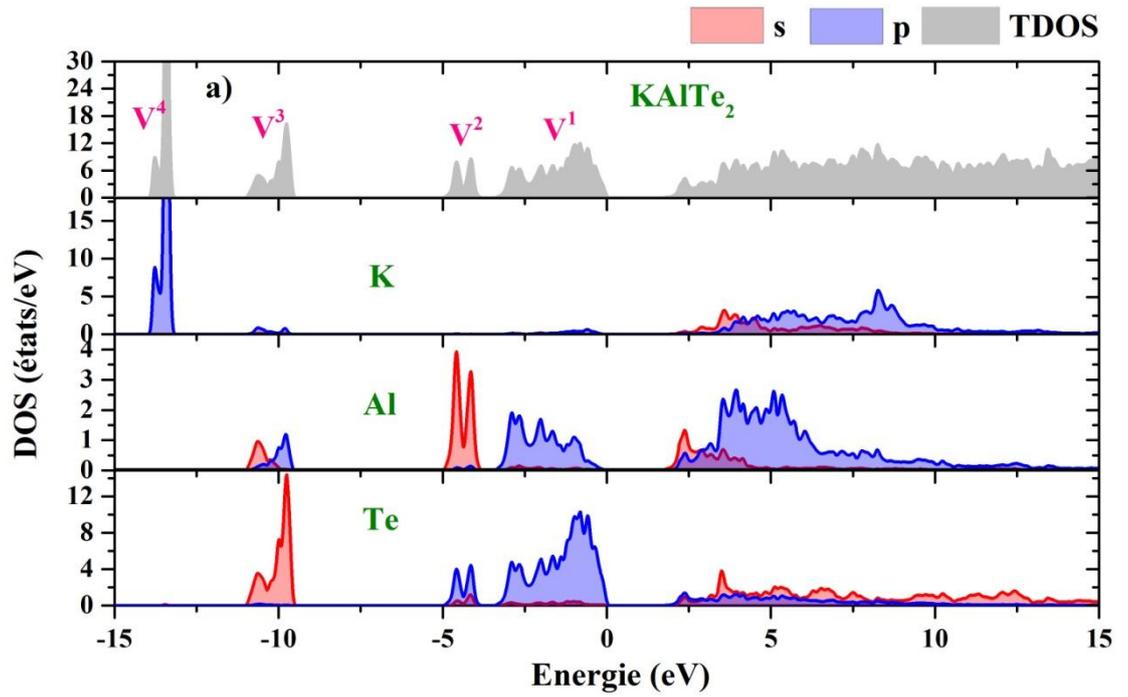


Figure 3.8. Densités d'état total et partielles par l'approximation GGA-PBE. a) KAlTe_2 ; b) KInTe_2 .

3.6.3. Analyse de la population de Mulliken

Pour déterminer la nature de liaison chimique des composés KBTe_2 , nous menons d'autres investigations sur la population de Mulliken [47] et sur la carte de densité de charge électronique. La population de Mulliken est un critère objectif et quantitatif permettant d'évaluer la nature covalente ou ionique des liaisons. Nous avons calculé la charge transférée entre les cations et les anions de chacun de ces deux composés en se basant sur l'analyse de population de Mulliken. Dans le tableau 3.5, nous rassemblons la population de recouvrement atomique de Mulliken. Le tableau montre que l'atome de potassium transfère une charge de 0,51 (0,57) vers l'atome de tellure 0,28e (0,13e) de la charge totale transférée pour les deux composés KAlTe_2 et KInTe_2 , respectivement. L'atome Al, transfère une charge de 0,05e vers tellure, ce qui indique que la liaison K – Te a davantage de caractéristiques ioniques. L'atome d'indium reçoit une charge de 0,32e qui prévient de la charge transféré à partir de l'aluminium. On sait que, pour la population de liaisons (population de recouvrement), une valeur négative indique un état anti-liante (antibonding), une valeur nulle implique une liaison ionique parfaite et tandis qu'une valeur supérieure à zéro indique un degré de covalence croissant [48]. Les populations (le recouvrement de population) de liaison Al – Te et In – Te sont respectivement de 0,28 et 0,03 pour KAlTe_2 et KInTe_2 , ce qui implique le caractère covalent de B-Te. La liaison Al-Te est plus remarquable que la liaison In-Te. Par contre les liaisons K-Te sont anti-liantes pour les deux composés.

Tableau 3.5. Charge des orbitales s, p, d, totale et la population de Mulliken du composé KBTe_2 (B=Al, In).

Composés	Atomes	Charge (e)				Population de liaison	
		S	p	d	Totale		
KAlTe₂	Te	1,63	4,65	0,00	8,49	-0,28	0.28 Al-Te -0.54 K-Te
	Al	1,21	1,75	0,00	2,96	0,05	
	K	2,09	6,40	0,00	6,28	0,51	
KInTe₂	Te	1,54	4,59	0,00	6,13	-0,13	0.03 In-Te -0.39 K-Te
	In	1,65	1,67	10,00	13,32	-0,32	
	K	2,13	6,3	0,00	8,43	0,57	

Pour évaluer la nature et le caractère des liaisons dans les deux composés pré-nommées KAlTe_2 et KInTe_2 , nous avons tracé sur la figure 3.9 la cartographie de charge dans le plan

(5 -1 1). La densité de charge distribuée entre B(Al ; In) et Te est remarquable, mais celle entre K et Te moins importante. Ce qui confirme notre analyse précédente, à savoir qu'il existe un degré de covalence indiquant que la liaison Al – Te est plus grande que celle de In-Te. Ceci provient de l'hybridation entre les orbitales 3s et 5s de B (Al ; In) et les orbitales 5p de Tellure (Te). La figure montre également que la densité électronique est nulle au milieu de l'espace de séparation des atomes de Potassium (K) et de Tellure (Te), et que la distribution sphérique de la charge autour des atomes K, met en évidence qu'il n'y a pas d'interaction covalente ou ionique entre l'atome K et l'atome de Te. Ce qui est compatible avec l'analyse du PDOS de K et Te, dans laquelle il n' y a pas d'hybridation entre eux.

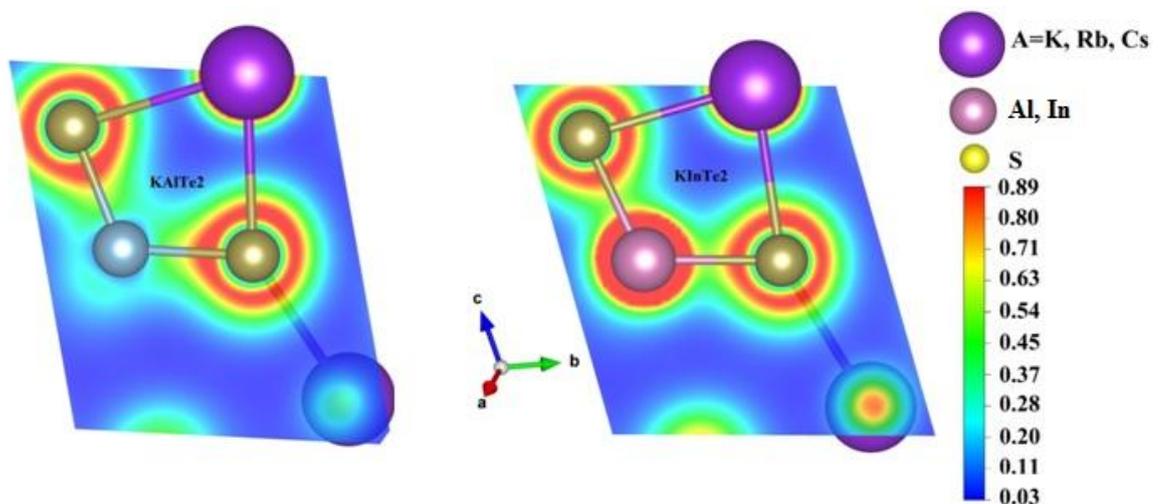


Figure 3.9. Cartographique de la densité de charge des composés KAlTe₂ et KInTe.

3.7. Propriétés élastiques des composés KBTe₂

3.7.1. Constantes élastiques C_{ij}

Les constantes élastiques et les modules d'élasticité sont des paramètres importants fournissant des informations détaillées sur les propriétés mécaniques des matériaux.

Dans le présent travail, les calculs des constantes élastiques C_{ij} des matériaux en question sont déterminées à l'aide de l'approche contrainte-déformation[44]. La structure tétragonale possède six constants élastiques indépendants qui sont C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66} . Ces constantes élastiques sont calculées à partir de l'approximation GGA-PBE et résumées dans le tableau 3.6

Tableau 3.6. Constantes élastiques C_{ij} du KAlTe_2 et KInTe_2 calculées par l'approche GGA-PBE.

Composés	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
KAlTe_2	36,05	18,16	17,83	66,86	17,57	14,91
	35,59 ^[a]	21,10 ^[a]	16,14 ^[a]	40,11 ^[a]	13,08 ^[a]	21,16 ^[a]
KInTe_2	42,03	22,72	19,88	57,15	24,11	14
	20,00 ^[b]	4,85 ^[b]	0,45 ^[b]	51,59 ^[b]	12,84 ^[b]	6,56 ^[b]

^acal[45]^bcal[3]

On remarque que ces composés sont stables mécaniquement vue les six conditions de stabilité mécanique pour un système tétragonal (Sec 2.8.2.4). Les valeurs des constantes élastiques sont de même ordre de grandeurs théoriques citées aux références[3, 45].

La structure tétragonale pour KAlTe_2 et KInTe_2 est plus rigide suivant la direction [001] comparée aux directions principales [100] et [010], en raison des valeurs élevées de la constante C_{33} , qui mesure la résistance à la compression suivant [001] ($C_{33} > C_{11}$). On note que les constantes élastiques C_{44} et C_{66} , qui mesurent la résistance aux déformations de cisaillement, sont plus petites que les constantes élastiques C_{11} et C_{33} . Cela indique que la résistance de ces composés aux déformations de compression est plus élevée que leur résistance à la déformation de cisaillement. On peut également observer que les résistances à la compression et aux déformations en cisaillement dans KInTe_2 sont plus proches de celles du composé KAlTe_2 . Les valeurs des constantes élastiques de références [45] et de référence [3] sont calculées pour les systèmes monoclinique et triclinique respectivement.

3.7.2. Modules d'élasticités

Les valeurs des modules élastiques pour nos composés KAlTe_2 et KInTe_2 en phase tétragonale de groupe d'espace (I4/mcm N°140) calculées en utilisant l'approximation (GGA-PBE) sont données dans le tableau 3.7. Les faibles valeurs de B et G pour les deux matériaux indiquent une faible résistance à l'usure et au stress. Ceci est souvent une indication d'une faible dureté. Les deux modules B et G du composé KAlTe_2 sont plus proche aux ceux du composé KInTe_2 . Ceci indique que les deux composés sont compressibles et moins résistives à la déformation produite par une contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (001) suivant la direction [001]. Un matériau avec un très grand module de Young peut être considéré comme rigide[46].

Les résultats du tableau montrent que Le module de Young de nos composés est petit. Cela implique que ces composés se comportent comme des matériaux mous. On

constate qu'il existe un faible contraste entre les deux modules de Young des deux composés KAlTe_2 et KInTe_2 .

Le coefficient de Poisson ν indique les propriétés de liaison des matériaux. Pour la plupart des matériaux, il se situe entre 0,25 et 0,35[47, 48]. Le matériau ayant un coefficient de Poisson proche de 0.5 est donc presque incompressible. En plus, la somme de toutes leurs contraintes appliquées conduit à un changement de volume nul.

Cependant, il est rare de rencontrer des matériaux d'ingénierie avec des coefficients de Poisson négatifs. En pratique, il est très proche de la valeur 0,25 pour les matériaux qui ont des liaisons ioniques. La valeur du coefficient de Poisson ν pour des matériaux qui ont des liaisons covalentes ($\nu = 1$). Pour les deux composés KAlTe_2 , et KInTe_2 la valeur de coefficient de poisson est de 0,26.

Selon le critère de Pugh [49], le rapport B/G donne une idée sur la ductilité et la fragilité d'un matériau. La valeur critique qui sépare le comportement ductile du comportement fragiles est de 1,75 (fragile $< 1,75 <$ ductile). On remarque que la valeur de B/G est de 1,76 pour les deux composés considérés KBTe_2 . Donc, les deux matériaux sont à la limite entre la fragilité et la ductilité.

Franstsevich [50] à proposé un critère basé sur ce coefficient pour classier le matériau comme ductile où fragile. Si ν supérieur à 0.33 le matériau à un caractère fragile. Le caractère ductile est pour ν inférieur à 0,33. A partir de nos résultats, nous pouvons dire que nos composés ont des liaisons ioniques et ductiles.

L'anisotropie élastique d'un cristal est un paramètre important, qui reflète les différentes dispositions atomiques dans différentes directions. Généralement, les propriétés élastiques de tous les cristaux connus sont anisotropes [51].

Le degré d'anisotropie élastique peut être estimé à l'aide de l'indice universel d'anisotropie A^u défini dans la référence [52]. Pour un cristal isotrope, la valeur de A^u est égal à 0, tandis qu'une valeur supérieure ou inférieure à 0 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope. Les deux composés KBTe_2 sont des matériaux anisotropes avec une anisotropie moindre pour le composé KAlTe_2 .

Les températures de Debye calculées à température et pression nulles sont faibles. On peut conclure que nos résultats sont en accord raisonnable avec les calculs de Benmakhlouf et al[45]. Il n'y a pas de résultats expérimentaux concernant les propriétés élastiques de ces deux composés.

Tableau 3.7. Module de cisaillement, le module de Young, le module de compressibilité et le coefficient de poisson des composés KBTe_2 .

Composé	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H
KAlTe₂	27,40	25,63	26,52	15,69	14,38	15,03
	E_H	θ_D (K)	A^U	ν_H	B_H/G_H	v_m (m/s)
	37,92	188,24	0,52	0,2616	1,764	2178,45
KInTe₂	29,58	29,24	29,41	17,69	15,67	16,68
	E_H	θ_D (K)	A^U	ν_H	B_H/G_H	v_m
	42,088	210,08	0,654	0,2614	1,763	2142,83

3.7.3. Représentation d'Anisotropie

Les études indiquées ci-dessus sont insuffisantes pour décrire complètement l'anisotropie du comportement élastique d'un cristal. Une autre manière utile et plus commode pour quantifier l'anisotropie élastique consiste à étudier la dépendance directionnelle des modules de compressibilité et de Young, qui sont les plus utilisés pour la description du comportement élastique des composés polycristallins. Le module du vecteur de position d'un point sur la surface de volume 3D représente la valeur du module d'élasticité, tandis que son vecteur unitaire indique la direction de sollicitation. Dans cette approche illustrative, une surface parfaitement sphérique indique un comportement isotrope du module en question (modules constants dans toutes les directions), tandis que toute déviation de la forme sphérique indique un certain degré d'anisotropie. Les figures 3.10 et 3.11 représentent le comportement du module de compressibilité B et de Young E du composé KBTe_2 dans les différentes directions cristallographiques.

A partir de la figure 3.10a, on peut observer une similarité d'anisotropie du module de compressibilité B dans la direction $[001]$ pour les deux composés KAlTe_2 et KInTe_2 . Comme l'anisotropie en compression est relativement faible pour les deux matériaux étudiés, on peut confirmer ce résultat en traçant les projections du module de compressibilité B dans les différents plans (figure 3.10b). Ces figures montrent bien que le module de compressibilité B le long de l'axe cristallographique c pour les deux plans (ac) et (bc) est plus grand dont la valeur atteint 161 GPa pour KAlTe_2 et 116 GPa pour KInTe_2 . Ceci indique que la compression le long de l'axe c est plus difficile que la compression le long des axes a et b qui présente une valeur minimale de 60Gpa et 78Gpa pour KAlTe_2 et KInTe_2 , respectivement. On note, aussi, que le degré d'anisotropie pour le composé

KAlTe_2 est plus élevé que pour le composé KInTe_2 , en particulier dans les plans (ac) et (bc). La forme du module de compressibilité B dans le plan (ab) est de forme circulaire. Cela indique un comportement isotrope pour les deux composés.

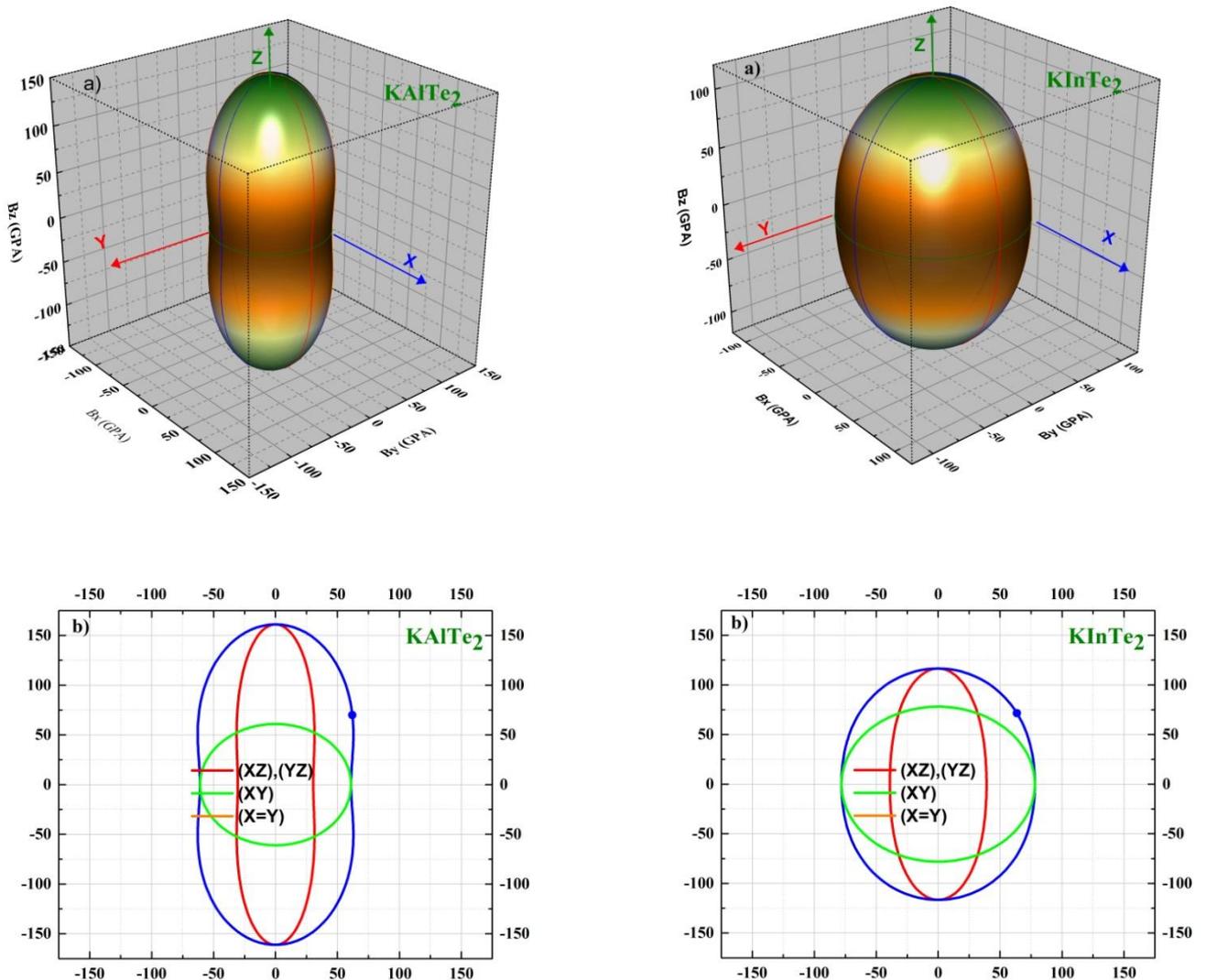


Figure 3.10. Tracé de module de compressibilité B a) en 3D et b) les intersections de la surface avec les plans (xy), (xz) et (yz) pour les composés KAlTe_2 et KInTe_2 .

Le tracé du module de Young est illustré sur la figure 3.11. Cette figure montre que les deux composés possèdent un comportement anisotrope de module de Young E . Les surfaces de module de Young E des deux composés sont déformées de la sphère idéale. Ce qui indique un caractère anisotrope de ces modules. Les valeurs du module de Young sont presque les mêmes.

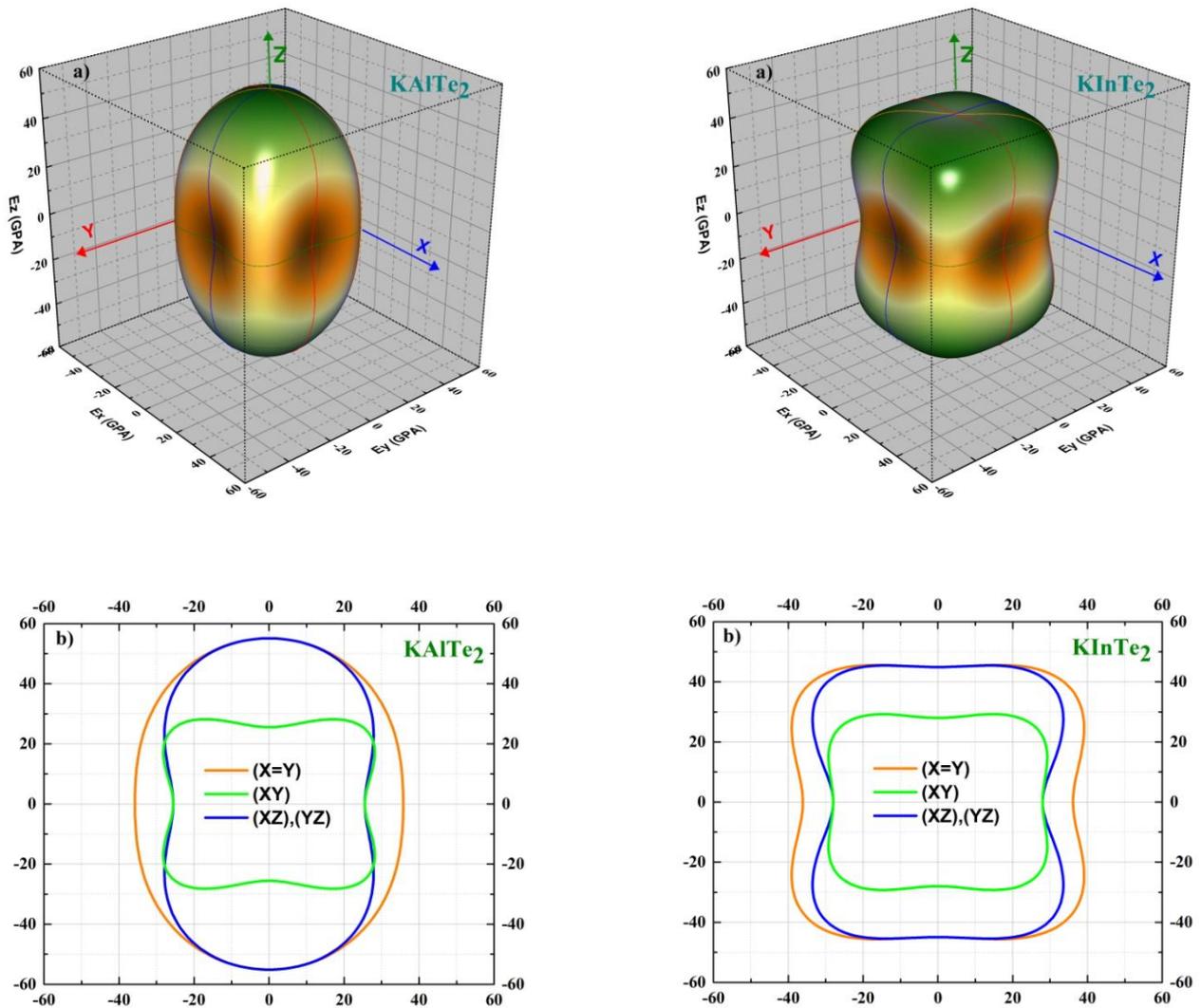


Figure 3.11. Tracé du module de Young E a) en 3D et b) les intersections de la surface avec les plans (xy) , (xz) et (yz) pour les composés KAlTe_2 et KInTe_2 .

Afin de décrire mieux l'anisotropie de module de Young E , on trace les intersections des surfaces 3D avec différents plans. Les valeurs extrêmes du module de Young pour les deux composés étudiés, auraient lieu dans les plans (ac) et (bc) quand la contrainte est appliquée dans l'une des directions principales $[100]$, $[010]$ et $[001]$, où la valeur de E est de 55GPa et de 45GPa pour le composé KAlTe_2 et KInTe_2 respectivement. Par contre la valeur minimale situant dans le plan (ab) est de 35GPa lorsque la contrainte est appliquée dans les directions principales $[100]$ et $[010]$ pour les deux composés. On déduit que nos résultats de la réponse élastique à une traction/compression uni axiale est identique dans les deux plans (ac) et (bc). On peut conclure que ces résultats confirme la valeur de l'indice d'anisotropie universel A^U des deux composés.

3.8. Propriétés optiques des composés KBTe_2

Le code CASTEP permet de calculer les propriétés optiques des solides en utilisant l'approximation (GGA-PBE). A partir des courbes de la fonction diélectrique et les équations commentées dans le chapitre 2, on calcule les propriétés optiques telles que le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, la réflectivité et la perte d'énergie.

Dans l'ensemble, les deux composés présentent des caractéristiques similaires de fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ sur la plage d'énergie considérée [0-15eV]. La principale différence est que le spectre se décale d'un faible écart d'énergie lorsque l'atome Al est remplacé par In.

3.8.1. Fonction diélectrique

La figure 3.12 reporte l'évolution de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ pour les composés KAlTe_2 et KInTe_2 calculée le long des trois directions cristallographiques principales [100], [010] et [001].

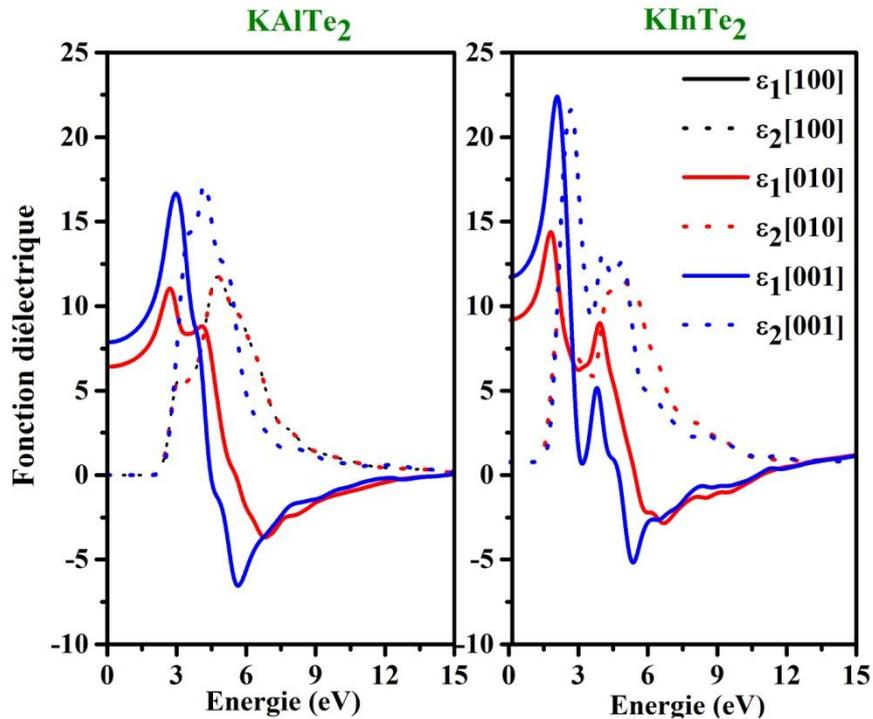


Figure 3.12. Fonction diélectrique des composés ternaires chalcogène KAlTe_2 et KInTe_2 .

On peut observer sur cette figure que les spectres optiques pour les rayonnements incidents suivant les directions [100] et [010] coïncident, ce qui indique que les propriétés optiques sont isotropes le long des axes a et b pour les deux matériaux étudiés. Les spectres optiques pour le rayonnement incident polarisé dans la direction [001] sont nettement différents des spectres optiques dont le rayonnement polarisé dans le plan ab, indiquant la présence d'une

anisotropie optique significative pour les composés KAlTe_2 et KInTe_2 . La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ donnée par la limite de basse énergie de $\epsilon_1(\omega)$ pour les composés KAlTe_2 (KInTe_2) est de 6,42(7.81) et à 7,86(10.17) selon les rayonnements incidents polarisés dans les directions [100] ou [010] et [001], respectivement.

La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique est rapportée au spectre d'absorption. Par conséquent, il est possible d'expliquer l'origine des pics observés dans le spectre $\epsilon_2(\omega)$ à l'aide des diagrammes DOS calculés. Les maxima d'amplitudes (d'énergie) des principaux pics d'absorption centrés à 11,75(4,76eV) et 17,24(4,20eV) pour le composé KAlTe_2 et 9,95(4,84eV) et 19,34(2,68eV) pour le composé KInTe_2 suivant la direction [100] ou [010] et [001], respectivement. Ces pics sont probablement dus aux transitions des états occupés du groupe de bandes de valence V^1 et V^2 vers les états électroniques inoccupés de la bande de conduction (CB). Les valeurs de la partie réelle $\epsilon_x(0)$ sont regroupée dans le tableau 3.8. On note qu'aucun résultat expérimental n'est disponible pour les spectres optiques des deux composés étudiés.

Tableau 3.8. Valeurs de la partie réelle de $\epsilon_1(0)$ pour les composés KAlTe_2 et KInTe_2

<i>Composé</i>	<i>KAlTe2</i>	<i>KInTe2</i>
$\epsilon_x(0), \epsilon_y(0)$	4,771	7,997
$\epsilon_z(0)$	6,753	10,420

3.8.2. Coefficient d'absorption

La figure 3.13 montre le spectre du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ calculé le long des direction [100], [010] et [001] pour KAlTe_2 et KInTe_2 dans la structure tétragonale.

Le bord du spectre d'absorption pour les deux composés KAlTe_2 (KInTe_2) est à environ de 0.931 eV (1.68 eV). Le coefficient d'absorption augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale de $2.47 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ($2.28 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$) ce qui correspond à une énergie de 6,75 eV (6.63 eV) suivant la direction [100]. Les valeurs de ce coefficient suivant la direction de polarisation [001] sont de $2,64 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ et ($2,33 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$) correspond les énergies 5,55 eV et 5,29 eV pour les deux composés KAlTe_2 et KInTe_2 , respectivement. Les deux composés étudiés ont une faible absorption dans le domaine visible par rapport au domaine infrarouge (IR).

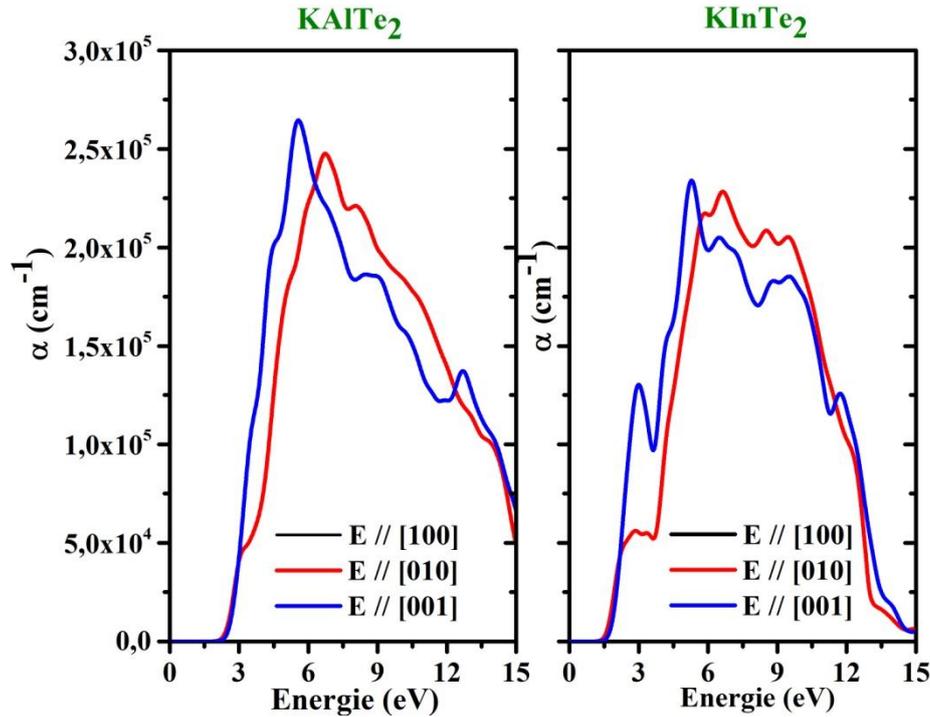


Figure 3.13. Spectres d'absorption des composés ternaires chalcogène KAlTe_2 et KInTe_2 .

3.8.3. Indice de réfraction

L'indice de réfraction complexe qui est obtenu par la fonction diélectrique explique l'interaction de la lumière avec le milieu. Cette grandeur est calculée pour des propagations parallèles aux directions cristallographiques a, b, c [100], [010] et [001].

La variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour KAlTe_2 ($B=\text{Al, In}$) est représentée sur la figure 3.14. Le spectre de l'indice de réfraction KInTe_2 montre un comportement anisotrope plus apparent que celui de KAlTe_2 . La valeur calculée de l'indice de réfraction statique $n(0)$ est une constante optique importante pour la conception de dispositifs optoélectroniques, il est d'environ (2,53 et 2,80) pour KAlTe_2 et (2,79 et 3,19) pour le KInTe_2 suivant les directions [100] et [001] respectivement.

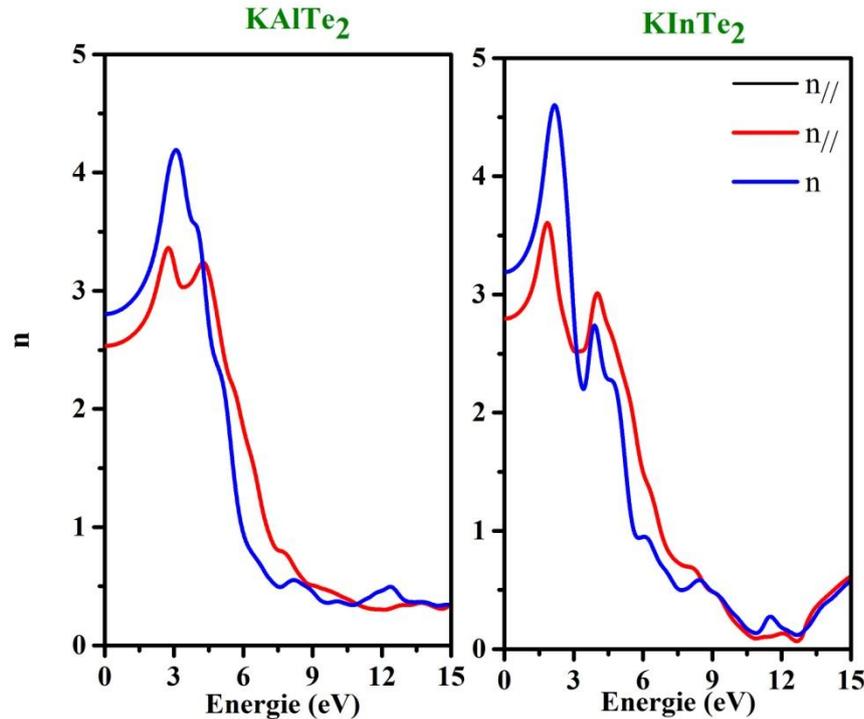


Figure 3.14. Partie réelle de l'indice de réfraction des composés ternaires chalcogène KAlTe₂ et KInTe₂.

Les valeurs de $n(0)$ calculées perpendiculairement et parallèlement à l'axe c sont portées dans le tableau 3.9 avec les données théorique disponibles. D'après le tableau, nos valeurs de l'indice de réfraction concernant le matériau KAlTe₂ est plus proche de celles calculés par Benmakhlouf et all [45].

Tableau 3.9. Valeurs des indices de réfraction $n(0)$ des composés KBT₂.

Composé	KAlTe ₂	KInTe ₂
$n_x(0), n_y(0)$	2,53	
[a]	2,42	2,79
$n_z(0)$	2,80	3,19
[a]	2,49	

[a] : cal [45]

3.8.4. Paramètre de Réflectivité

Les réflexions sur les surfaces de matériaux sont décrites par le coefficient de réflexion ou de la réflectivité, noté habituellement par $R(\omega)$. Nous avons calculé les spectres de la réflectivité pour l'ensemble de nos composés KBT₂ (B= Al, In) et qui sont représentés dans la figure 3.15. La réflectivité du composé KAlTe₂ calculée à une valeur maximale d'environ 53,2% (7,16 eV) et (81%) (10,82eV) suivant la direction [100] ainsi

que (63%) (5.98 eV) et 72% (10.80 eV) suivant la direction [001] pour les deux composés KAlTe_2 et KInTe_2 respectivement.

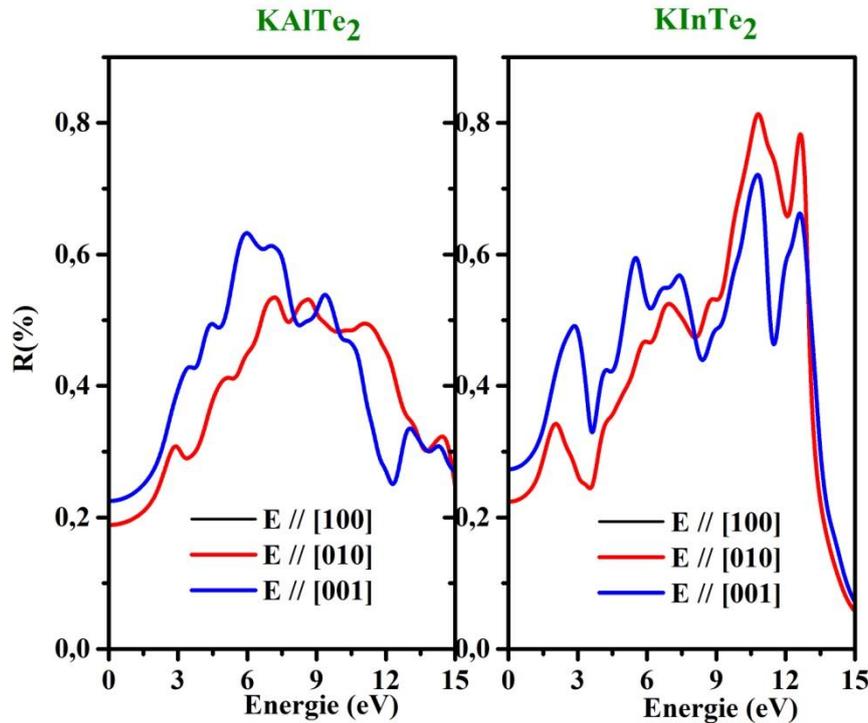


Figure 3.15. Spectre de réflectivité des composés ternaires chalcogène KAlTe_2 et KInTe_2 .

3.8.5. Perte d'énergie

La fonction de perte d'énergie électronique $L(\omega)$ est également un paramètre important pour décrire la perte d'énergie d'un électron traversant un matériau et qui caractérise une résonance plasmatique. À partir des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$, la fonction de perte d'énergie électronique $L(\omega)$ peut être déterminée. Le spectre de $L(\omega)$ est représenté sur la figure 4.16. La fréquence de plasma au-dessus de laquelle le matériau présente un comportement diélectrique est [$\epsilon_1(\omega) > 0$] et en dessous de laquelle le matériau présente un comportement métallique est [$\epsilon_1(\omega) < 0$][53]. Le spectre de $L(\omega)$ est représenté sur la figure 3.16. Les valeurs des fréquences des plasmas sont 5.80 (25.64) correspond les énergies 14,83eV (12,94eV) suivant la direction [100] et 5,38 (13.00) correspond les énergies 15,19eV(13,19eV) suivant la direction [001] des composés KAlTe_2 (KInTe_2) respectivement.

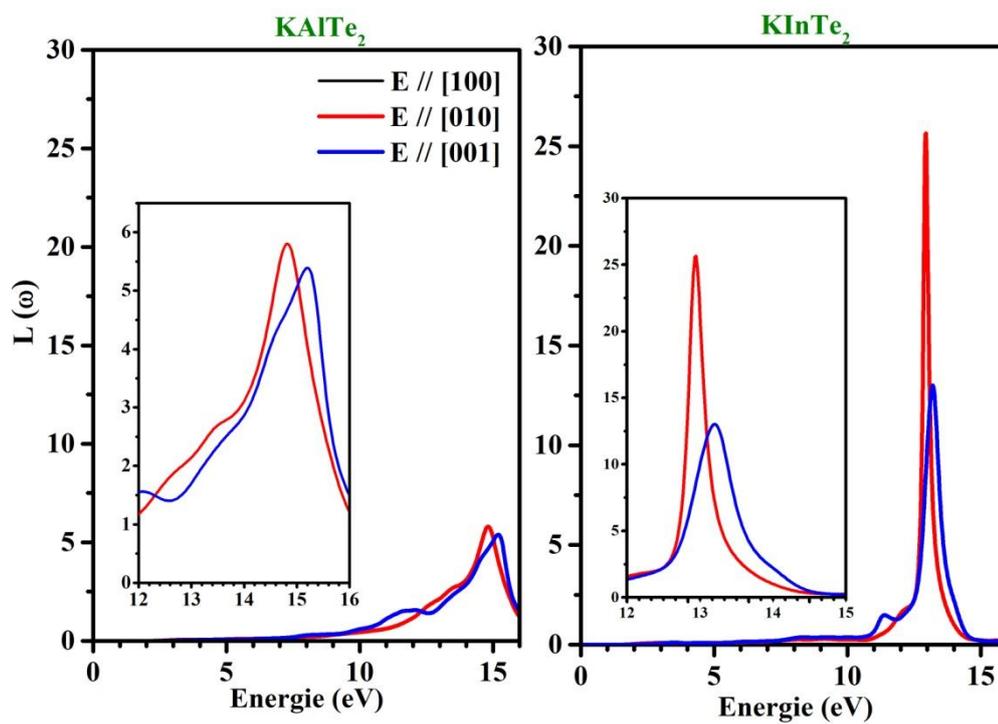


Figure 3.16. Spectre de perte d'énergie des composés ternaire $KBTe_2$.

REFERENCES

- [1] B. A. Rosales, M. A. White, and J. Vela, "Solution-grown sodium bismuth dichalcogenides: Toward earth-abundant, biocompatible semiconductors," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, pp. 3736-3742, 2018.
- [2] N. Benmekideche, A. Bentabet, Y. Bouhadda, D. Boubatra, G. Belgoumri, S. Fetah, A. Benmakhlouf, and K. Benyelloul, "DFT study of structural, electronic and elastic properties of two polymorphs of monoclinic CsGaQ₂ (Q= S, Se)," *Chinese Journal of Physics*, vol. 56, pp. 1345-1352, 2018.
- [3] G. Belgoumri, A. Bentabet, R. Khenata, Y. Bouhadda, A. Benmakhlouf, D. Rai, N. Benmekideche, and S. Bounab, "Insight into the structural, electronic and elastic properties of AInQ₂ (A: K, Rb and Q: S, Se, Te) layered structures from first-principles calculations," *Chinese Journal of Physics*, vol. 56, pp. 1074-1088, 2018.
- [4] A. Benmakhlouf, A. Bentabet, A. Bouhemadou, S. Maabed, R. Khenata, and S. Bin-Omran, "Structural, elastic, electronic and optical properties of KAlQ₂ (Q= Se, Te): A DFT study," *Solid State Sciences*, vol. 48, pp. 72-81, 2015.
- [5] K. Feng, D. Mei, L. Bai, Z. Lin, J. Yao, and Y. Wu, "Synthesis, structure, physical properties, and electronic structure of KGaSe₂," *Solid State Sciences*, vol. 14, pp. 1152-1156, 2012.
- [6] J. Kim and T. Hughbanks, "Synthesis and structures of ternary chalcogenides of aluminum and gallium with stacking Faults: KMQ₂ (M= Al, Ga; Q= Se, Te)," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 149, pp. 242-251, 2000.
- [7] H. Schubert and R. Hoppe, "Zur kenntnis der RbInS₂-strukturfamilie," *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 25, pp. 886-887, 1970.
- [8] E. R. Franke and H. Schäfer, "Zur strukturchemie ternärer telluride der alkali-und erdalkalimetalle mit den Elementen der 3. Hauptgruppe/On the structural Chemistry of Ternary Tellurides of Alkali-and Earthalkalimetalls with the group-(III)-elements," *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 27, pp. 1308-1315, 1972.

- [9] K.-J. Range and G. Mahlberg, "Hochdruckumwandlungen der Alkalithioindate KInS_2 , RbInS_2 und CsInS_2 /High pressure transformations of the Alkali thioindates KInS_2 , RbInS_2 and CsInS_2 ," *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 30, pp. 81-87, 1975.
- [10] J. Weis, H. Schäfer, and G. Schön, "Neue ternäre telluride und selenide der alkalimetalle mit elementen der 3. hauptgruppe," *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 31, pp. 1336-1340, 1976.
- [11] D. Müller and H. Hahn, "Untersuchungen über ternäre Chalkogenide. XXIV. Zur Struktur des TlGaSe_2 ," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 438, pp. 258-272, 1978.
- [12] C. K. Lowe-Ma, D. Kipp, and T. A. Vanderah, "On the crystal structure of KInS_2 -I," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 92, pp. 520-530, 1991.
- [13] B. Eisenmann and A. Hofmann, "Crystal structure of potassium phyllo-dithioindate (III), KInS_2 ," *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, vol. 195, pp. 318-320, 1991.
- [14] Y.-C. Hung and S.-J. Hwu, "The KInTe_2 structure revisited," *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, vol. 49, pp. 1588-1589, 1993.
- [15] W. Bronger and P. Müller, "Low-spin-anordnungen in tetraederstrukturen von Eisensulfiden: Untersuchungen zum system $\text{CsGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 70, pp. 253-262, 1980.
- [16] W. Henkel, H. Hochheimer, C. Carlone, A. Werner, S. Ves, and H. v. Schnering, "High-pressure Raman study of the ternary chalcogenides TlGaS_2 , TlGaSe_2 , TlInS_2 , and TlInSe_2 ," *Physical Review B*, vol. 26, p. 3211, 1982.
- [17] B. Eisenmann and A. Hofmann, "Crystal structure of sodium phyllo-diselenidoaluminate, NaAlSe_2 ," *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, vol. 197, pp. 171-172, 1991.
- [18] L. Isaenko, A. Yelisseyev, S. Lobanov, V. Petrov, F. Rotermund, G. Sleky, and J.-J. Zondy, "LiInSe 2: A biaxial ternary chalcogenide crystal for nonlinear optical applications in the midinfrared," *Journal of Applied Physics*, vol. 91, pp. 9475-9480, 2002.
- [19] L. Isaenko, A. Yelisseyev, S. Lobanov, A. Titov, V. Petrov, J. J. Zondy, P. Krinitsin, A. Merkulov, V. Vedenyapin, and J. Smirnova, "Growth and properties

- of LiGaX₂ (X= S, Se, Te) single crystals for nonlinear optical applications in the mid-IR," *Crystal Research and Technology*, vol. 38, pp. 379-387, 2003.
- [20] L. Isaenko, I. Vasilyeva, A. Merkulov, A. Yelisseyev, and S. Lobanov, "Growth of new nonlinear crystals LiMX₂ (M= Al, In, Ga; X= S, Se, Te) for the mid-IR optics," *Journal of Crystal Growth*, vol. 275, pp. 217-223, 2005.
- [21] L. Isaenko, A. Yelisseyev, S. Lobanov, P. Krinitsin, V. Petrov, and J.-J. Zondy, "Ternary chalcogenides LiBC₂ (B= In, Ga; C= S, Se, Te) for mid-IR nonlinear optics," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 352, pp. 2439-2443, 2006.
- [22] F. Q. Huang, B. Deng, D. E. Ellis, and J. A. Ibers, "Preparation, structures, and band gaps of RbInS₂ and RbInSe₂," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, pp. 2128-2132, 2005.
- [23] Y. Fu, X. Duan, M. Xing, N. Zhang, X. Luo, H. Wang, and Y. Ma, "Low-temperature synthesis of NaInS₂ nanoplate layered structure by one-step solvothermal decomposition of In (S₂CNEt₂)₃ complex," *Materials Letters*, vol. 124, pp. 141-143, 2014.
- [24] M. D. Ward, E. A. Pozzi, R. P. Van Duyne, and J. A. Ibers, "Syntheses, structures, and optical properties of the indium/germanium selenides Cs₄In₈GeSe₁₆, CsInSe₂, and CsInGeSe₄," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 212, pp. 191-196, 2014.
- [25] R.-B. Zheng, J.-H. Zeng, M.-S. Mo, and Y.-T. Qian, "Solvothermal synthesis of the ternary semiconductor AInS₂(A= Na, K) nanocrystal at low temperature," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 82, pp. 116-119, 2003.
- [26] A. Verma and S. Bhardwaj, "Correlation between ionic charge and the mechanical properties of complex structured solids," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, p. 026213, 2006.
- [27] A. Reshak and W. Khan, "The density functional study of electronic structure, electronic charge density, linear and nonlinear optical properties of single crystal alpha-LiAlTe₂," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 592, pp. 92-99, 2014.
- [28] Z. Z. Kish, "formation, crystallographic classification and properties of compounds in A^IB^{III}C^{VI} systems."
- [29] P. Wang, X. Y. Huang, Y. L. Liu, Y. G. Wei, J. Li, and H. Y. Guo, "Solid state synthesis at intermediate temperature and structural characterization of KInSe₂," *Acta Chimica Sinica*, vol. 58, pp. 1005-1008, 2000.

- [30] R. Hoppe, W. Lidecke, and F. C. Frorath, "Zur Kenntnis von NaInS_2 und NaInSe_2 ," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 309, pp. 49-54, 1961.
- [31] D. o. k. c. k. lowe-ma, and t. a. vanderah "on the crystal structure of KInS_2 -I " *journal of solid state chemistry* vol. 92, pp. 520-530, 1991.
- [32] L. Isaenko and I. Vasilyeva, "Nonlinear $\text{LiB}^{\text{III}}\text{CY}^{\text{I}}_2$ crystals for mid-IR and far-IR: Novel aspects in crystal growth," *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, pp. 1954-1960, 2008.
- [33] J. Weis, H. Schäfer, and G. Schön, "New ternary element (I)/element (III)-tellurides and selenides," *Z. Naturforsch., B*, vol. 31, pp. 1336-1340, 1976.
- [34] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. Probert, K. Refson, and M. C. Payne, "First principles methods using CASTEP," *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, vol. 220, pp. 567-570, 2005.
- [35] B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Nørskov, "Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals," *Physical Review B*, vol. 59, p. 7413, 1999.
- [36] D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism," *Physical Review B*, vol. 41, pp. 7892-7895, 1990.
- [37] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 13, pp. 5188-5192, 1976.
- [38] D. F. Shanno, "On broyden-fletcher-goldfarb-shanno method," *Journal of Optimization Theory and Applications*, vol. 46, pp. 87-94, 1985.
- [39] F. Birch, "The effect of pressure upon the elastic parameters of isotropic solids, according to Murnaghan's theory of finite strain," *Journal of Applied Physics*, vol. 9, pp. 279-288, 1938.
- [40] H. Ozisik, E. Deligoz, K. Colakoglu, and G. Surucu, "Structural and mechanical stability of rare-earth diborides," *Chinese Physics B*, vol. 22, p. 046202, 2013.
- [41] M. Segall, P. J. Lindan, M. a. Probert, C. Pickard, P. Hasnip, S. Clark, and M. Payne, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 2717, 2002.
- [42] M. Brik, "First-principles calculations of the structural, electronic, optical and elastic properties of the CuYS_2 semiconductor," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 25, p. 345802, 2013.

- [43] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, pp. 8207-8215, 2003.
- [44] V. Milman and M. Warren, "Elastic properties of TiB_2 and MgB_2 ," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 13, p. 5585, 2001.
- [45] A. Benmakhlouf, A. Bentabet, A. Bouhemadou, S. Maabed, R. Khenata, and S. Bin-Omran, "Structural, elastic, electronic and optical properties of $KAlQ_2$ (Q= Se, Te): A DFT study," *Solid State Sciences*, vol. 48, pp. 72-81, 2015.
- [46] N. Korozlu and G. Surucu, "The electronic and optical properties of MB_{12} (M = Zr, Hf, Y, Lu) dodecaboride compounds," *Physica Scripta*, vol. 87, p. 015702, 2013.
- [47] J. Haines, J. Leger, and G. Bocquillon, "Synthesis and design of superhard materials," *Annual review of materials research*, vol. 31, pp. 1-23, 2001.
- [48] Z.-j. Wu, E.-j. Zhao, H.-p. Xiang, X.-f. Hao, X.-j. Liu, and J. Meng, "Crystal structures and elastic properties of superhard IrN_2 and IrN_3 from first principles," *Physical Review B*, vol. 76, p. 054115, 2007.
- [49] S. Pugh, "XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 45, pp. 823-843, 1954.
- [50] V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, Y. Ma, Y. Xie, A. Svane, and O. Eriksson, "Density functional study of elastic and vibrational properties of the Heusler-type alloys Fe_2VAl and Fe_2VGa ," *Physical Review B*, vol. 80, p. 125108, 2009.
- [51] D. Chung and W. Buessem, "The elastic anisotropy of crystals," *Journal of Applied Physics*, vol. 38, pp. 2010-2012, 1967.
- [52] S. I. Ranganathan and M. Ostoja-Starzewski, "Universal elastic anisotropy index," *Physical Review Letters*, vol. 101, p. 055504, 2008.
- [53] P. Ravindran, A. Delin, B. Johansson, O. Eriksson, and J. Wills, "Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of ferroelectric and antiferroelectric $NaNO_2$," *Physical Review B*, vol. 59, p. 1776, 1999.

Chapitre 4

4. ETUDE DES COMPOSES TERNAIRES $AInS_2$

4.1. Structure cristalline des composés $AInS_2$

Comme nous avons déjà mentionné, la structure cristalline de composés ternaires chalcogénure à base d'aluminium et d'indium a été déterminée par Frank et Schafer en utilisant la méthode photographique de Weissenberg [1]. Ces composés sont compatibles avec la structure $TlSe$ [1, 2]. Le composé ternaire chalcogénure $KInS_2$ a été, d'abord ; synthétisé par Schneider [3] par digestion alcaline carbonate-soufre de l'oxyde d'indium (III). Schubertt et Hoppe [4] ont également obtenu $RbInS_2$ et $CsInS_2$ et ils ont trouvé que les trois composés étaient isostructuraux.

Ce type de matériaux cristallise, à haute pression[4], dans la phase tétragonale $I4/mcm$ (groupe d'espace $N^\circ 140$) de type $TlSe$. Cette nouvelle phase a été découverte par K. Jürgen et al [4] avec la même procédure de synthèse que celle décrite par Schubertt et Hoppe [3]. Pour étudier l'effet de pression sur les échantillons qui ont été préparés, K. Jürgen et al ont utilisé l'appareillage à deux perforations.

Les composés $AInS_2$ ($A = K, Rb, Cs$) étudiés, adoptent la structure tétragonale de groupe d'espace $I4/mcm$, $N^\circ 140$ (voir section 3.2) décrite par les paramètres $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (tableau 4.1) [4]. La maille conventionnelle comporte au total 4 atomes : deux atomes de sulfure (S) occupent les positions 8h pour $AInS_2$, atome d'A ($A = K, Rb, Cs$) positionné dans les sites $4a(0,0,0,25)$ et l'Indium (In) occupe les positions $4b(0,0,5,0,25)$. Dans cette phase tétragonale, les atomes de cations A se situent dans un environnement octaédrique entourés par 8 atomes de sulfure de manière antiprismatique AS_8 , alors que chaque atome d'indium est tétraédriquement entouré par 4 atomes de sulfure InS_4 comme plus proches voisins.

Tableau 4.1. Positions atomiques et paramètres de réseau des $A\text{InS}_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$).

Composé	Atom	W.P	Exp[4]				
			x	y	z	a(Å)	c(Å)
	A	4a	0,0000	0,0000	0,2500		
	In	4b	0,0000	0,50	0,2500		
KInS₂	S	8ha	0,16769	0,66769	0,0000	7,769	6,672
RbInS₂	S	8h	0,16028	0,66028	0,0000	8,006	6,737
CsInS₂	S	8h					

4.2. Méthode de calcul et les paramètres de convergence des composés $A\text{InS}_2$

4.2.1. Détail du calcul

Les calculs des propriétés physiques (structurales, élastiques, électroniques et optiques des composés calchogénures ternaires $A\text{InS}_2$ ($A = \text{K} ; \text{Rb} ; \text{Cs}$) sont effectués par un calcul ab initio basé sur le formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT) [5] et l'approche du pseudo-potential associé à celui des ondes planes (PP-PW), implémentés dans le code CASTEP [6, 7]. L'interaction électrons ions a été traité dans l'approximation du cœur gelé [8] avec un pseudo potentiel ultra doux de Vanderbilt [9]. Les états de valences considérés sont :

Pour le potassium K : $3s^2 3p^6 4s^1$, pour Rb : $4s^2 4p^6 5s^1$, pour Cs et : $5s^2 5p^6 6s^1$, pour l'Indium In : $4d^{10} 5s^2 5p^1$ et pour le soufre S : $3s^2 3p^4$.

Nous avons choisi l'approximation du gradient généralisé (GGA) dans sa version paramétrée par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [10].

Pour le calcul du gap , nous avons choisi l'approximation des fonctionnelles hybrides non locale formulée par Heyd, Scuseria, et Ernzerhof (HSE06) [11]. Cela permet d'inclure la contribution exacte de l'échange de Hartree-Fock pour une meilleure prédiction des propriétés électroniques.

4.2.2. Choix des paramètres de convergence E_{cut} et N_{kpt} :

Comme d'habitude, avant de calculer les propriétés physiques qui nous intéressent, il faut optimiser la structure avec un bon choix des paramètres de convergence tels que l'énergie de coupure E_{cut} et le nombre de point N_{kpt} (l'échantillonnage dans la première zone de Brillouin). Nous avons effectué une étude de convergence de l'énergie totale en

fonction de l'énergie de coupure d'une part, et d'autre part en fonction du nombre de points \vec{k} dans la zone réduite de Brillouin.

Le processus des calculs itératifs se répète jusqu'à ce que la convergence totale atteigne une tolérance d'ordre 10^{-6} eV/atome.

Les résultats de cette étude de convergence pour les deux matériaux sont présentés dans la figure 4.1.

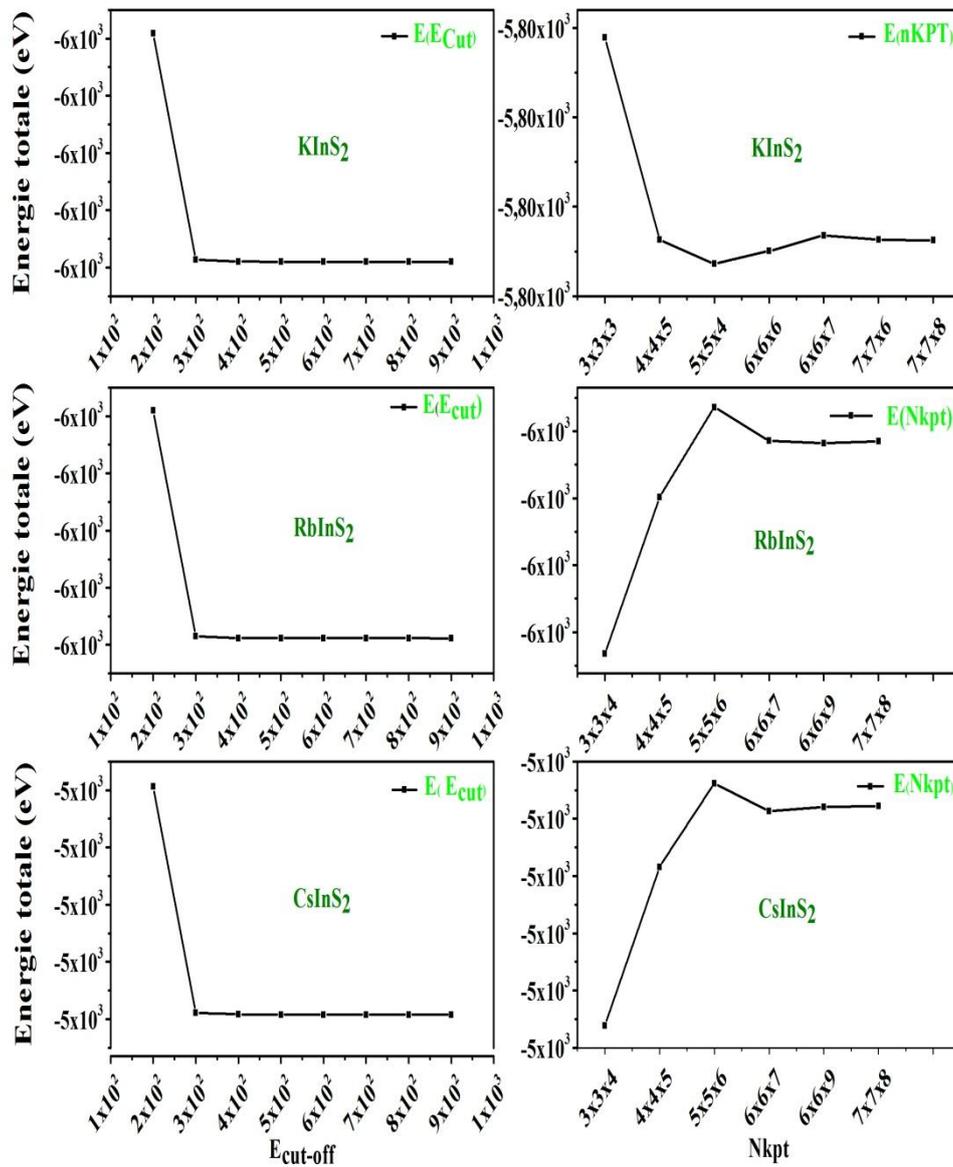


Figure 4.1. Energie totale en fonction de a) E_{cut} l'énergie de coupure et b) les points \vec{k} des composés AlnS_2 .

4.3. Propriétés structurale des composés AInS₂

4.3.1. Optimisation de la structure

Après avoir obtenu les paramètres de convergence (E_{cut} et point \vec{k}), on passe à l'étape d'optimisation de la structure pour obtenir une structure relaxée et plus stable qui correspond à une énergie totale minimale, avec la minimisation des composantes de forces d'Hellmann Feynman [12] exercées sur chaque atome du solide. On varie les paramètres de maille (a, b, c) et les coordonnées des atomes (x, y, z) de la structure proposée par K. Jürgen et al [4] pour nos matériaux à base d'indium AInS₂ (A= K ; Rb ; Cs).

Pour trouver une géométrie optimisée, le code CASTEP utilise l'algorithme proposé par Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [13].

La structure est considérée optimale lorsque les critères suivants sont remplis :

- ✓ Tolérance par rapport à l'énergie : 10^{-6} eV/atome
- ✓ Tolérance par rapport aux forces maximales : 0,005 eV/Å^o
- ✓ Tolérance par rapport au stress maximal : 0,01 GPa

Tolérance par rapport au déplacement maximal : 10^{-4} Å.

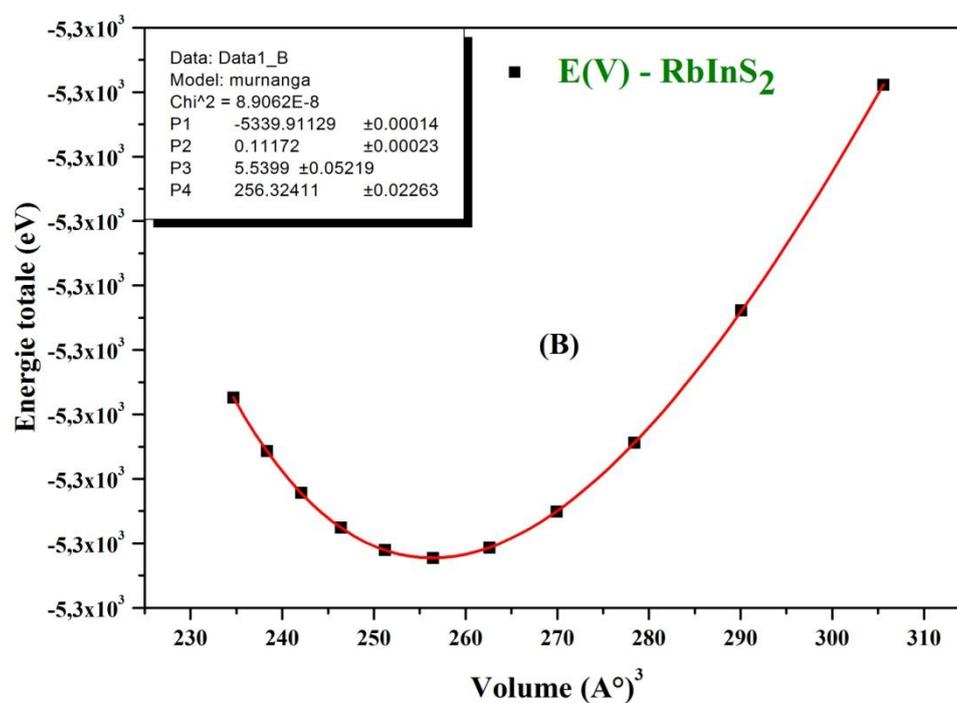
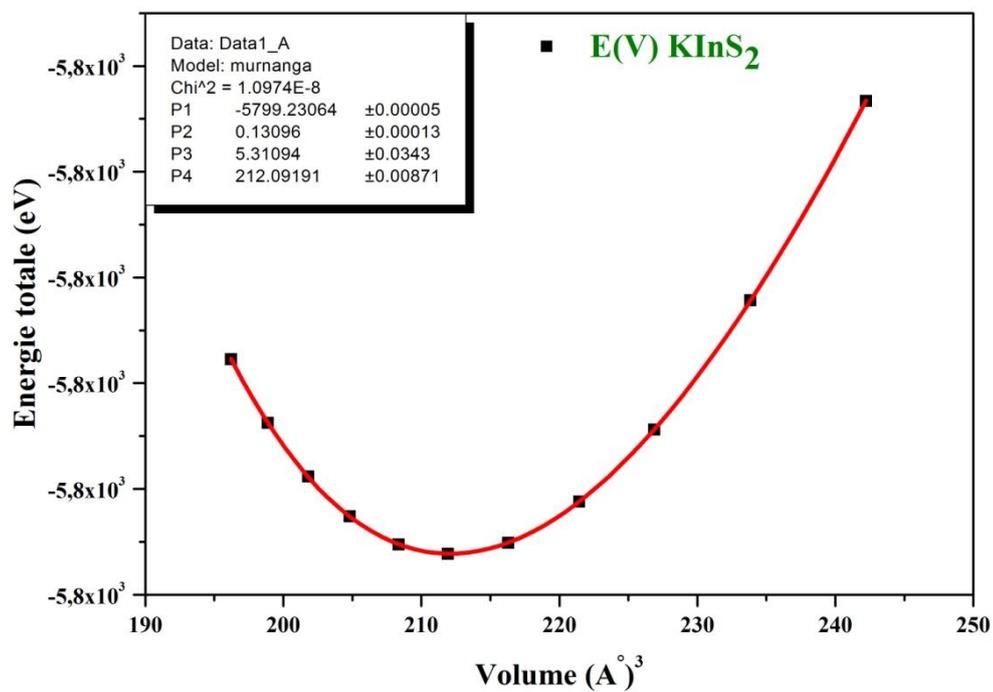
4.3.2. Paramètres structuraux

En se basant sur l'équation d'état de Monaghan [14], on détermine les paramètres structuraux, le module de compression B et sa dérivée B'. La variation de l'énergie totale en fonction de volume de maille primitive E(V) pour les trois composés AInS₂ est représenté sur la figure 4.3. Les résultats de calculs obtenus sont rapportés dans le tableau 4.2 avec les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature.

Tableau 4.2. Paramètres structuraux des AInS₂ (A= K ; Rb ; Cs).

Composés [a, b]	a(Å ^o)	b(Å ^o)	c(Å ^o)	V(Å ^o) ³	ρ (g/cm ³)	B ₀ (Gpa)	B' ₀	
KInS₂	Présent	7,8930	7,8930	6,8032	423,836	3,417	20,95	5,31
	Exp	7,769	7,769	6,672	402,704	3,596	/	/
	d(%)	1,6	1,6	1,9	4,95			
RbInS₂	Présent	8,1918	8,1918	6,8936	462,594	3,796	19,36	5,40
	Exp	8,006	8,006	6,737	431,815	4,067	/	/
	d(%)	2,32	2,32	2,32	7,12			
CsInS₂	Présent	8,5364	8,5364	7,0386	512,908	4,038	17,87	5,54

a :[4], b :[15]



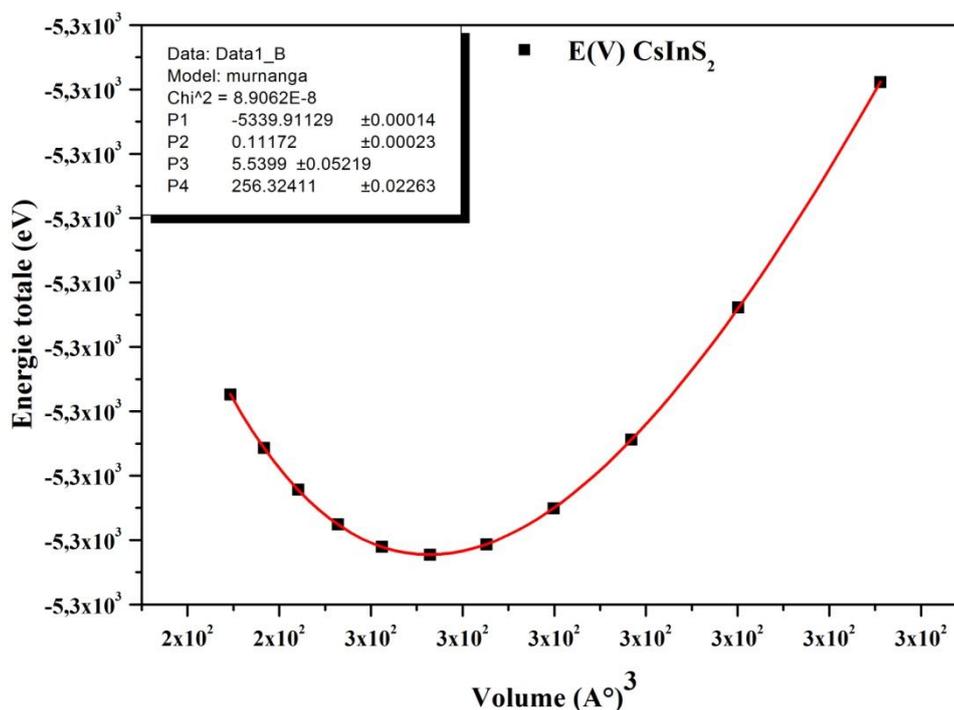


Figure 4.2. Variation de l'énergie totale en fonction du Volume de maille primitive.

Nos résultats montrent que les paramètres de maille sont généralement en très bon accord avec ceux donnés par K. Jürgen Range et al [4]. L'erreur relative est de 1,6 % et de 1,9% pour le paramètre a et c du composé KInS_2 et 2,32% pour les paramètres a et c de RbInS_2 . L'erreur relative au volume est de 4,95 et 7,12 pour les composés KInS_2 et RbInS_2 respectivement. On note qu'il n'y a pas de mesure expérimentale pour le composé CsInS_2 dans la phase tétragonale. A cet effet, nous avons fait seulement une étude prédictive de ce lui-ci.

On observe une augmentation de volume de maille d'équilibre de ces composés ternaires qui est dans l'ordre $V(\text{CsInS}_2) > V(\text{RbInS}_2) > V(\text{KInS}_2)$. Ces volumes d'équilibre calculés sont en corrélation avec les rayons atomiques de l'atome alcalin A (K, Rb, Cs). Plus le rayon atomique de A augmente plus le volume de la maille augmente.

On peut déduire que le composé KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 ont des modules de compressibilité B de 20,95GPa, 19,36GPa et 17,87GPa, ce qui indique que ces matériaux ternaires chalcogénure sont compressibles. Cependant, les composés CsInS_2 et RbInS_2 présentent une dépendance à la pression extérieure de 5,54 GPa, 5,40GPa respectivement. Alors que le composé KInS_2 enregistre une valeur est égale 5,31GPa. Ces résultats de

module de compressibilité B sont en bon accord avec la relation bien connue qui indique que le plus petit volume de la maille élémentaire lui correspond un module de compressibilité plus grand [16].

On peut déterminer la stabilité de ces composés $AInS_2$ de type TlSe à partir de l'énergie de cohésion qui est exprimée par la relation suivante :

$$E_{coh} = \frac{1}{N} [E_{Tot}(AInS_2) - E_{Tot}(A) - E_{Tot}(In) - 2E_{Tot}(S)]$$

$E_{Tot}(AInS_2)$ représente l'énergie totale des composés $KInS_2$, $RbInS_2$ et $CsInS_2$; $E_{Tot}(A)$, $E_{Tot}(In)$, $E_{Tot}(S)$ sont les énergies totales calculées pour les atomes A (A=K, Rb, Cs), In et S isolés dans leurs structures cristallines les plus stables.

Les valeurs de l'énergie de cohésion calculées sont données dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3. Energie de formation et l'énergie de chaque atome pour chaque composé $AInS_2$.

Composé	Energie de système (eV)	Energie de A isolé (eV)	Energie de In isolé (eV)	Energie de S isolé (eV)	Energie de cohé (eV)
KInS₂	-5799.230	-778.1522	-1558.1027	273.8580	-364.407
RbInS₂	-5559.1331	-658.3062	-1558.1027	273.8580	-349.376
CsInS₂	5339.9114	-548.7915	-1558.1027	273.8580	-335.663

Nos résultats confirment la stabilité de ces composés dans la phase considérée. On conclue que le composé $KInS_2$ est le plus stable par rapport aux composés $RbInS_2$ et $CsInS_2$. Ces résultats confirme bien les résultats donnés par l'équation d'état (EOS) et ceux des références [4, 15]. On note que les valeurs prédictives du composé $CsInS_2$ ne sont pas déterminées expérimentalement.

Les positions atomiques de l'atome S et les distances interatomiques In-S des tétraèdres distordus InS_4 ainsi que A-S des antiprismes AS_8 des composés $AInS_2$, comparées aux résultats expérimentaux [4, 15], sont données dans les tableaux 4.4 et 4.5. Les résultats obtenue s'accordent bien avec les résultats expérimentaux avec une erreur inférieure à 6% pour les positions atomiques. Pour les distances interatomiques In-S et K-S, l'erreur varie entre 3,3% jusqu'à 3,8 % et de 1,2% à 1,8% pour le composés $KInS_2$ et $RbInS_2$, respectivement. A notre connaissance aucune étude théorique n'a été faite sur ces composés. Les calculs par l'approche GGA-PBE donne une bonne précision afin de prédire d'autres propriétés physiques pour ces composés ternaires $AInS_2$.

Tableau 4.4. Positions atomiques des atomes alcalins (K, Rb, Cs), In et de S.

Atom	W.P	x		Y		Z		
		Expt [a]	Cal	Expt[a]	Cal	Expt[a]	Cal	
A	4a	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,2500	0,2500	
In	4b	0,0000	0,0000	0,50	0,50	0,2500	0,2500	
KInS₂	S	8 h	0,16300	0,16769	0,66300	0,66769	0,0000	0,0000
RbInS₂	S	8 h	0,15600	0,16028	0,65600	0,66028	0,0000	0,0000
CsInS₂	S	8 h	/	0,15193	/	0,65193		0,0000

[a]: [4]

Tableau 4.5. Distances interatomiques des tétrédre InS₄ et des antiprismatiques AS₈.

Composés	Atoms		Distances interatomique	
			Présent	Expt [4]
KInS₂	S	In – S	2,52914	2,44734
	In	K – S	3,39474	3,3527
	K			
RbInS₂	S	In – S	2,5334	2,44057
	In	Rb – S	3,52683	3,46142
	Rb			
CsInS₂	S	In – S	2,54180	/
	In	Cs – S	3,68874	/
	Cs			

4.4. Propriétés électroniques des composés AInS₂

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés comprennent la structure de bande, la densité d'états et la densité de charge.

4.4.1. Structure de bande

La structure de bande calculée avec les deux approches GGA-PBE et HSE06 pour les trois matériaux KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 à pression nulle sont présentées dans les figures 4.4 et 4.5.

Ces figures montrent que les composés étudiés dans ce travail sont des semi-conducteurs à gap direct G-G.

Les valeurs estimées de la largeur de la bande interdite en utilisant l'approche GGA-PBE sont données dans le tableau 4.6 pour les trois composés KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 .

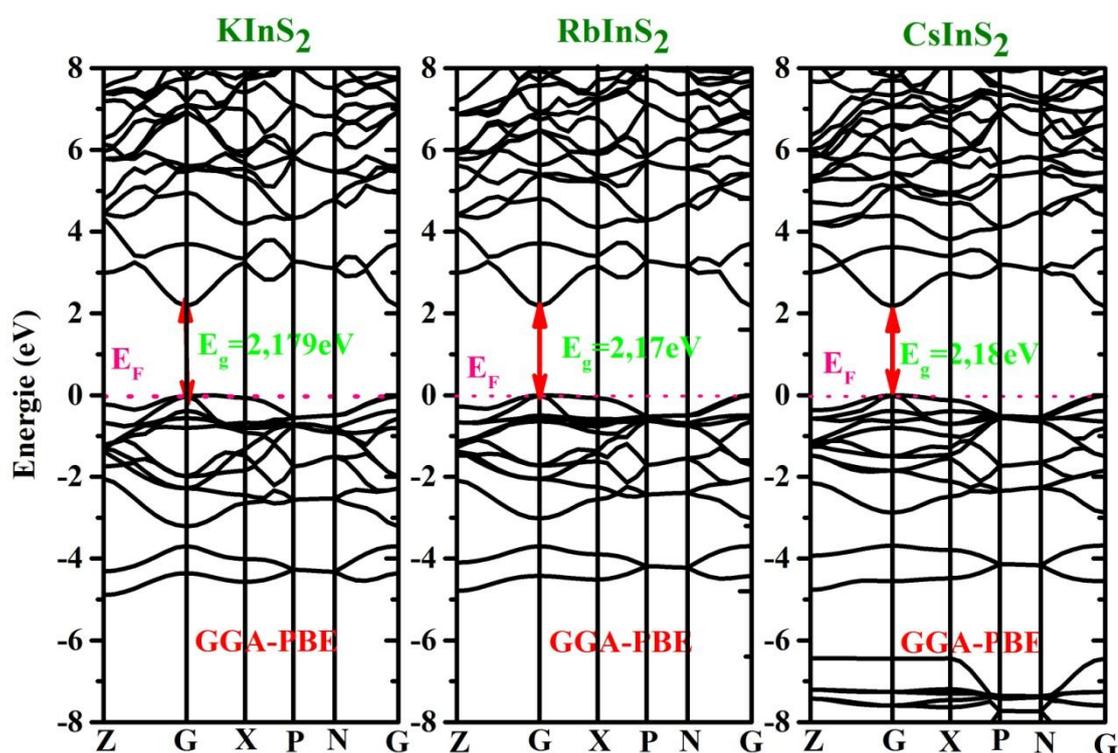


Figure 4.3. Structure des bandes d'énergie des composés KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 calculées par GGA-PBE.

Pour avoir une estimation plus précise des gaps de ces matériaux, nous avons adopté une deuxième approche. En effet, nous avons employé une fonctionnelle hybride de type HSE06 qui permet une meilleure évaluation de l'énergie d'échange et donc de l'ensemble des propriétés électroniques. Les diagrammes représentant l'approche HSE06 sont illustrés dans la figure 3.5. Les valeurs du gap sont données dans le tableau 3.6 pour les trois composés KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 . On constate que la valeur du gap augmente avec l'augmentation du nombre atomique Z et du rayon atomique des atomes A ($A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$).

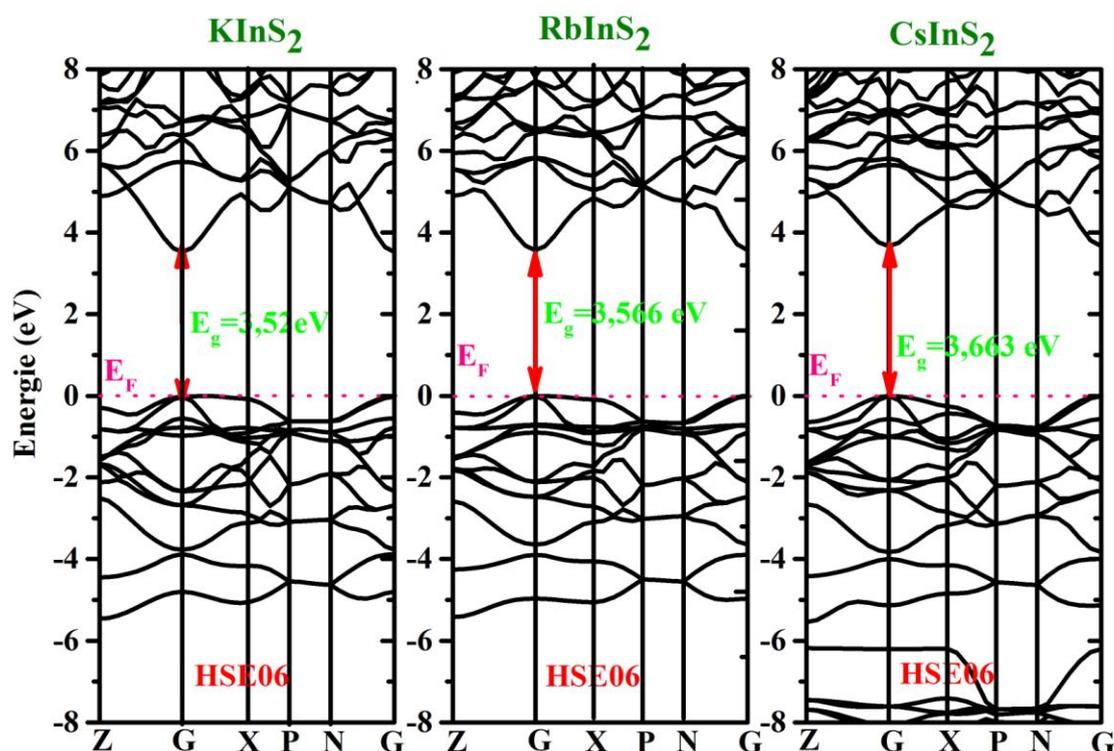


Figure 4.4. Structure des bandes d'énergie du KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 calculée par HSE06. Les valeurs du gap d'énergie expérimentales et théoriques de la phase monoclinique pour les trois composés sont aussi reportées dans le tableau 3.6.

Tableau 4.6. Valeurs de gap théorique et expérimentale des composés AInS_2 .

Composés	Gap(eV)		
	Monoclinique	Tétraгонаle	
KInS₂	Exp	/	
	Cal[17]GGA-PBE	2.08	2.178
	HSE06	3.40	3.52
RbInS₂	Exp[18]	3.3	/
	Cal[17]GGA-PBE	2.107	2.17
	HSE06	3.48	3.56
CsInS₂	Exp[18]	3.4	/
	Cal[17]GGA-PBE	2.162	2.18
	HSE06	3.56	3.66

On constate que les valeurs du gap calculées avec l'approche HSE06 dans la phase tétraгонаle sont plus proche des valeurs expérimentales et théoriques dans la phase

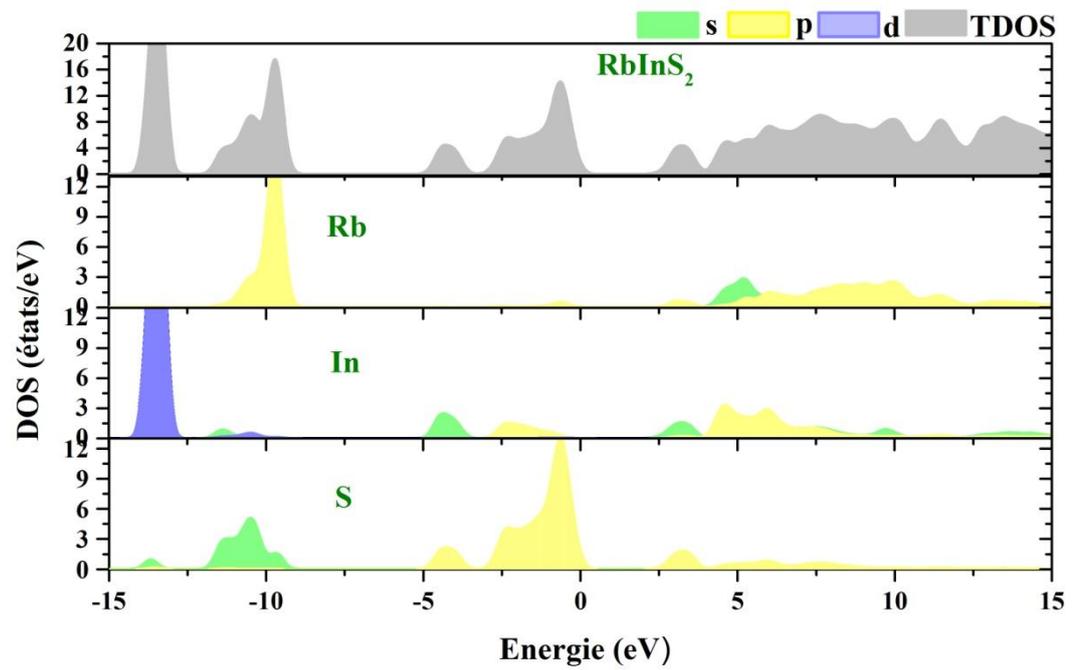
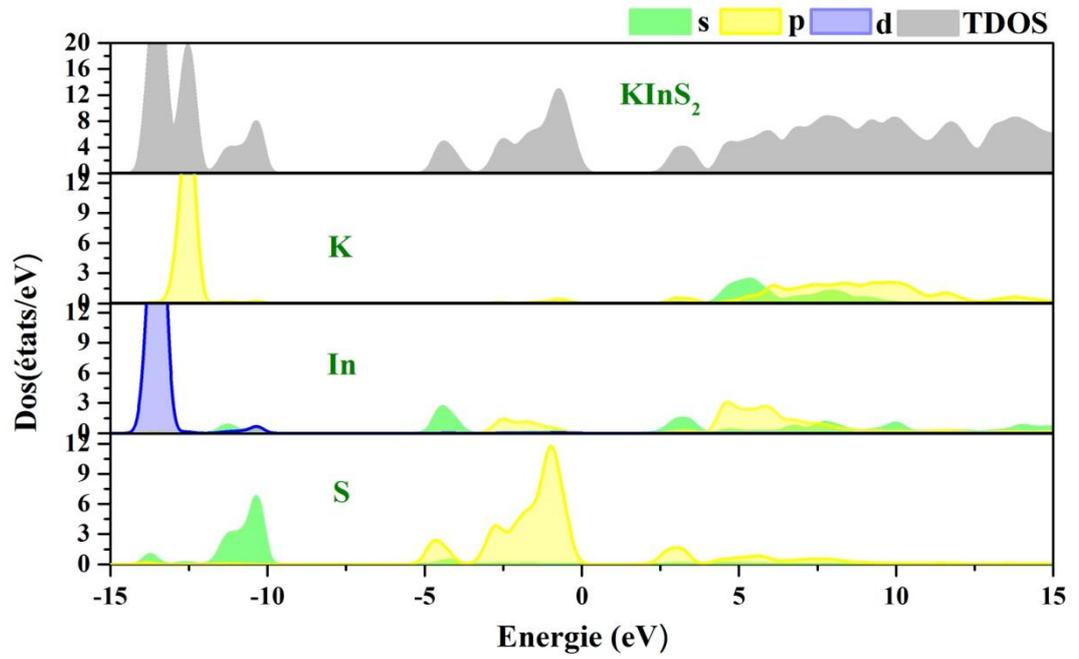
monoclinique [17, 18]. L'écart relatif entre le gap calculé et le gap mesuré est d'environ 7.27 % et de 7,64% pour RbInS_2 et CsInS_2 , respectivement. Cette différence d'écart pourrait être dû à la symétrie du cristal, la méthode de synthèse de ces composés ou à l'effet de pression. Donc, nous considérons la valeur du gap retenu avec la fonctionnelle HSE06 comme une valeur réelle en attendant des valeurs expérimentales.

4.4.2. Densité d'états électronique

La densité d'état électronique (DOS) donne une information sur l'occupation des bandes électronique d'un matériau. Nous avons utilisé l'approche (GGA-PBE) pour calculer les densités d'états partiel (PDOS) et totale (TDOS). La ligne pointillée verticale indique le niveau de Fermi E_F . Pour comprendre la contribution de la densité électronique de chaque atome, nous avons calculé les densités partielles PDOS et totale (TDOS) des composés AlnS_2 .

La figure 4.7 représente successivement la densité d'état du KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 . On constate que les densités d'états de ces composés présentent une similitude. La bande de valence peut être divisées en trois régions comme suit :

- ✚ La première région [0 ; -5 eV] est divisée en deux sous-groupes distincts V^1 et V^2 .
Le premier groupe V^1 est formé d'une mixture d'orbitales p de Sulfure (S) et d'indium (In) avec la domination de p de S.
Le deuxième groupe est un mélange d'orbitale p de soufre (S) et l'orbital s de l'indium (In), indiquant une hybridation pour les trois composés.
- ✚ La troisième région est centrée entre -6 eV et -9 eV. Elle est formée par l'état p de l'atome alcalin de Césium Cs pour le composé CsInS_2 .
- ✚ La deuxième région est située dans l'intervalle [-9 ; -14,5eV]. On distingue trois sous groupes V^3 , V^4 et V^5 . Le sous groupe V^3 est constitué seulement d'orbitale s de l'atome (S) pour les composés KInS_2 et CsInS_2 , alors pour le composé RbInS_2 ce sous groupe est constitué de l'orbitale s de l'atome S avec une contribution dominante de l'orbital p de l'atome alcalin Rb, indiquant ainsi une hybridation sp produite par les atomes Rb et S. Le deuxième sous groupe V^4 concerne seulement le composé KInS_2 . L'orbitale p de l'atome de potassium est dominante. Le sous groupe V^5 est dominé par la contribution de l'orbital d de l'atome d'indium avec une petite contribution de s de l'atome de soufre (S) et cela pour les trois composés AlnS_2 .



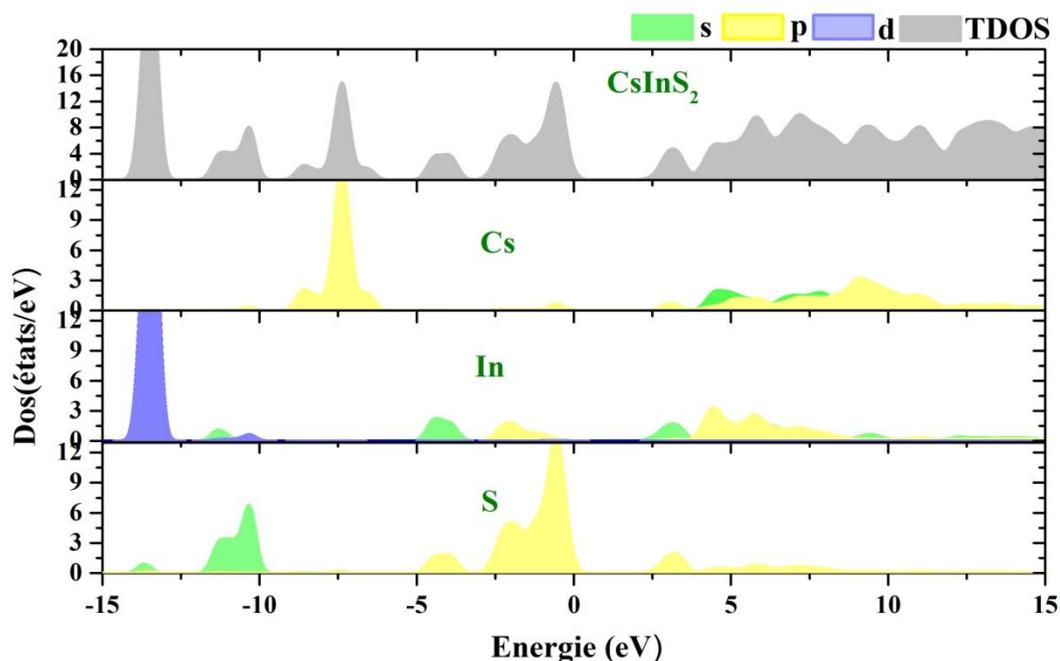


Figure 4.5. Densité d'états des composés ternaires a) KInS_2 ; b) RbInS_2 et c) CsInS_2 .

La bande de conduction est située entre [2.178, 15eV], [2.18, 15eV] et [2.17, 15eV] pour KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 , respectivement. Cette bande est formée des états s et p de l'atome alcalin A, Indium (In) et l'état s de soufre (S) avec une hybridation sp des états s de l'indium (In) et p de Soufre (S).

4.4.3. Analyse de la population de Mulliken

Pour bien décrire la nature de la liaison des composés étudiés AInS_2 , les populations de Mulliken [19] de ces composés sont étudiées. Le degré de covalence et /ou d'ionicté peut être obtenu à partir de la valence effective, définie comme la différence entre la charge ionique formelle et la charge de Mulliken sur l'espèce cationique [20]. Les résultats de cette analyse sont rapportés dans le tableau 4.7. Les valeurs des charges atomiques effectives des alcalins A, d'Indium (In) et de soufre (S) sont ($\text{K}^{1.23}\text{In}^{0.28}\text{S}^{-0.75}$), ($\text{Rb}^{1.23}\text{In}^{0.27}\text{S}^{-0.75}$) et ($\text{Cs}^{1.26}\text{In}^{0.25}\text{S}^{-0.76}$). Ces valeurs sont différentes des valeurs normales (charges formelles) attendues pour un état purement ionique (A^{+1} , In^{+3} , S^{-2}). Les résultats obtenus reflètent un caractère purement ionique de la liaison A-S des anti-prismatique AS_8 et un caractère covalent de la liaison In-S dans les tétraèdres InS_4 .

Les résultats obtenus ci-dessous peuvent être confirmés par l'utilisation de la population de recouvrement de Mulliken. Selon Mulliken, si la population de recouvrement est proche de

zéro la liaison est purement ionique. Elle est partiellement covalente si sa population varie entre 0.5 et 0.75. Les résultats obtenus montrent un caractère ionique fort de la liaison A-S et un caractère covalent faible de la liaison In-S.

Tableau 4.7. Charge totale des orbitales s, p, d, et la population de recouvrement de Mulliken du composé $A\text{InS}_2$ (A=K, Rb, Cs).

	Atomes	Charge (e)				Population de liaison	
		S	p	d	Totale		
KInS₂	S	1,91	4,84		6,75	-0,75	
	In	1,29	1,44	9,99	12,72	0,28	In – S 0,58
	K	1,91	4,84		7,77	1,23	K – S -0,01
RbInS₂	S	1,91	4,84		6,75	-0,75	
	In	1,33	1,41	9,99	12,73	0,27	In – S 0,58
	Rb	1,94	5,83		7,77	1,23	Rb – S 0,00
CsInS₂	S	1,91	4,85		6,76	-0,76	
	In	1,37	1,39	9,99	12,75	0,25	In – S 0,59
	Cs	1,87	5,86		7,74	1,26	Cs – S -0,02

Une autre façon d'avoir des informations sur l'évolution des liaisons chimiques est de représenter la densité de charge électronique graphiquement car c'est l'une des caractéristiques importantes des matériaux solides. Selon l'échelle de Puling, la liaison ionique se produit lorsque la différence d'électronégativité (DE) est au-dessus de 1,7 alors qu'une petite différence d'électronégativité au-dessous de celle-ci est responsable de la liaison covalente. L'électronégativité de K, Rb, Cs, In et S sont, respectivement, 0,82, 0,82, 0,72, 1,78 et 2,58. L'écart de l'électronégativité entre A et S est de 1,76 pour K-S, Rb-S et 1,86 pour Cs-S signifiant un caractère ionique de la liaison A-S. Tandis que l'écart entre In et S est de 0,8, indiquant un caractère covalent de la liaison In-S.

La carte de distribution de la densité de charge est similaire pour les trois composés $A\text{InS}_2$. La figure 4.8 présente la densité de charge du composé KInS_2 le long du plan cristallographique (4,57, -1, 1) de la maille primitive. La couleur rouge indique une densité de charge élevée et la couleur bleue indique une densité de charge faible. Il est clair que la distribution de charge dans la zone interatomique est uniforme avec une densité plus importante au voisinage des noyaux atomiques. Ainsi, les atomes des anions S ont une densité de charge supérieure à celle des cations et en particulier celle de l'atome de potassium (K). La figure montre aussi des liaisons covalentes In-S bien visibles qui sont

en accord avec l'hybridation de sp entre l'atome d'indium (In) et de soufre (S) sur les densités d'états électroniques (Figure 4.6). Dont, la liaison A-S est de nature ionique. On peut confirmer l'analyse de la population de Mulliken. Ces résultats sont conforme à l'étude théorique de M. Bouchenafa et all [17].

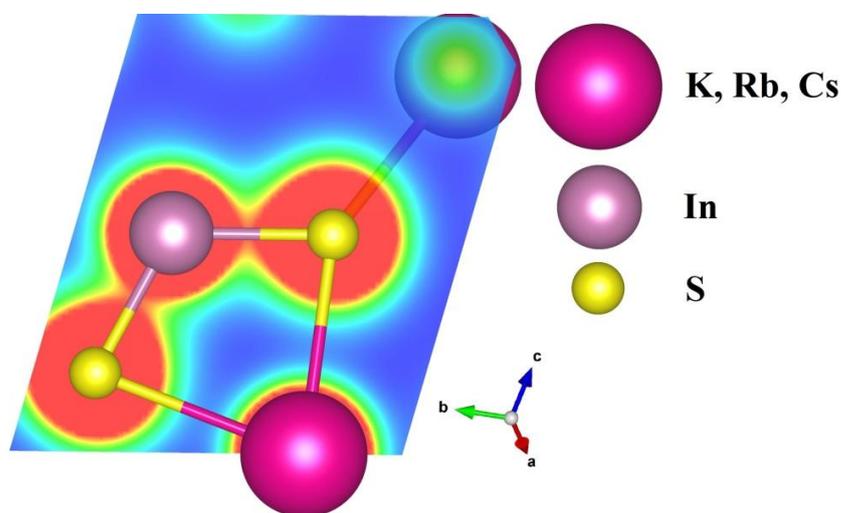


Figure 4.6. Cartographie de la densité de charge de composé $AInS_2$.

4.5. Propriétés élastiques des composés $AInS_2$

4.5.1. Constantes élastiques

Les valeurs des constants élastiques, pour nos composés ternaires chalcogène à base d'indium $AInS_2$ ($A = K, Rb, Cs$) en phase tétragonale ($I4/mcm N^{\circ}140$), sont calculées en utilisant l'approximation (GGA-PBE). Il est connu que l'approximation GGA sous-estime les modules d'élasticités par contre l'approximation LDA surestime ces modules. Les constantes élastiques d'un système tétragonal sont généralement définies par six constantes élastiques indépendantes, à savoir C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66} . Les constantes élastiques C_{11} , et C_{33} fournissent des informations sur la résistance du matériau à la compression unidirectionnelle $[100]$, $[010]$ et $[001]$ (compression dans les directions principales), tandis que les constantes élastiques C_{44} et C_{66} expriment la résistance à la déformation par cisaillement dans le plan (100) et dans la direction $[110]$ [21]. les constantes élastiques C_{12} et C_{13} n'a pas de signification physique. A notre connaissance, il n'y a pas de résultats expérimentaux ou théoriques concernant les propriétés élastiques de ces matériaux dans la phase tetragonal. Donc, les valeurs des C_{ij} calculées et présentées dans le tableau 4.8 sont la première estimation de ces constantes pour les composés $KInS_2$, $RbInS_2$ et $CsInS_2$.

Les conditions de stabilité mécanique de Born [22] obtenues en imposant que les valeurs propres de la matrice des constants élastiques soient positives sont vérifiées pour les matériaux considérés. Ce qui indique que ces composés sont stables mécaniquement dans la phase tétragonale.

Tableau 4.8. Constantes élastiques C_{ij} des composés $A\text{InS}_2$.

Composés	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	C_{23}
KInS₂	41.50	88.91	10.14	11.36	8.16	5.75
RbInS₂	36.55	82.48	10.68	7.12	6.94	4.86
CsInS₂	32.18	84.41	9.88	6.56	6.40	3.79

D'après le tableau 4.8, la rigidité suivant la direction [001] est plus élevée pour les composés étudiés par rapport aux deux directions [100] et [010] car $C_{33} > C_{11}$. La valeur élevée de la constante élastique C_{33} indique une résistance à la compression suivant la direction [001], en comparant aux valeurs des constantes élastiques C_{11} quantifiant les résistances à la compression suivant les deux directions [100] et [010] respectivement. La comparaison des constantes élastiques calculées pour les composés KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 , montre une diminution des valeurs de ces constantes de $\text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$. Cela indique que KInS_2 est moins résistant à la déformation par cisaillement et en particulier à la compression que celui des deux autres composés. On note aussi que ces composés sont moins résistants au cisaillement que la compression.

4.5.2. Modules d'élasticités

Les grandeurs élastiques telles que le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module de Young E et le coefficient de Poisson ν jouent un rôle important dans la détermination de la résistance du matériau. Pour estimer les modules de compressibilité B et de cisaillement G , l'approximation Voigt-Reuss-Hill (VRH) est utilisée [23-25]. Nos résultats sont enregistrés dans le tableau 4.9. A notre connaissance, il n'y a pas de résultats expérimentaux ou théoriques pour ces modules, pour la comparaison. On constate que ces modules (B, G, E, ν) de ces composés sont en décroissance en passant du matériau KInS_2 au matériau CsInS_2 . Ce qui est cohérent avec le fait que le module de compressibilité est inversement proportionnelle au volume de la maille primitive [16]. D'après I.R. Shein [26], il y a une existence de forte corrélation entre le module de

compression B et la dureté. Selon nos résultats de calcul obtenus, KInS_2 devrait présenter une dureté supérieure à celle de RbInS_2 et CsInS_2 .

L'écart entre la valeur de B calculé à partir des constantes élastiques et la valeur calculée de celui-ci à partir de Monaghan (EOS) est proche de 3,31%. Ceci indique la confirmation de la précision de calcul des constantes élastiques.

Le module de Young (E) permet de mesurer la dureté d'un matériau solide. Si la valeur E est grande, le matériau est dur. D'après les données du tableau 4.9, le KInS_2 a la plus haute valeur de module de Young. Ce qui confirme sa dureté par rapport aux autres matériaux RbInS_2 et CsInS_2 .

Le coefficient de Poisson pour les matériaux covalents est $\nu = 0,1$ tandis que pour les matériaux ioniques, ν est égal à 0,25[27]. Par conséquent, on peut dire que ces composés ont un caractère mixte entre ionique et covalent.

Pour prédire le comportement fragile et ductile des matériaux, Pugh [28] a présenté la relation : Le rapport entre le module de compression et le module de cisaillement (B/G) est associée aux caractères ductiles ou fragiles d'un matériau. Si $B/G < 1,75$, le matériau a un comportement fragile. Autrement, le matériau est ductile. Pour les matériaux KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 , la valeur calculée de B/G est 1,50, 1,49 et 1,46, respectivement, ce qui indique que les composés sont fragiles.

Le facteur d'anisotropie universel A^U est un paramètre important lié à la stabilité structurale, à la dynamique des défauts et à l'anisotropie élastique des cristaux [29]. Pour les cristaux isotropes, $A^U = 0$, tandis que toute valeur inférieure ou supérieure à 0 indique une anisotropie élastique. L'amplitude de l'écart par rapport à 0 est une mesure du degré d'anisotropie élastique que possède le cristal. Les valeurs calculées de A^U pour KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 sont respectivement 1,32, 1,56 et 1,85, indiquant ainsi un degré d'anisotropie important avec moins d'anisotropie de KInS_2 par rapport aux autres composés.

La valeur θ_D élevée signifie une conductivité thermique plus élevée du matériau. La température de Debye est également liée à l'énergie de formation de lacunes dans les métaux.

Des estimations de la température de Debye, pour différents types de matériaux peuvent être obtenues à partir des modules d'élasticité. Une méthode standard permet de calculer cette température et de déterminer le lien qui existe entre la vitesse d'onde moyenne V_m et θ_D en basant sur les relations indiquées par la référence [30]. Les valeurs de la température

de Debye sont données dans le tableau 4.9. Ces valeurs de θ_D obtenues sont proches des valeurs précédemment rapportées pour le système monoclinique [17].

Comme les valeurs de θ_D apparaissent faibles, cela indique que la conductivité thermique de ces matériaux considérés est faible.

Il n'y a pas d'autres données expérimentales pour les grandeurs élastiques dans la littérature pour la comparaison.

Tableau 4.9. Modules de cisaillement, de Young, modules de compressibilité et les coefficients de poisson des composés AInS₂.

	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H
			22,37			14,86
KInS₂	E_H	θ_D (K)	A^U	ν_H	B_H/G_H	v_m (m/s)
	36,49	238,46	1,32	0,23	1,50	2387,12
			19,86			13,28
RbInS₂	E_H	θ_D (K)	A^U	ν_H	B_H/G_H	v_m
	32,57	207,72	1,56	0,22	1,49	2140,91
			18,21			12,46
CsInS₂	E_H	θ_D (K)	A^U	ν_H	B_H/G_H	v_m
	30,43	188,49	1,85	0,22	1,46	2010,70

4.5.3. Représentation de l'anisotropie

Pour compléter l'étude des propriétés mécaniques, on peut utiliser une représentation de l'anisotropie élastique pour ces composés. La variation des modules de compressibilité B et d'élastique E (Young) le long des axes a, b et c, donne une bonne idée de l'anisotropie élastique de système cristallin. Cette variation peut être obtenue à partir des constantes de compliances calculées S_{ij} .

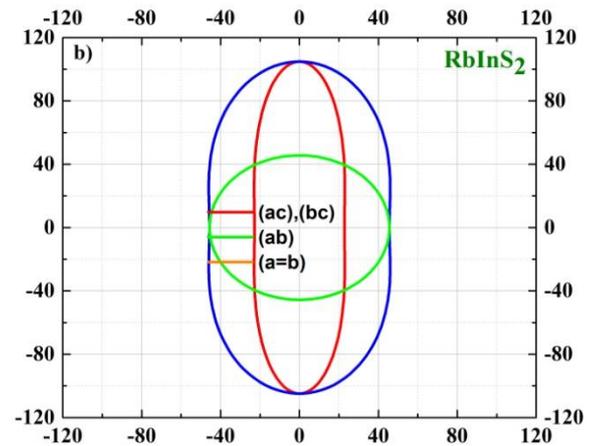
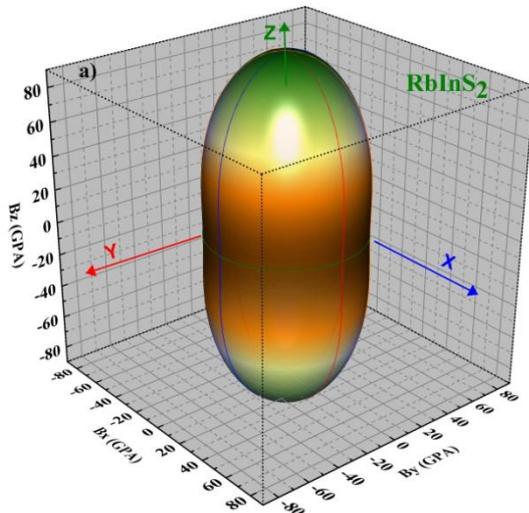
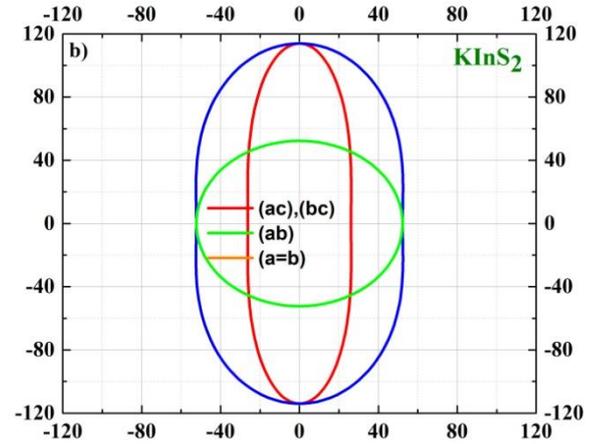
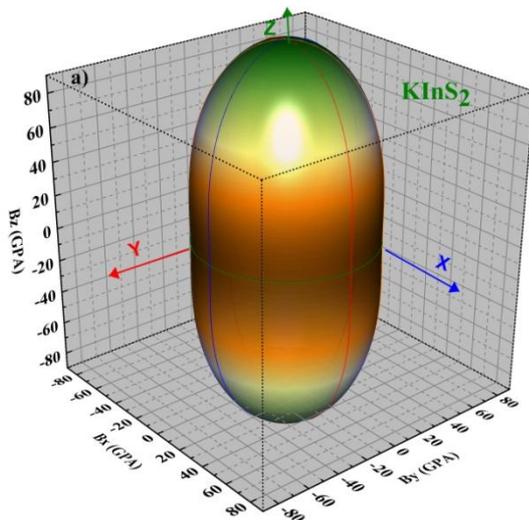
Pour le système tétragonal, le module de compressibilité B et le module élastique E peuvent être décrits par les relations suivantes [31] :

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

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

Où l_1 , l_2 et l_3 sont les cosinus directeurs correspondant, respectivement, aux axes a, b et c,

La représentation 3D et la projection sur différents plans xy, yz et xz de l'anisotropie élastique de ces composés sont représentées sur les figures 4.7 et 4.8.



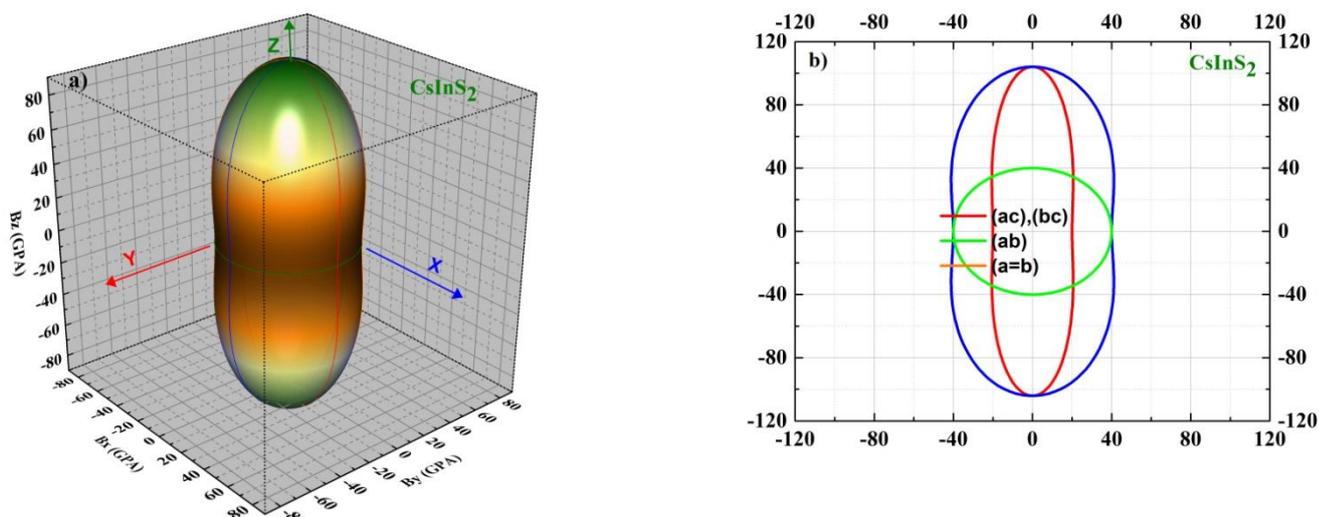


Figure 4.7. Tracé en 3D du module de compressibilité B et les intersections de la surface avec les plans (ab) , (ac) et (bc) pour les composés AInS_2 .

Dans une représentation 3D, un matériau isotrope présenterait une forme sphérique, et la déviation par rapport à celle-ci indique un degré d'anisotropie. La projection sur différents plans montre une forme circulaire indiquant ainsi une anisotropie importante.

Les résultats de calculs obtenus pour le module de compressibilité B ont montré que, pour les trois composés AInS_2 , une similitude d'anisotropie avec une déviation par rapport à la forme sphérique. Ce ci caractérise un certain degré d'anisotropie.

Le module de compressibilité longitudinale B (selon l'axe c) pour les deux plans (ac) et (bc) prend les valeurs de 113,96 GPa, 104,83 GPa et 104,10 GPa pour les composés KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 , respectivement. Le module de compressibilité transversal B (axe b , c) pour les plans (bc) et (ac) est de forme circulaire qui indique un comportement isotrope pour les composés KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 , avec des valeurs de 52,30 GPa, 45,60 GPa et 40,03GPa, respectivement.

Les résultats de calcul obtenus pour le module de Young sont illustrés sur la figure 4.8. On observe toujours une similitude d'anisotropie, pour les composés AInS_2 , avec un degré d'anisotropie plus élevé que de module de compressibilité B . Nous pouvons expliquer cette différence d'anisotropie par l'effet de module de cisaillement G .

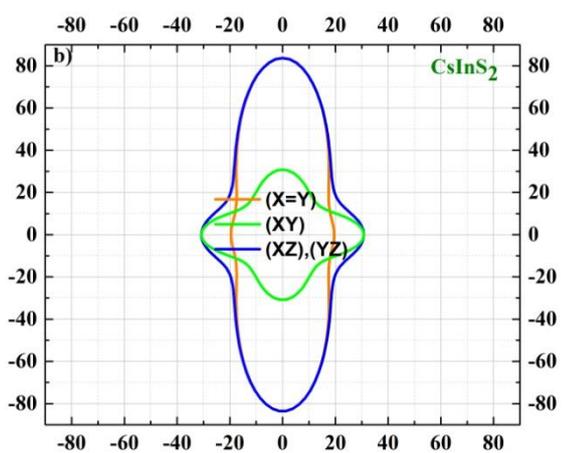
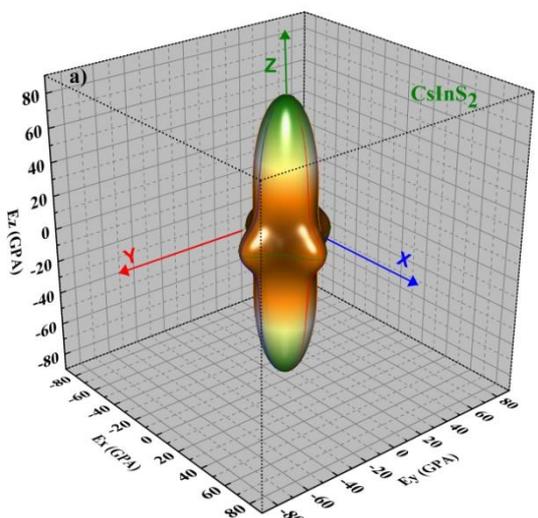
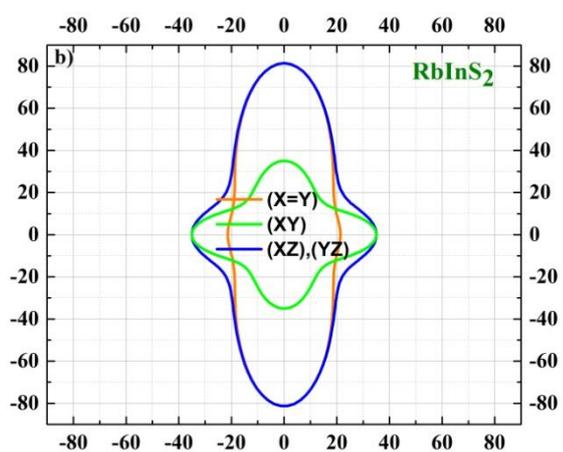
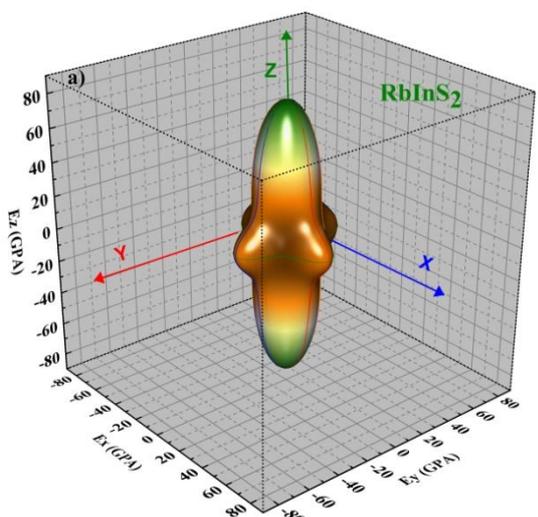
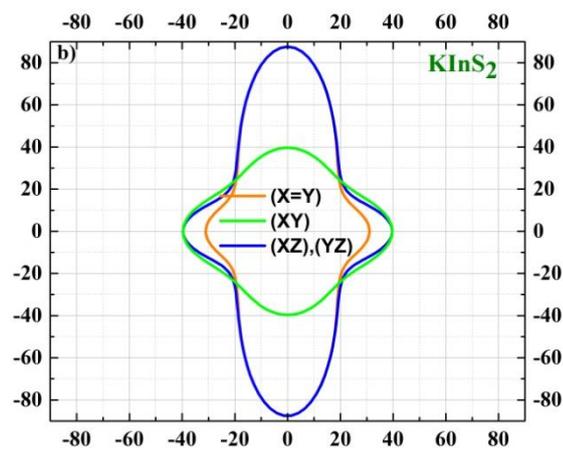
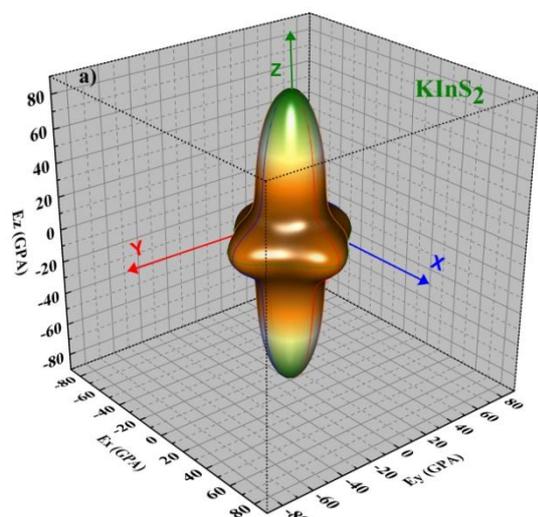


Figure 4.8. Tracé en 3D du module de Young E et les intersections des surfaces avec les plans (xy) , (xz) et (yz) pour les composés $A\text{InS}_2$.

Quand on applique une contrainte le long des directions principales [100], [010] et [001], la projection de module de Young dans les plans (xy), (xz) et (yz) sera caractérisée par un cercle déformé., indiquant ainsi un degré d'anisotropie. Les valeurs du module de Young sont égal à ≈ 110 GPa suivant la direction [001] et à 38 GPa suivant les directions [100] et [010] pour les trois composés KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 , respectivement. On peut conclure que les composés AInS_2 sont plus rigides et compressibles le long de la direction [001] que les directions [100] et [010]. La réponse élastique à la traction/compression uni axiale est identique dans les deux plans (xz) et (yz). On conclure que ces résultats confirment les résultats obtenues de l'indice d'anisotropie universel A^U .

4.6. Propriétés optiques des composés AInS_2

Les propriétés optiques d'un matériau sont généralement décrites par certains paramètres physiques tels que, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient de réflectivité $R(\omega)$. Comme on a indiqué au chapitre 2, ces paramètres peuvent être théoriquement calculés à partir de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ [32].

Les propriétés optiques calculées de KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 suivant les trois directions de propagations des ondes électromagnétiques [100], [010] et [001], sont présentées dans les figures (4.9, 4.10, 4.11 et 4.12) pour une gamme d'énergie de 0eV à 15eV. Comme les composés ont la symétrie tétragonale, les spectres optiques de l'onde lumineuse incidente polarisée suivant les directions [100] et [010] coïncidentes. Ce qui indique que les propriétés optiques sont isotropes. Lorsque celle-ci est polarisée dans la direction [001], on peut observer une différence dans le spectre, en comparant à celle polarisée dans les directions cristallographiques [100] et [010]. Ce qui a confirmé l'anisotropie optique de ces composés étudiés dans le domaine d'énergie utilisée.

4.6.1. Fonctions diélectriques

La figure 4.9 montrent les parties réelles $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaires $\epsilon_2(\omega)$ de ces matériaux Selon ces illustrations, les fonctions diélectriques sont similaires pour les trois composés KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 .

Les pics les plus élevés de la fonction diélectrique de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$, calculés, pour KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 sont, respectivement, 7,13, 6.63 et 6.36 dans la direction [100] et 11,55, 10,51, 10,40 dans la direction [001], dont les énergies varient de 2,94 eV à 3,81eV.

La limite de la fréquence zéro de la fonction diélectrique de la partie réelle $\epsilon_1(0)$ est un paramètre important. Les valeurs calculées sont de 4,98, 4,64, 4,44 suivant la direction [100] et de 6,09, 5,68, 5,46 suivant la direction [001] pour les matériaux KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 .

CsInS₂, respectivement. Il est à noter que les pics plus élevés de $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_1(0)$ diminuent sans changement de forme en passant du cation (K→Rb→Cs). Ce ci peuvent être en raison de la transition interbande (E_c-E_v).

Les principaux pics des spectres de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ calculés pour les composés KInS₂, RbInS₂ et CsInS₂ sont représentés sur la figure 4.9. On constate que le spectre pour les trois composés a la même forme. Dans ce cas nous choisissons le composé KInS₂ comme référence. L'amplitude (énergie) des principaux pics sont à 4,29(3,75eV), 7,22 (6,04eV), 6,76 (7,08eV) où la lumière est polarisée dans la direction [100] et à 11,21(4,16eV), 11,42 (5,20eV), 8,09 (6,29eV) où la lumière est polarisée suivant la direction [001].

On remarque que les principaux pics diminuent sans changement de forme et il se décale approximativement de 0,2eV l'un par rapport à l'autre selon la substitution des cations A qui est dans l'ordre (K→Rb→Cs).

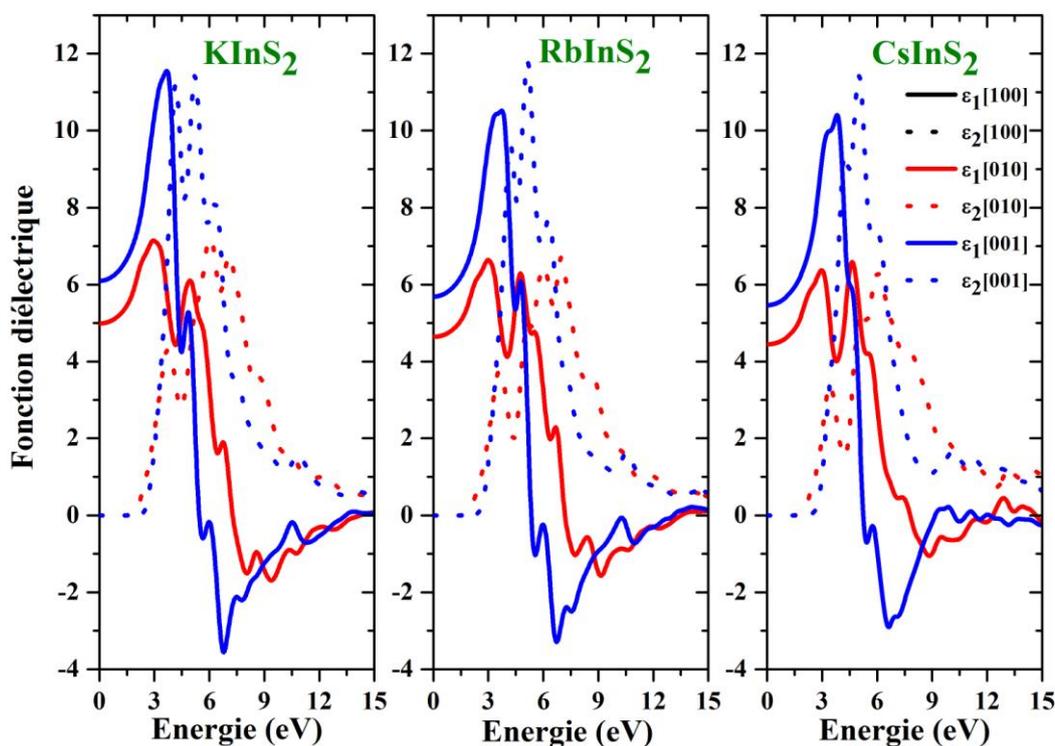


Figure 4.9. Spectres de la fonction diélectrique des composés AInS₂.

4.6.2. Coefficient d'absorption

L'absorption de la lumière par un milieu optique est quantifiée par son coefficient d'absorption α . Les spectres d'absorption des composés KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 sont représentés dans la figure 4.10. On peut voir sur cette figure que ces composés sont pratiquement transparents dans la plage d'énergie des photons [0 eV-2,20 eV]. Le bord d'absorption est à environ de 2,178eV, 2,18eV et 2,17eV. Le coefficient d'absorption augmente jusqu'à atteindre des valeurs approximativement égales à $2,35 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$, $2,29 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ et $2,04 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$, ce qui correspond à une énergie de 9,27eV, 9,04eV et 8,67eV où la lumière est polarisée suivant la direction [100]. Dans le cas où la lumière est polarisée dans la direction [001], des valeurs du coefficient d'absorption sont $2,49 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$, $2,40 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ et $2,24 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ qui correspondent aux énergies 6,68eV, 6,62eV et 6,52eV pour les trois matériaux étudiés KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 , respectivement. Le coefficient d'absorption α diminue en remplaçant le cation K par Rb puis par Cs.

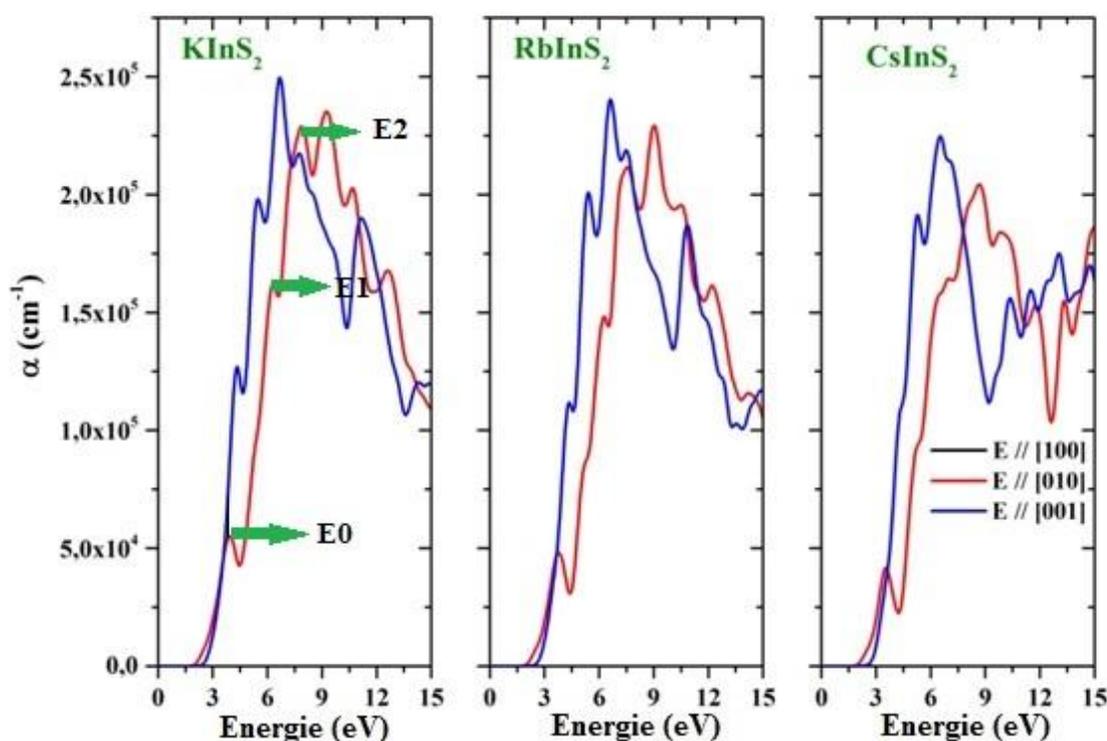


Figure 4.10. Spectre d'absorption des composés ternaires AInS_2 .

Sur la base de la structure électronique, le spectre de coefficient d'absorption est relié aux transitions électroniques dans la structure de bande. La courbe $\alpha(\omega)$ présente 3 pics distincts dans l'intervalle 0 eV à 6eV nommés E_0 , E_1 et E_2 , suivant les directions de propagation [100] et [001] pour les matériaux étudiés KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 . Le premier pic E_0 provient généralement de la transition entre le niveau supérieur de la bande de valence des états p de S à la bande de conduction des états s de l'indium (hybridation sp) le long de la direction (G-G); cela est dû au gap fondamental d'énergie (gap direct). Les autres pics E_1 et E_2 sont équivalentes à celles des transitions de p de S et s, p de In de la bande de valence vers s, p des cations et p de S de la bande de conduction. On note que ces composés sont caractérisés par un grand coefficient d'absorption dans le domaine proche d'ultra-violet.

4.6.3. Indice de réfraction

La propagation du faisceau lumineux à travers un milieu transparent est décrite par l'indice de réfraction $n(\omega)$. Les courbes de dispersion obtenues de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en utilisant GGA-PBE sont données sur la figure 4.11.

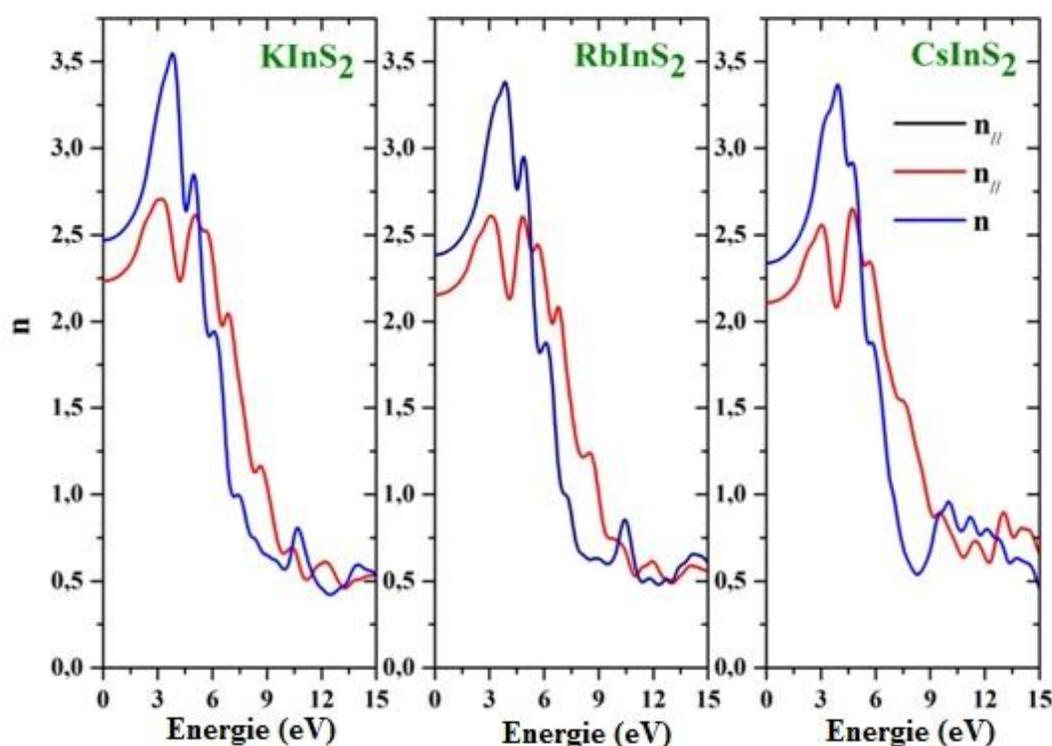


Figure 4.11. Partie réelle d'indice de réfraction des composés ternaires AInS_2 .

Les valeurs calculées de l'indice de réfraction statique $n(\omega = 0)$ des composés KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 sont égales à 2,23, 2,15 et 2,10 dans la direction de polarisation [100] et de 2,46, 2,38 et 2,33 dans la direction [001]. Cet indice augmente avec l'augmentation de l'énergie pour atteindre une valeur maximale qui est égale à 2,70(3,22eV), 2,60(3,10eV) et 2,55(3,03eV) dans la direction de polarisation [100] et à 3,54(3,79eV), 3,38(3,84eV) et 3,36(3,86eV) dans la direction de polarisation [001] pour les trois matériaux AInS_2 (A=K, Rb, Cs). L'amplitude de l'indice de réfraction diminue avec l'augmentation de l'énergie et aussi avec la substitution du cation (K→Rb→Cs). La gamme d'énergie de photons de 0eV -6,1eV sont caractérisées par une forte absorption et une augmentation de l'indice de réfraction. Ces résultats sont en excellent accord avec les résultats théoriques calculé et expérimentaux dans le cas de système monoclinique[33].

4.6.4. Réflectivité

Notre résultat de spectre de la réflexion $R(\omega)$ est donné dans la figure 4.12. La réflexion calculée a une valeur maximale d'environ 50% qui correspond à l'énergie de 13eV.

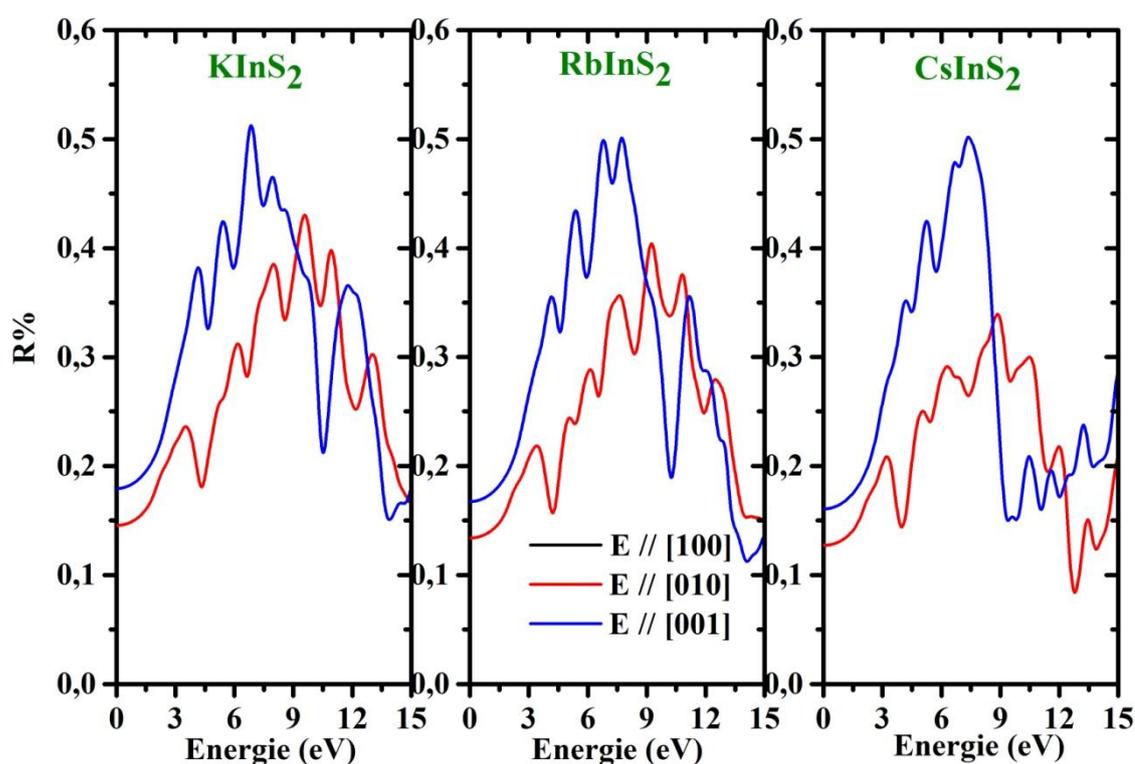


Figure 4.12. Spectre de réflectivité des composés ternaires AInS_2

4.6.5. Perte d'énergie

Le spectre de $L(\omega)$ est représenté sur la figure 4.13. Dans l'intervalle de 9 à 20 eV, il existe des pics dans le spectre de perte d'énergie. Aux énergies supérieures à 9 eV, la partie imaginaire de la fonction diélectrique devient petite tandis que l'amplitude de la fonction de perte d'énergie devient grande. Cette fonction présente des pics principaux avec des amplitudes 2,23, 1,99 et 3,27 qui correspondent aux énergies 16,11, 15,25 eV et 16,91 eV dans la direction de polarisation [100] et de 2,54, 2,04 et 3,68 avec des énergies 15,95 eV, 15,72 eV et 16,03 eV dans la direction [001] pour les composés KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 , respectivement.

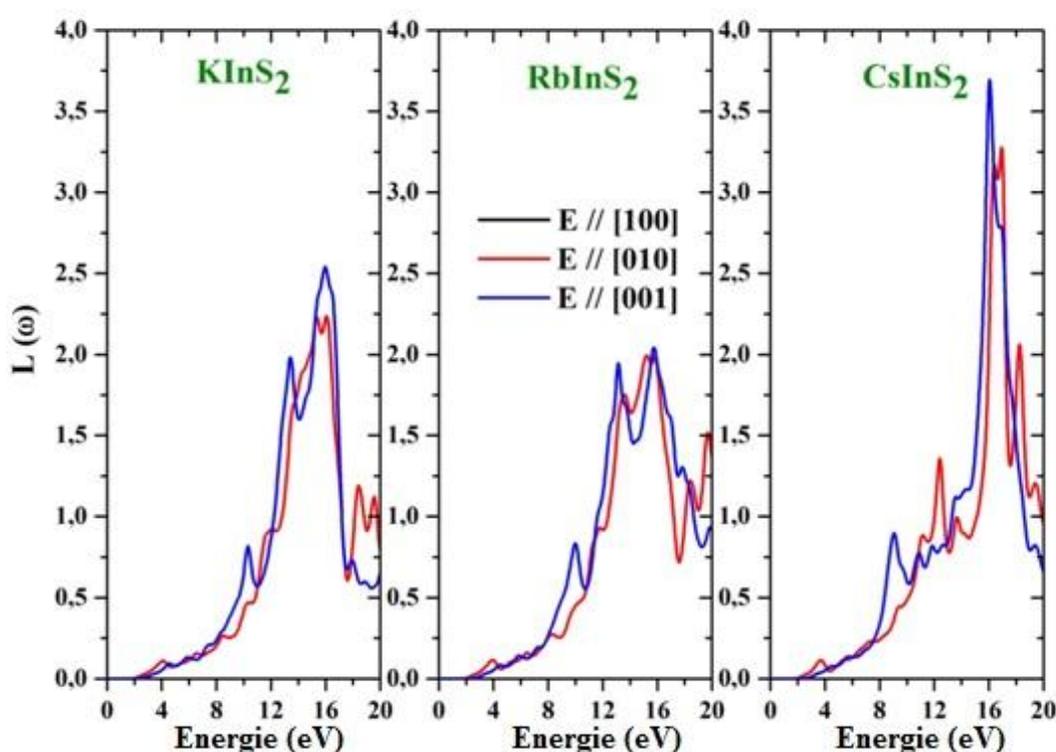


Figure 4.13. Spectre de perte d'énergie des composés ternaires AInS_2 .

REFERENCES

- [1] E. R. Franke and H. Schäfer, "Zur strukturchemie ternärer telluride der alkali- und erdalkalimetalle mit den elementen der 3. hauptgruppe/on the structural chemistry of ternary tellurides of alkali-and earthalkalimetalls with the group-(III)-elements," *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 27, pp. 1308-1315, 1972.
- [2] J. Weis, H. Schäfer, and G. Schön, "Neue ternäre telluride und selenide der alkalimetalle mit elementen der 3. hauptgruppe," *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 31, pp. 1336-1340, 1976.
- [3] H. Schubert and R. Hoppe, "Zur kenntnis der RbInS₂-strukturfamilie," *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 25, pp. 886-887, 1970.
- [4] K.-J. Range and G. Mahlberg, "Hochdruckumwandlungen der alkalithioindate KInS₂, RbInS₂ und CsInS₂/high pressure transformations of the alkali thioindates KInS₂, RbInS₂ and CsInS₂," *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 30, pp. 81-87, 1975.
- [5] N. Argaman and G. Makov, "Density functional theory: An introduction," *American Journal of Physics*, vol. 68, pp. 69-79, 2000.
- [6] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. Probert, K. Refson, and M. C. Payne, "First principles methods using CASTEP," *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, vol. 220, pp. 567-570, 2005.
- [7] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, and M. C. Payne, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 2717, 2002.
- [8] M. Dolg, "Effective core potentials," *Modern methods and algorithms of quantum chemistry*, vol. 1, pp. 479-508, 2000.
- [9] D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism," *Physical Review B*, vol. 41, pp. 7892-7895, 1990.

- [10] J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Perdew, burke, and ernzerhof reply," *Physical Review Letters*, vol. 80, p. 891, 1998.
- [11] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, pp. 8207-8215, 2003.
- [12] R. P. Feynman, "Forces in molecules," *Physical Review*, vol. 56, p. 340, 1939.
- [13] D. F. Shanno, "On broyden-fletcher-goldfarb-shanno method," *Journal of Optimization Theory and Applications*, vol. 46, pp. 87-94, 1985.
- [14] F. Birch, "The effect of pressure upon the elastic parameters of isotropic solids, according to Murnaghan's theory of finite strain," *Journal of Applied Physics*, vol. 9, pp. 279-288, 1938.
- [15] D. O. K. C. K. Lowe-ma, and T. A. Vanderah "On the Crystal Structure of $KInS_2-I$ " *journal of solid state chemistry* vol. 92, pp. 520-530, 1991.
- [16] H. Ozisik, E. Deligoz, K. Colakoglu, and G. Surucu, "Structural and mechanical stability of rare-earth diborides," *Chinese Physics B*, vol. 22, p. 046202, 2013.
- [17] M. Bouchenafa, M. Sidoumou, M. Halit, A. Benmakhlouf, A. Bouhemadou, S. Maabed, A. Bentabet, and S. Bin-Omran, "Theoretical investigation of the structural, elastic, electronic and optical properties of the ternary indium sulfide layered structures $AInS_2$ ($A= K, Rb$ and Cs)," *Solid State Sciences*, vol. 76, pp. 74-84, 2018.
- [18] H.-Y. Zeng, F.-K. Zheng, R.-P. Chen, Z.-C. Dong, G.-C. Guo, and J.-S. Huang, "Reactive flux syntheses, crystal structures and band gaps of $AInS_2$ ($A= Rb, Cs$)," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 432, pp. 69-73, 2007.
- [19] R. S. Mulliken, "Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. I," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 23, pp. 1833-1840, 1955.
- [20] M. D. Segall, R. Shah, C. J. Pickard, and M. C. Payne, "Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials," *Physical Review B*, vol. 54, pp. 16317-16320, 1996.
- [21] X. Gao, Y. Jiang, R. Zhou, and J. Feng, "Stability and elastic properties of Y–C binary compounds investigated by first principles calculations," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 587, pp. 819-826, 2014.
- [22] M. Born, "On the stability of crystal lattices. I," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1940, pp. 160-172.

- [23] R. Hill, "The elastic behaviour of a crystalline aggregate," *Proceedings of the Physical Society. Section A*, vol. 65, p. 349, 1952.
- [24] W. Voigt, "Lehrbuch der Kristallphysik (Verlag und Druck, Von BG Teubner, Leipzig, Berlin, 1928)," *Google Scholar*, pp. 962-979.
- [25] A. Reuss, "A. Reuss, Z. Angew. Math. Mech. 9, 49 (1929)," *Z. Angew. Math. Mech.*, vol. 9, p. 49, 1929.
- [26] I. Shein, K. Shein, and A. Ivanovskii, "Elastic and electronic properties and stability of SrThO₃, SrZrO₃ and ThO₂ from first principles," *Journal of nuclear materials*, vol. 361, pp. 69-77, 2007.
- [27] Z.-j. Wu, E.-j. Zhao, H.-p. Xiang, X.-f. Hao, X.-j. Liu, and J. Meng, "Crystal structures and elastic properties of superhard IrN₂ and IrN₃ from first principles," *Physical Review B*, vol. 76, p. 054115, 2007.
- [28] S. Pugh, "XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 45, pp. 823-843, 1954.
- [29] S. I. Ranganathan and M. Ostoja-Starzewski, "Universal elastic anisotropy index," *Physical Review Letters*, vol. 101, p. 055504, 2008.
- [30] J.-P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*: Cambridge University Press, 2000.
- [31] J. F. Nye, *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*: Oxford university press, 1985.
- [32] S. Saha, T. Sinha, and A. Mookerjee, "Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO₃," *Physical Review B*, vol. 62, p. 8828, 2000.
- [33] A. Benmakhlouf, A. Bentabet, A. Bouhemadou, S. Maabed, R. Khenata, and S. Bin-Omran, "Structural, elastic, electronic and optical properties of KAlQ₂ (Q= Se, Te): A DFT study," *Solid State Sciences*, vol. 48, pp. 72-81, 2015.

Chapitre 5

5. ETUDE DES PROPRIETES DES COMPOSES AlInS_2 DE PHASE MONOCLINIQUE

5.1. Introduction

Les composés ternaires chalcogénures avec la stœchiométrie ABQ_2 (A = métal alcalin ; B = Al, Ga et Q = S, Se, Te) sont des matériaux importants du point de vue théorique et technologique. En raison de leur riche structure chimique et de leurs propriétés physiques intéressantes, ces matériaux attirent l'attention d'un grand nombre de chercheurs [1-10]. Certains de ces composés sont des matériaux prometteurs pour les dispositifs optiques non linéaires [[10-12]. De nos jours, la majorité du travail effectué sur cette famille de matériaux a été concentrée sur les composés à base de lithium, à savoir les matériaux LiBQ_2 [10-14]. Un travail récent sur les composés KAlQ_2 , mené par Benmakhlouf et ses collaborateurs [15], basé sur le travail expérimental de Kim et Hughbanks [16], a révélé l'existence de nouvelles propriétés physiques intéressantes ; ces cristaux sont des semi-conducteurs à gap large et direct et se caractérisent par une anisotropie optique prononcée. Ces résultats suggèrent que ces composés sont un candidat probable pour les applications des dispositifs ONL. En 1991, afin d'identifier de nouveaux matériaux pour des applications possibles comme des céramiques utilisés dans l'optiques, Lowe-Ma et ses collaborateurs [17] ont réalisé une série d'expériences par la technique de croissance cristalline pour obtenir le composé KInS_2 . La détermination de la structure monocristalline avec les rayons X a confirmé que le composé KInS_2 de couleur jaune pâle-orange possède une structure semblable à celle du composé connue TlGaSe_2 . En parallèle et dans la même année, Eisenmann et Hofmann [18] ont préparé le matériau KInS_2 et ont déterminé sa structure cristalline. En 2003, Zheng et al.[1] ont publié un article qui présente une nouvelle méthode simple pour synthétiser les composés ternaires hexagonaux NaInS_2 et KInS_2 . Une année après, en 2004, Keene et al.[2] ont démontré que le composé KInS_2 cristallise dans une structure sous forme de couches à deux dimensions isostructural à la structure cristalline de type TlGaSe_2 . Dans un travail récent, Fu et al.[19] ont réussi la synthèse du composé CsInS_2 et ont montré que ce matériau cristallise dans le système monoclinique du groupe d'espace noté C_2/c .

Dans un article apparue en 2005, Fu Qiang Huang et al.[3] ont présenté la méthode de synthèse et ont fourni des détails sur la structure cristalline et les propriétés électroniques des composés RbInS_2 et RbInSe_2 . Pour découvrir de nouveaux matériaux avec des fenêtres transparentes qui s'étendent dans la région infrarouge lointaine, Hui-Yi Zeng et ses collaborateurs [4] ont synthétisé avec succès des monocristaux de haute qualité de RbInS_2 et CsInS_2 , qui sont pratiquement isostructuraux avec le KInS_2 . Des mesures de réflectances optiques montrent que les deux composés RbInS_2 et KInS_2 sont des semi-conducteurs. À notre connaissance, hormis les paramètres de la structure et la mesures de la bande interdite du RbInS_2 et du CsInS_2 , aucun rapport n'a été trouvé sur les autres propriétés physiques des trois composés considérés. Par conséquent, le but de la présente étude est de rapporter les résultats de calculs ab initio sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des composé d'alcalin de thiodates KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 .

5.2. Détails de calcul

Tous les calculs rapportés dans ce travail ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes et la méthode des pseudo-potentiels dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) mise en œuvre dans le code de simulation ab initio CASTEP [20, 21]. On a utilisé l'approximation de gradient généralisée proposée par Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [22] pour traiter les effets d'échange et de corrélation. Des pseudo-potentiels ultra-soft de Vanderbilt [23] ont été utilisé pour décrire les atomes K, Rb, Cs, In et S. Les états électroniques suivants : K $3s^2 3p^6 4s^1$, Rb $4s^2 4p^6 5s^1$, Cs $5s^2 5p^6 6s^1$, $4d^{10} 5s^2 5p^1$ et S $3s^2 3p^4$ ont été traités comme des états de valence. Dans ces calculs, nous avons utilisé une énergie cinétique de coupure de 400 eV et une grille de points \vec{k} égale à $5 \times 5 \times 4$ données par la technique Monkhorst-Pack [24], suffisantes pour atteindre une excellente convergence des propriétés calculées. Pour la relaxation des paramètres de réseau et des positions atomiques nous avons utilisé la méthode de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [25]. Des valeurs d'une force ionique d'Hellmann-Feynman maximale et d'un déplacement ionique maximal ont été fixés, respectivement, à $10^6 \text{eV} / \text{atome}$, $0,002 \text{eV} / \text{\AA}$ et 10^4\AA pour atteindre une bonne convergence de l'énergie totale du système. Les constantes élastiques C_{ij} des matériaux considérés ont été déterminées en utilisant l'approche contrainte-déformation [26]. Les constantes élastiques monocristallines C_{ij} calculées ont été utilisées pour calculer d'autres modules élastiques, tels que le module de compression, le module de cisaillement, le module de Young et le coefficient de Poisson. Les propriétés optiques des matériaux peuvent être décrites à partir

de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ qui est liée à l'interaction des photons avec les électrons. La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ est calculée à partir des éléments de matrice du moment entre les états occupés dans les bandes de valence et les états inoccupés dans les bandes de conduction en respectant les règles de sélection [27]. La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique peut alors être évaluée à partir de $\varepsilon_2(\omega)$ via les relations de Kramers-Kronig [28]. Toutes les autres propriétés optiques, telles que l'indice de réfraction, la réflectivité, le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption et le spectre de perte d'énergie électronique, peuvent être dérivées de $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant des relations connues [29]. Pour les calculs des spectres optiques, un maillage dense de points \vec{k} uniformément répartis est requis ; par conséquent, l'intégration de la zone de Brillouin a été effectuée à l'aide d'une grille 12 12 12 de points de Monkhorst-Pack.

5.3. Propriétés structurales des composés AInS₂

La détermination de la structure monocristalline avec les rayons X révèle que, à pression ambiante, les composés ternaires en couches KInS₂, RbInS₂ et CsInS₂ cristallisent dans le système cristallin monoclinique du groupe d'espace C_{2/c} (structure de type TlGaSe₂). Des travaux précédentes montrent que les paramètres de réseau sont a= 11,003 Å, b= 10,995 Å, c = 15,021 Å et $\beta = 100,60^\circ$ pour KInS₂ [18], a= 11,071 Å, b = 11,068 Å, c = 15,61 Å et $\beta = 100,36^\circ$ pour RbInS₂ et a= 11,19 Å, b = 11,15 Å, c = 16,358 Å et $\beta = 99,92^\circ$ pour CsInS₂ [4]. La maille conventionnelle contient 16 unités de la formule AInS₂ comme cela est illustré dans la Figure 5.1(a). La structure se compose de deux couches bidimensionnelles $\infty_2|\text{InS}_2^-|$ séparées par des cations de métaux alcalins A⁺. Les 2 couches $\infty_2|\text{InS}_2^-|$ s'empilent perpendiculairement à l'axe c (Figure 5.1 (b)).

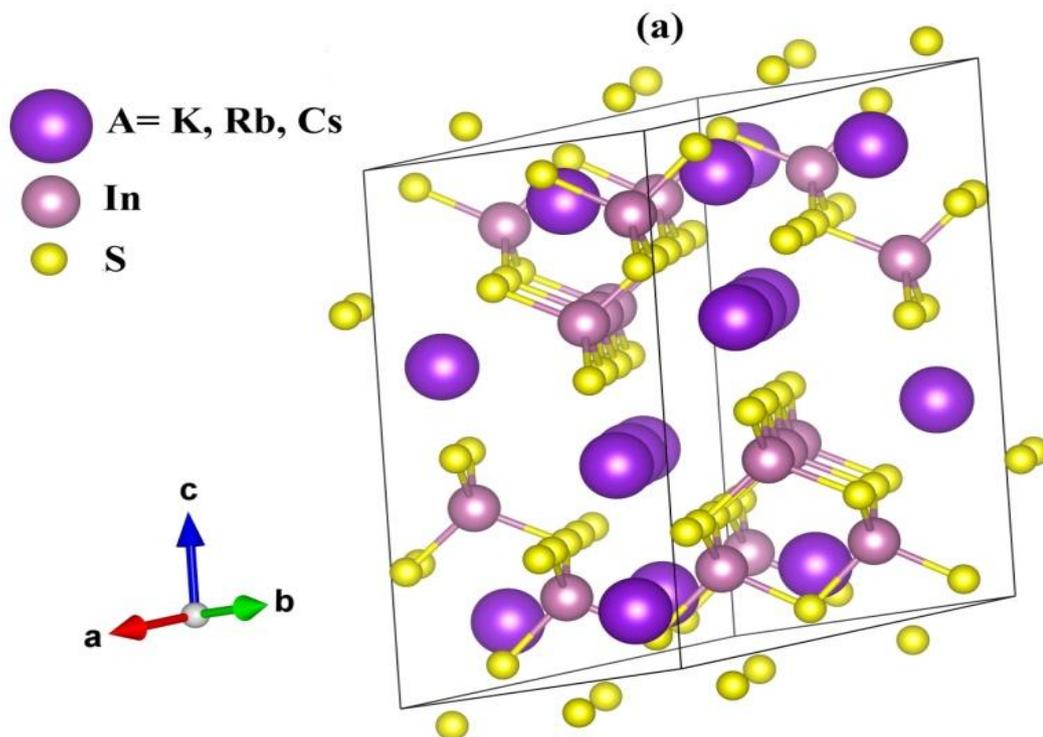


Figure 5.1.(a). Une maille élémentaire de la structure monoclinique en couches $AInS_2$ ($A=K, Rb$ ou Cs).

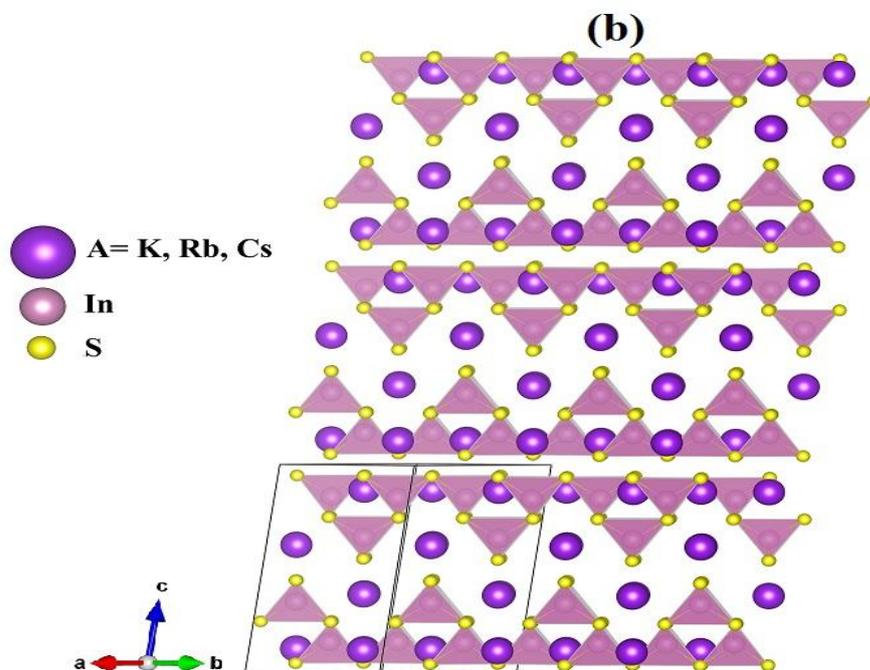


Figure 5.1. (b). Représentations des polyèdres des couches ordonnées de la cellule unitaire $1 \times 2 \times 3$ de la structure monoclinique $AInS_2$.

Chaque couche est liée à celles situées au-dessus et au-dessous par une rotation binaire. L'élément fondamental des composés étudiés est un super-tétraèdre $[\text{In}_4\text{S}_{10}]$ de type adamantane constitué de quatre tétraèdres InSe_4 . Ces super tétraèdres sont en outre reliés les uns aux autres et forment les couches bidimensionnelles $\frac{\infty}{2}|\text{InS}_2^-|$. Les distances interatomiques In-S s'étendent de 2,4916 Å à 2,5056 Å pour KInS_2 , de 2,5026 Å à 2,5115 Å pour RbInS_2 et de 2,4989 Å à 2,5264 Å pour CsInS_2 . En ce qui concerne les atomes alcalins, chaque cation A^+ est entouré de huit atomes S dans un polyèdre irrégulier, avec six liaisons A-S courtes et deux longues.

Les paramètres structuraux des composés de sulfure d'indium AInS_2 ont été optimisés par des calculs de premier principe. Le modèle de structure initial a été construit sur la base des données cristallographiques expérimentales [4, 18]. Les paramètres des structures optimisés sont résumés dans le tableau 5.1 et comparés avec les données expérimentales disponibles.

Tableau 5.1. Paramètres structuraux calculés et mesurés : paramètres de réseau (a, b et c, en Å) et β (en degré), volume (V, en Å³), densité de masse (ρ , en g / cm³) et déviation standard d pour les composés AInS_2 .

Composé		a	b	c	β	V	ρ
KInS₂	Present	11,211	11,210	15,179	100,70	1874,51	3,09
	Exp [18]	11,003	10,995	15,021	100,60	1786,20	3,24
	d(%)	1.89	1.95	1.04	0.10		
RbInS₂	Present	11,338	11,335	15,831	100,25	2002,13	3,51
	Exp. [4]	11,071	11,068	15,610	100,36	1881,57	3,73
	d(%)	2,41	2,41	1,41	0,11		
CsInS₂	Present	11,497	11,488	16,559	99,61	2156,63	3,84
	Exp. [4]	11,197	11,158	16,358	99,92	2013,15	4,11
	d(%)	2,68	2,96	1,23	0,31		

Le tableau 5.1 montre clairement que les valeurs calculées pour les paramètres de réseau (a, b et c), l'angle β et le volume de maille unitaire, obtenus par la méthode GGA-PBE, sont très proches des valeurs mesurées. L'écart relatif maximal de la valeur calculée par

rapport à la valeur mesurée ne dépasse pas 2,68% pour le paramètre de réseau a , 2,96% pour b , 1,23% pour c et 0,31% pour β . Les paramètres de réseau augmentent lorsque la substitution de l'atome A dans le composé $AInS_2$ est effectuée dans la conséquence suivante $K \rightarrow Rb \rightarrow Cs$. Ceci est un résultat attendu en raison de l'augmentation des rayons atomiques (R) de l'atome A dans la même séquence ($R^K = 2,43 \text{ \AA}$, $R^{Rb} = 2,65 \text{ \AA}$, $R^{Cs} = 2,98 \text{ \AA}$) [30].

Les coordonnées atomiques calculées ainsi que celles mesurées sont listées dans le tableau 5.2. Les positions atomiques calculées des composés étudiés s'accordent très bien avec les positions expérimentales correspondantes. L'écart relatif maximal des valeurs prédictives pour les coordonnées atomiques internes des coordonnées mesurées ne dépasse pas 0,92%. Cette cohérence entre les paramètres structurels calculés et les données expérimentales correspondantes prouve la fiabilité et la précision des méthodes de calcul utilisées et confirme la validité des résultats ultérieurs sur les propriétés élastiques, électroniques et optiques.

Tableau 5.2. Coordonnées atomiques calculées (cal.) et expérimentales (Expt.) (x, y, z) pour les composés KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 . W.P: Positions de Wyckoff.

Composé	W.P.	x		y		z		
		Expt.[18]	Cal	Expt.[18]	Cal	Expt.[18]	Cal	
KInS₂	S ₁	4 e	0,0000	0,0000	0,0513	0,0526	0,2500	0,2500
	S ₂	4 e	0,0000	0,0000	0,5716	0,5721	0,2500	0,2500
	S ₃	8 f	0,2017	0,2016	0,0643	0,0635	0,0557	0,0537
	S ₄	8 f	0,2597	0,2598	0,3122	0,3125	0,2506	0,2504
	S ₅	8 f	0,0485	0,0488	0,3129	0,3130	0,4464	0,4481
	In ₁	8 f	0,1003	0,1003	0,1885	0,1884	0,1552	0,1547
	In ₂	8 f	0,1477	0,1478	0,4361	0,4365	0,3447	0,3456
	K ₂	8 f	0,4658	0,4656	0,3126	0,3119	0,1160	0,1167
	W.P.	x		y		z		
		Expt. [4]	Cal	Expt. [4]	Cal	Expt. [4]	Cal	
RbInS₂	S ₁	4 e	0,0000	0,0000	-0,0692	-0,0711	0,2500	0,2500
	S ₂	4 e	0,0000	0,0000	0,4484	0,4463	0,2500	0,2500
	S ₃	8 f	0,2589	0,2588	0,1854	0,1878	0,2503	0,2508
	S ₄	8 f	0,2962	0,2948	-0,0633	-0,0639	0,4355	0,4358
	S ₅	8 f	0,0461	0,0449	0,1873	0,1865	0,4370	0,4375
	In ₁	8 f	0,1466	0,1462	0,0633	0,0633	0,3399	0,3402
	In ₂	8 f	-0,1016	-0,102	0,3117	0,3116	0,3398	0,3396
	Rb ₁	8 f	0,5351	0,5353	0,1876	0,1877	0,3882	0,3878
Rb ₂	8 f	0,2846	0,2842	0,4378	0,4379	0,3888	0,3867	
	W.P.	x		y		z		
		Expt. [4]	Cal	Expt. [4]	Cal	Expt. [4]	Cal	
CsInS₂	S ₁	4 e	0,0000	0,0000	-0,0754	-0,0695	0,2500	0,2500
	S ₂	4 e	0,0000	0,0000	0,4381	0,4422	0,2500	0,2500
	S ₃	8 f	0,2575	0,2555	0,1945	0,1861	0,2506	0,2490
	S ₄	8 f	0,2942	0,2930	-0,0631	-0,0627	0,4247	0,4251
	S ₅	8 f	0,0435	0,0443	0,1883	0,1871	0,4277	0,4283
	In ₁	8 f	0,1451	0,1442	0,0633	0,0627	0,3349	0,3348
	In ₂	8 f	-0,1030	-0,1028	0,3115	0,3099	0,3346	0,3354
	Cs ₁	8 f	0,5359	0,5293	0,1875	0,1864	0,3925	0,3908
Cs ₂	8 f	0,2859	0,2792	0,4379	0,4367	0,3940	0,3918	

5.4. Propriétés électroniques des composés AInS_2

5.4.1. Structure des bandes électroniques

La structure de bandes électroniques est un outil efficace et performant pour décrire les propriétés électroniques des matériaux. Les dispersions de bande d'énergie calculées des composés examinés le long des lignes reliant les points de haute symétrie dans la zone de Brillouin sont illustrés dans la figure 5.2 et 5.3.

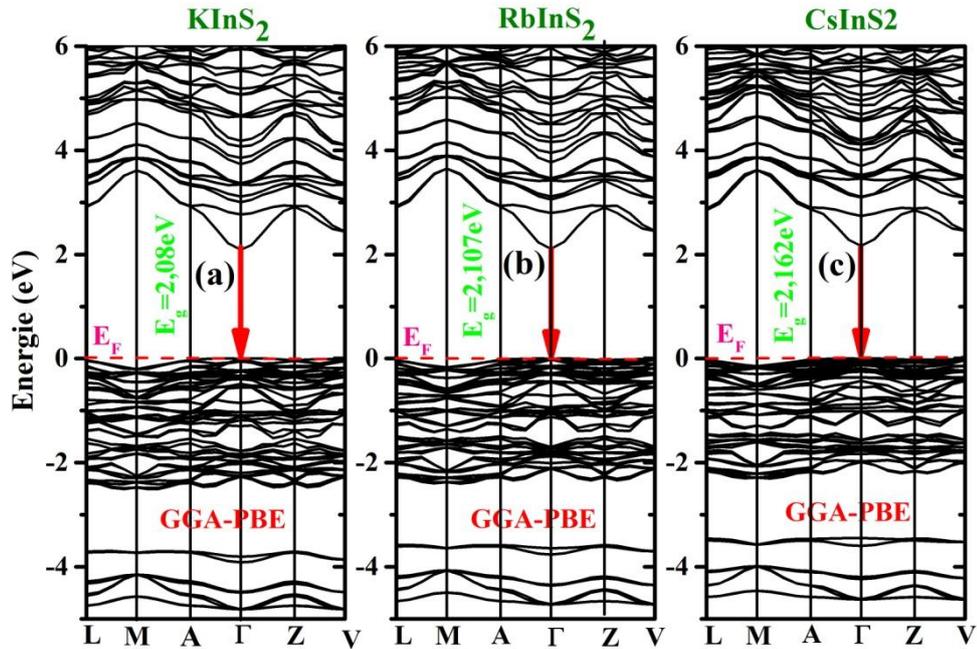


Figure 5.2. Structure des bandes électroniques calculées pour AInS_2 ($A=\text{K, Rb, Cs}$).

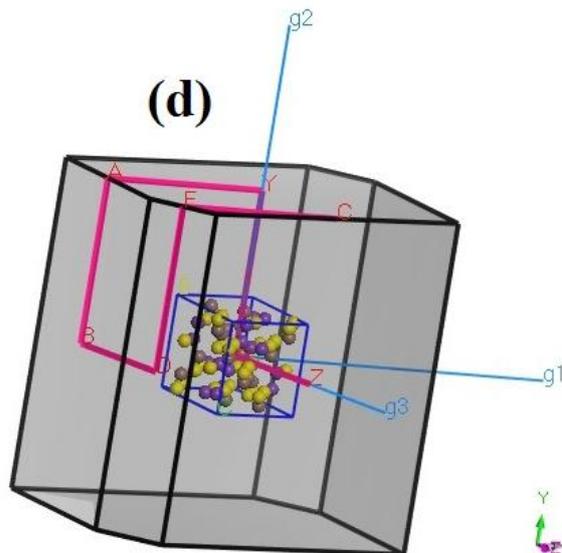


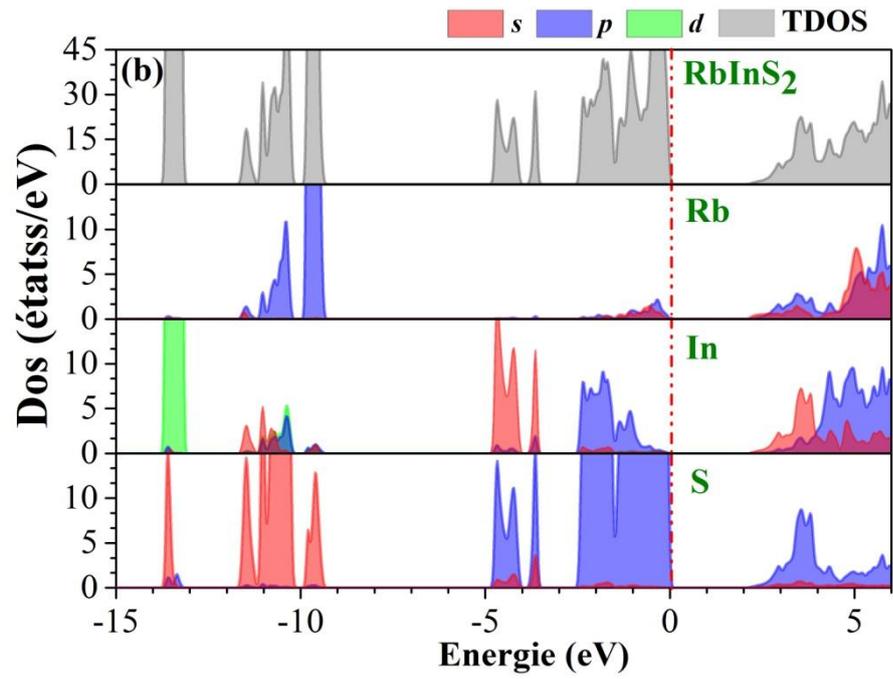
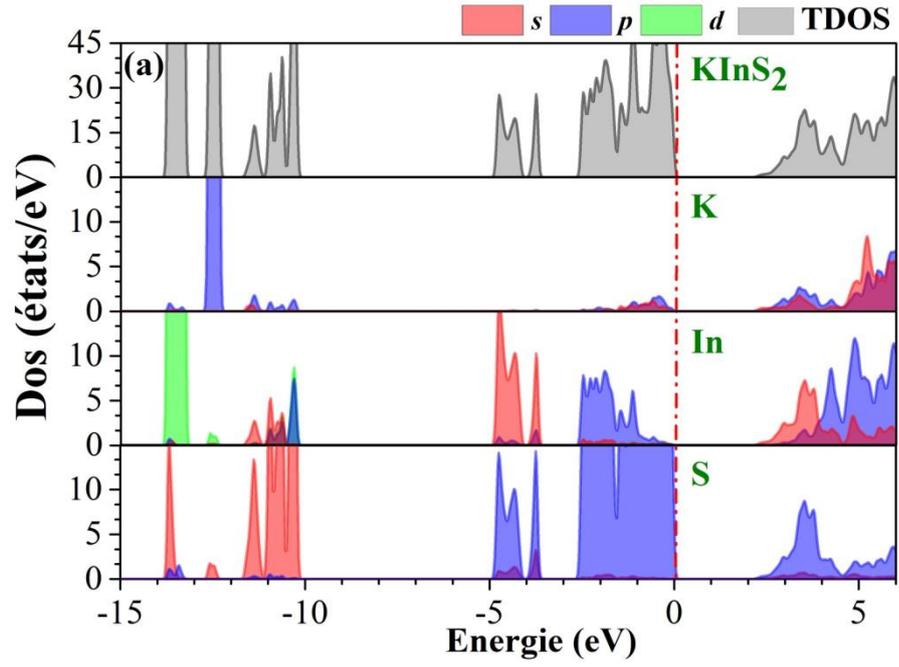
Figure 5.3. Zone de Brillouin pour une cellule primitive du monocristal AInS_2 .

Les coordonnées des points de haute symétrie dans la zone de Brillouin pour la phase monoclinique sont : L $(-1/2, 0, 1/2)$, M $(-1/2, -1/2, 1/2)$, A $(-1/2, 0, 0)$, G $(0, 0, 0)$, Z $(0, -1/2, 1/2)$ et V $(0, 0, 1/2)$.

Comme on peut le voir sur la figure 5.2, le profil global des structures de bandes électroniques des composés examinés est similaire. Le maximum de la bande de valence (VBMa) et le minimum de la bande de conduction (CBMi) sont situés au point Γ , ce qui entraîne une bande interdite directe ($\Gamma_V \rightarrow \Gamma_C$). Les bandes interdites calculées par l'approche GGA-PBE pour KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 sont respectivement de 2,08 eV, 2,10 eV et 2,16 eV. Les bandes interdites calculées sont inférieures à celles mesurées, qui sont 3,3eV et 3,4 eV pour KInS_2 et RbInS_2 [4], respectivement. Il n'y a pas de valeur expérimentale pour la bande interdite de CsInS_2 . Les bandes interdites calculées par DFT dans l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approche des gradient généralisées (GGA) sont inférieures d'environ 30% et 50% des valeurs expérimentales [31]. À l'heure actuelle, certaines approximations au-delà des normes LDA et GGA, telles que GW, les fonctions hybrides (B3LYP, HSE...), LDA + U, LDA + DMFT... etc., sont développées pour décrire avec précision la structure électronique des conducteurs et isolants. Dans le présent travail, nous avons utilisé la fonctionnelle hybride Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) [18] mise en œuvre dans le code Castep [20, 21] pour une détermination précise des bandes interdites des composés examinés. Les bandes interdites calculées avec HSE pour les composés KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 sont respectivement 3,40 eV, 3,48 eV et 3,56 eV. L'écart relatif entre la bande interdite calculée et celle mesurée est d'environ 5,45% pour RbInS_2 et de 4,70% pour le RbInS_2 , démontrant la bonne concordance entre les bandes interdites calculées et mesurées.

5.4.2. Densité d'états

La densité d'états totale (TDOS, en états / eV / unité de cellule unitaire) et la densité d'états partielle projetée par atome (PDOS, en états / eV / unité atomique) pour les composés examinés sont représentées dans la Figure 5.4. Comme on le voit, les diagrammes DOS des composés étudiés sont similaires, ce qui implique une similitude dans la liaison chimique. La seule différence est liée à la position énergétique des états p de l'atome alcalin. La structure PDOS correspondant aux états p des atomes alcalins est centrée à 12,42 eV dans KInS_2 , à 9,62 eV dans RbInS_2 et à 7,62 eV dans CsInS_2 . L'ensemble des bandes de valence à basse énergie, allant approximativement de 14 eV à 13 eV, est principalement composé de In-d avec une faible contribution des états S-s.



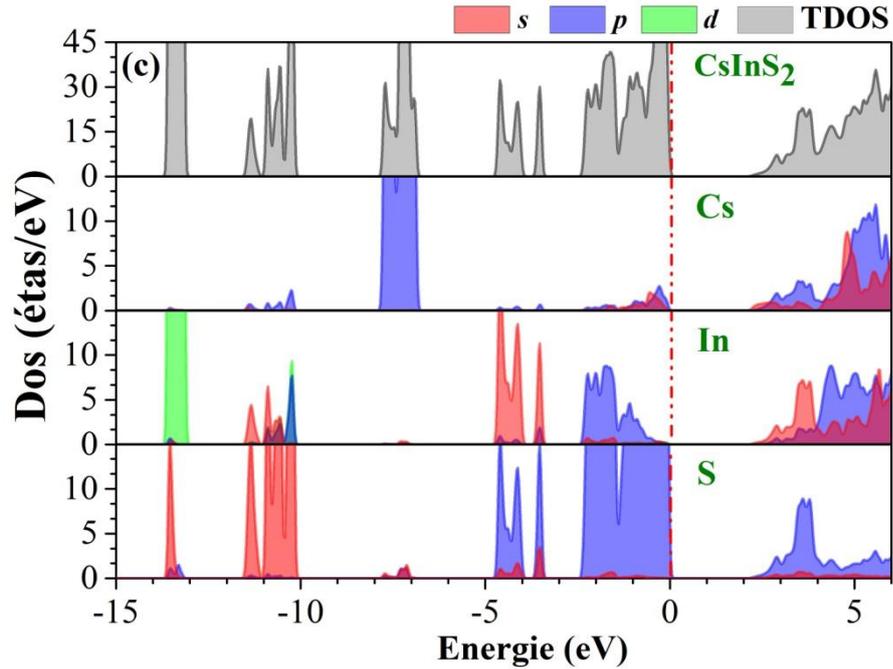


Figure 5.4. Densités des états totales et partielles calculées (TDOS et PDOS) pour KInS_2 , CsInS_2 et RbInS_2 .

Les bandes de valence situées entre 12 eV et 10 eV sont essentiellement dérivées des états S-s avec une faible contribution des états In-s, In-d et A-p (A = K, Rb, Cs). L'ensemble des bandes d'énergie de la bande de valence situées dans la gamme d'énergie de 4,82 eV à 3,24 eV est essentiellement dérivé du mélange des orbitales In-s et S-p avec une faible contribution des orbitales In-p. Le groupe des bandes de valence proche du niveau de Fermi est largement dominé par un mélange des orbitales In-p et S-p avec une faible contribution des orbitales A-p. La bande de conduction contient un mélange d'états s et p des atomes constituant les composés étudiés. Il est intéressant de noter que la bande d'énergie interdite est située entre les états S-p occupés et les états inoccupés In-s. À partir de ce résultat, on peut s'attendre à ce que les polyèdres InS_4 jouent un rôle important dans les propriétés électroniques des structures étudiées.

5.4.3. Densité de charge électronique et propriétés des liaisons

Pour mieux comprendre la nature des transferts de charge entre les atomes et le caractère de liaison, la carte de distribution de densité de charge dans un plan cristallographique choisi contenant les trois éléments constituant le composé AInS_2 est illustrée dans la Figure 5.5.

Les cartes de répartition de la densité de charge de KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 ont les mêmes caractéristiques, de sorte que seule une carte de répartition de la densité de charge est présentée par souci de brièveté. De la figure 5.5, la déformation évidente de la distribution de densité de charge autour des atomes In et S avec l'existence d'une densité de charge commune prononcée le long de la liaison In-S (voir la zone verte dans la figure 5.5) indique l'existence d'une liaison directionnelle covalente entre les atomes In et S.

L'hybridation entre les états In-s et S-p, qui est clairement visible dans les spectres PDOS représentés dans la figure 5.5, est responsable du caractère covalent de la liaison In-S. La distribution de charge quasi-sphérique autour de l'atome K et l'absence de charge le long de la liaison K-S (zone bleue sur la Figure 5.5) indiquent le caractère ionique de la liaison entre les atomes K et S. Pour mieux comprendre le comportement de la liaison dans les composés AInS_2 ($A = \text{K, Rb, Cs}$), les transferts de charge et les populations des liaisons sont calculés à l'aide de l'analyse de population de Mulliken [32]. Les valeurs des charge atomique effective pour chaque atome des composés étudiés, les transferts de charge entre atomes et la populations des liaisons calculés via l'analyse de population de Mulliken et les longueurs de liaison calculées sont listés dans le tableau 5.3 avec les données expérimentales [4, 18].

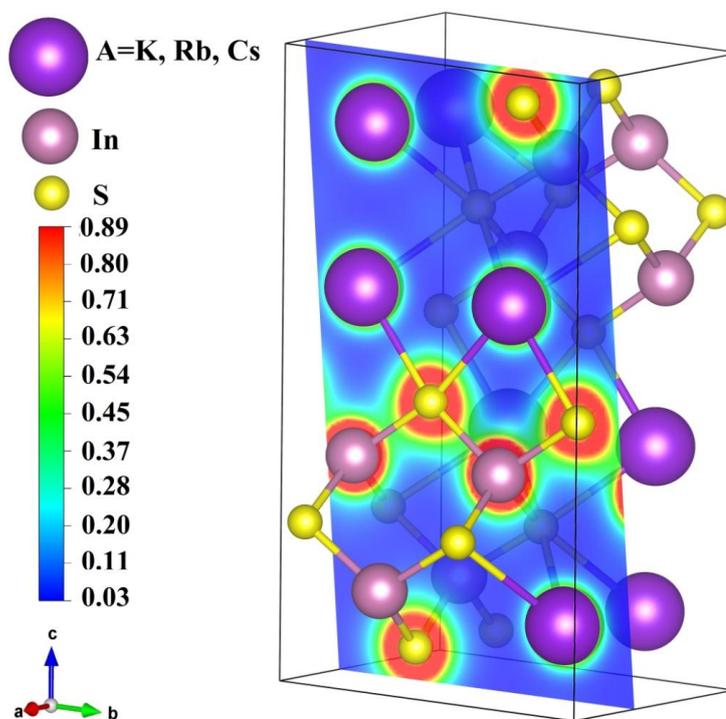


Figure 5.5. Tracés du contour des distributions de densité de charge pour les structures AInS_2 ($A = \text{K, Rb, Cs}$) (la valeur de densité de charge est donnée en $e/(\text{Å}^3)$).

Les charges atomiques négatives et positives du tableau 5.3 représentent respectivement le gain et la perte d'électrons. Les résultats obtenus indiquent que le transfert de charges se fait des atomes A (A = K, Rb, Cs) et In vers les atomes S. Ce transfert de charges mène aux états de valence suivants : $K^{0.47}In^{1.15}(S^{0.76})_2$, $Rb^{0.43}In^{1.18}(S^{0.76})_2$ et $Cs^{0.35}In^{1.28}(S^{0.78})_2$ pour $KInS_2$, $RbInS_2$ et $CsInS_2$, respectivement. La population de liaisons caractérise le degré de covalence de la liaison entre deux atomes, où une valeur élevée de la population de liaison indique une liaison plus covalente et une valeur faible implique une liaison ionique [33, 34]. Les valeurs de la population des liaisons données dans le tableau 5.3 démontrent que la liaison In-S devrait être surtout covalente, tandis que la liaison A-S devrait être surtout ionique.

Tableau 5.3. Charges atomiques (en unités de la charge électronique e), distance interatomique importante (en Å) et populations des liaisons pour les systèmes $AInS_2$ (A = K, Rb, Cs).

Composé	Atomes	Charge	distances interatomiques		Population de liaison	Energie de gap (eV)			
			Present	Exp. [4, 18]		Present	Exp[4]	present	
KInS₂	S	-0,76							
			In – S	2,4916 -2,5056	2,4405 – 2,4699	0,58 - 0,65		GGAPBE	HSE06
	In	1,15							
	K	0,47	K – S	3,2043 -3,4224	3,1741 – 3,3886	0,01- 0,03		2.08	3.40
RbInS₂	S	-0,76							
			In – S	2,5026 – 2,5115	2,4371 – 2,4675	0,59 – 0,65			
	In	1,18							
	Rb	0,43	Rb – S	3,3767 -3,5538	3,3153 – 3,4993	0,01 – 0,05	3.30	2.10	3.48
CsInS₂	S	-0,78							
			In – S	2,4989 –2,5264	2,4572 – 2,4949	0,61 – 0,67			
	In	1,28							
	Cs	0,35	Cs – S	3,5553 –3,7353	3,5017 – 3,6926	-0,02 -0,06	3.40	2.16	3.56

5.5. Propriétés mécaniques des composés $AInS_2$

Les constantes élastiques C_{ij} caractérisent la réponse d'un solide aux forces externes. Les constantes élastiques jouent donc un rôle important dans la détermination de la résistance des matériaux et peuvent fournir des informations précieuses sur la nature de la liaison entre les plans atomiques adjacents, le caractère anisotrope de la liaison et la stabilité structurelle [35].

Les composés étudiés cristallisent dans une structure monoclinique qui comporte treize composantes indépendantes du tenseur C_{ij} , à savoir C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} , C_{15} , C_{23} , C_{25} , C_{35} et C_{46} . Les constantes élastiques C_{ij} calculées pour les composés $A\text{InS}_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) sont résumées dans le tableau 5.4. Aucun autre rapport expérimental ou théorique sur les C_{ij} pour les composés examinés n'est disponible dans la littérature pour être comparé à nos résultats.

Tableau 5.4. Constantes élastiques calculées (C_{ij} , en GPa) pour les cristaux monocliniques $A\text{InS}_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$).

Composés	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	
KInS₂	39,66	37,83	46,22	15,73	14,00	20,96	
RbInS₂	40,01	36,041	47,261	15,17	16,83	20,84	
CsInS₂	38,01	42,74	48,19	13,11	14,53	13,31	
Composés	C_{12}	C_{13}	C_{15}	C_{23}	C_{25}	C_{35}	C_{46}
KInS₂	21,14	15,00	0,97	14,45	1,67	0,56	1,40
RbInS₂	20,65	18,21	2,40	17,07	0,33	0,40	0,23
CsInS₂	22,39	17,48	2,31	20,58	0,61	0,80	0,12

À partir du tableau 5.4, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- ✓ Il n'y a pas de variation notable des valeurs C_{ij} lorsque l'atome A est remplacé dans l'ordre K, Rb et Cs de la série $A\text{InS}_2$. Ces résultats sont dus à la ressemblance des caractéristiques des liaisons pour les trois composés considérés.
- ✓ Les critères de stabilité mécanique traditionnels des cristaux monocliniques sont donnés dans les réf. [33, 36]. Les valeurs des C_{ij} calculées pour KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 (tableau 5.4) vérifient ces critères de stabilité. Par conséquent, les composés étudiés sont mécaniquement stables.
- ✓ Les constantes élastiques C_{11} , C_{22} et C_{33} représentent respectivement la résistance à la compression longitudinale selon les axes cristallographiques [100], [010] et [001] et les constantes élastiques C_{44} , C_{55} et C_{66} mesurent la résistance aux distorsions de

cisaillement. Par conséquent, le fait que C_{11} , C_{22} et C_{33} soient plus grands que C_{44} , C_{55} et C_{66} d'environ 60% indique que la résistance des matériaux étudiés aux déformations par compression est supérieure à leur résistance aux déformations par cisaillement. Ce résultat n'est pas surprenant et confirme l'une des caractéristiques des propriétés élastiques des matériaux en couches, à savoir que la caractéristique en couches facilite les déformations par cisaillement [15].

✓ La plupart des matériaux préparés sont polycristallins. Pour les matériaux polycristallins, il n'est pas possible de mesurer les constantes élastiques C_{ij} . A la place, nous pouvons mesurer les modules d'élasticité polycristallines tel que le module de compressibilité B et le module de cisaillement. Le module de compressibilité B mesure la résistance d'un matériau au changement de volume et fournit une estimation de sa réponse à une pression hydrostatique. Le module de cisaillement G décrit la résistance d'un matériau au changement de forme. Théoriquement, le module de compressibilité polycristallin B et le module de cisaillement G peuvent être estimés à partir des C_{ij} via les approximations de Voigt-Reuss-Hill (VRH) [37]. De plus, le module de Young E , qui mesure la résistance d'un solide contre une contrainte axiale, et le coefficient de Poisson (ν), qui mesure le changement de volume lors d'une déformation uniaxiale, peuvent être calculés à partir de module de compressibilité B et module de cisaillement [38].

Les valeurs calculées des modules élastiques mentionnés dans le paragraphe précédent sont énumérées dans le tableau 5.5.

La différence entre B_V , B_R et B_H ainsi qu'entre G_V , G_R et G_H , où les indices V , R et H correspondent aux approximations de Voigt, Reuss et Hill, est relativement faible. Le module de compressibilité B du sulfure d'indium AlInS_2 augmente légèrement lorsque A est remplacé en suivant l'ordre $\text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$. La valeur relativement plus faible du module de compressibilité B suggère que ces composés se caractérisent par une compressibilité élevée. Le module de cisaillement G est inférieur au module de compressibilité B , ce qui suggère que les composés étudiés résistent mieux à la compression volumique qu'à la déformation par cisaillement.

Tableau 5.5. Module de compressibilité (B, en GPa), module de cisaillement (G, en GPa), module de Young (E, en GPa), coefficient de Poisson (ν) et rapport B / G pour les composés KInS₂, RbInS₂ et CsInS₂. Les indices V, R et H correspondent aux approximations de Voigt

Composés	B			G			ν	B/G	A ^U	
	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H				
KInS₂	24,99	24,97	24,98	15,01	13,73	14,37	36,17	0,258	1,74	0,46
RbInS₂	26,13	25,90	26,01	15,06	13,75	14,40	36,48	0,27	1,81	0,48
CsInS₂	27,76	27,48	27,62	12,75	12,25	12,50	32,59	0,30	2,21	0,21

Nos calculs révèlent que le module de compressibilité B, le module de Young E et le module de cisaillement G du sulfure d'indium AInS₂ (A = K, Rb, Cs) sont inférieurs à ceux de KAlSe₂ [15]. Ce résultat s'explique par le compactage moins dense de la structure en couche des composés AInS₂.

Le rapport B / G est proposé comme un critère pour distinguer entre les caractères ductiles et fragiles d'un solide. Selon le critère empirique de Pugh [39], un matériau est fragile (ductile) si le rapport B / G est inférieur (supérieur) à 1,75. Nos calculs révèlent que RbInS₂ et CsInS₂ sont ductiles. Le composé KInS₂ se trouve dans le cas limite entre les deux caractères fragile et ductile.

Le coefficient de Poisson mesure le changement de volume pendant la déformation uniaxiale et sa valeur indique le degré de direction des liaisons covalentes. Le coefficient de Poisson ν est égal à 0,1 pour les matériaux covalents et à 0,25 pour les matériaux ioniques [33]. Comme on peut le voir dans le tableau 5.5, les valeurs de coefficient de Poisson calculées pour les composés considérés sont légèrement supérieures à 0,25, ce qui suggère que la contribution ionique à la liaison interatomique pour ces composés est dominante.

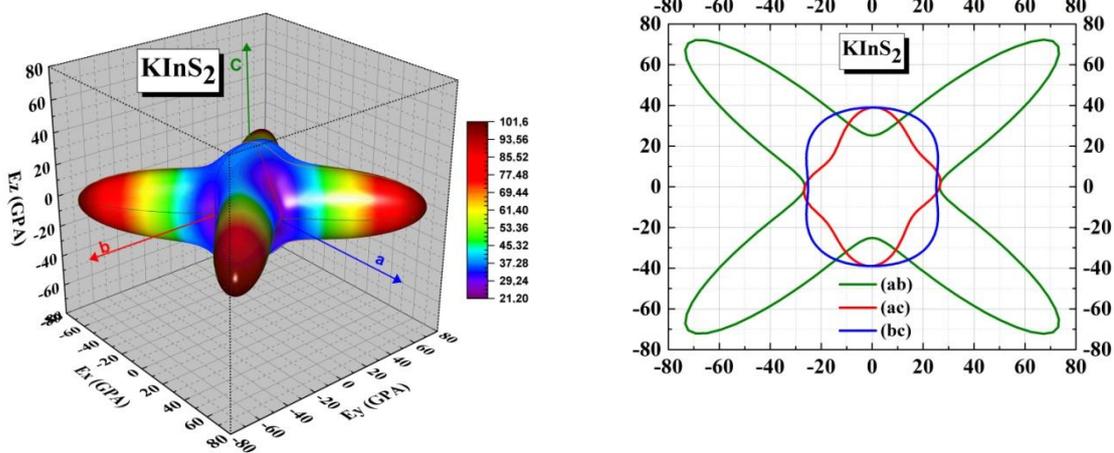
L'anisotropie élastique d'un cristal est un paramètre important, qui reflète la différence qui peut exister dans les arrangements atomiques dans différentes directions. Généralement, les propriétés élastiques de tous les cristaux connus sont anisotropes [40]. Des approches différentes ont été récemment développées pour décrire l'anisotropie élastique des

matériaux [41]. Pour explorer l'anisotropie élastique des composés étudiés, deux index différents sont utilisés dans le présent travail.

- ✚ Le degré d'anisotropie élastique peut être estimé à l'aide de l'indice universel d'anisotropie A^U [41].

Pour un monocristal isotrope, A^U est égal à zéro. La déviation de A^U de zéro définit l'étendue de l'anisotropie élastique. Le facteur d'anisotropie A^U calculé (tableau 5.5) démontre la présence d'une anisotropie élastique notable dans les composés examinés. Ces résultats indiquent également que l'anisotropie élastique est plus prononcée dans $KInS_2$ et $RbInS_2$ que dans $CsInS_2$.

- ✚ Une autre manière utilisée pour visualiser l'étendue de l'anisotropie élastique d'un cristal consiste à la représentation tridimensionnelle (3D) de la variation du module de Young par une surface fermée dans les directions cristallographique. Dans le cas d'un milieu élastiquement parfait, la représentation 3D du module de Young présente une forme sphérique et le degré de déviation par rapport à la forme sphérique caractérise l'étendue de l'anisotropie élastique. La représentation 3D de la dépendance directionnelle du module de Young et de ses sections transversales dans les plans (ab), (bc) et (ac) est représentée dans la Figure 5.6. Les trois surfaces 3D et leurs sections montrent que les composés étudiés présentent une anisotropie élastique très élevée.



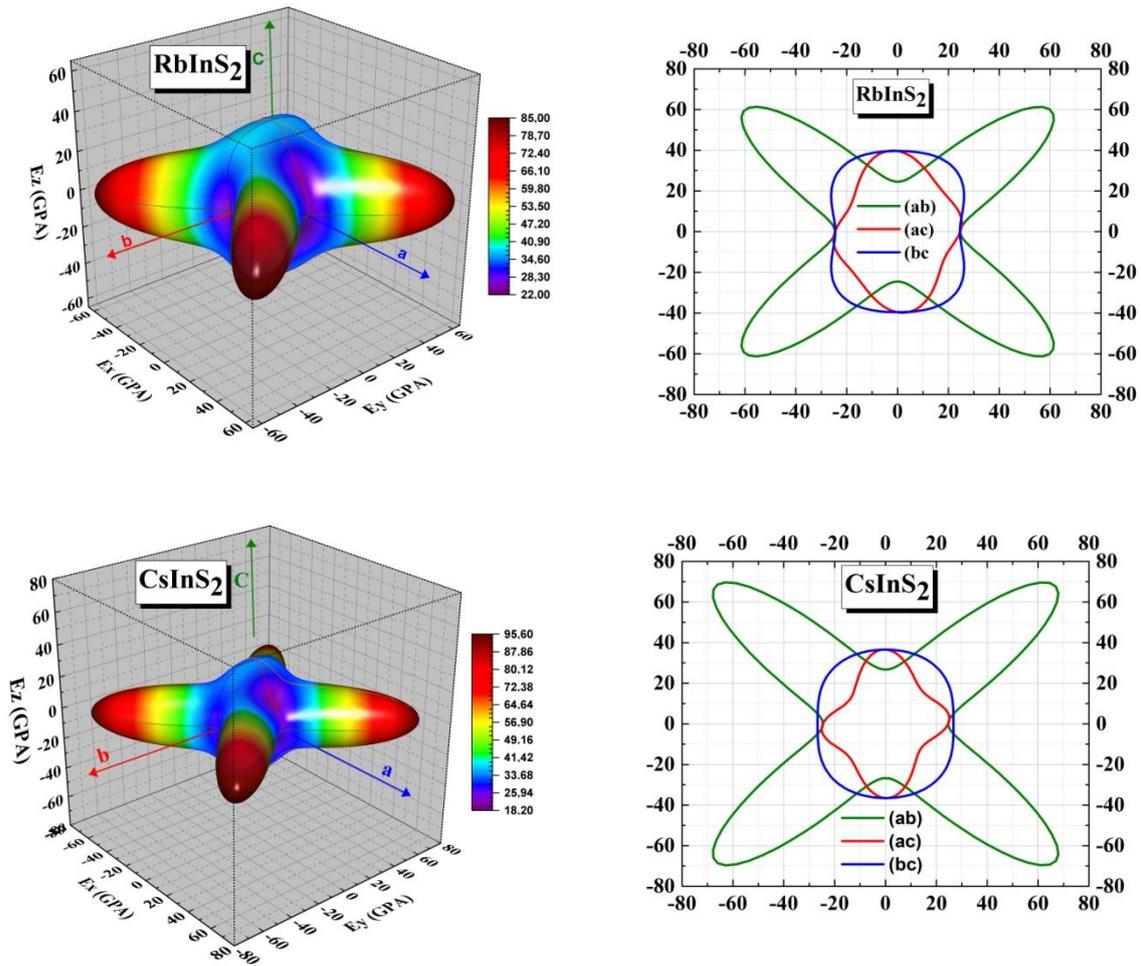


Figure 5.6. Représentation 3D de la dépendance directionnelle du module de Young (de gauche) et de leur section dans certains plans (de droite) pour les composés KInS₂, CsInS₂ et RbInS₂.

5.6. Propriétés optiques des composés AInS₂ :

Les règles de sélection régissant les transitions optiques dans les semi-conducteurs en couches permettent souvent de mesurer l'absorption bien au-delà du bord d'absorption fondamental. Pour cette raison, certains des spectres de magnéto-absorption les plus spectaculaires ont été obtenus dans des matériaux en question [42]. Les phénomènes optiques décrits dans le présent travail peuvent être quantifiés par certaines fonctions optiques qui déterminent les propriétés du milieu au niveau macroscopique. Les fonctions optiques, utilisées pour décrire les propriétés optiques de la matière, sont liées à la permittivité complexe $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. La connaissance de la dépendance en fréquence des parties imaginaires $\varepsilon_2(\omega)$ et réelles $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ permet de calculer toutes les caractéristiques optiques importantes telles que le coefficient

d'absorption $\alpha(\omega)$, le coefficient de réflectivité $R(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le spectre de perte d'énergie électronique $L(\omega)$, en utilisant les relations données dans la réf. [29]. Les fonctions optiques mentionnées ci-dessus ont été calculées pour un rayonnement incident polarisé le long des directions cristallographiques principales, à savoir, $\vec{E}//[100]$, $\vec{E}//[010]$ et $\vec{E}//[001]$, où \vec{E} est le vecteur du champ électrique de l'onde électromagnétique incidente. La figure 5.7 montre les spectres $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ calculés pour les composés KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 pour la gamme d'énergie 0-15 eV. On peut observer des spectres de fonctions diélectriques similaires pour tous les trois composés considérés. Les spectres optiques de la lumière incidente correspondants à $\vec{E}//[100]$ et $\vec{E}//[010]$ coïncident, indiquant que ces deux directions cristallographiques sont optiquement isotropes. Les spectres optiques du rayonnement incident avec $\vec{E}//[001]$ sont clairement différents de ceux du rayonnement incident polarisé dans la direction du plan ab $\vec{E} \perp c$, indiquant la présence d'une anisotropie optique significative dans les trois systèmes étudiés.

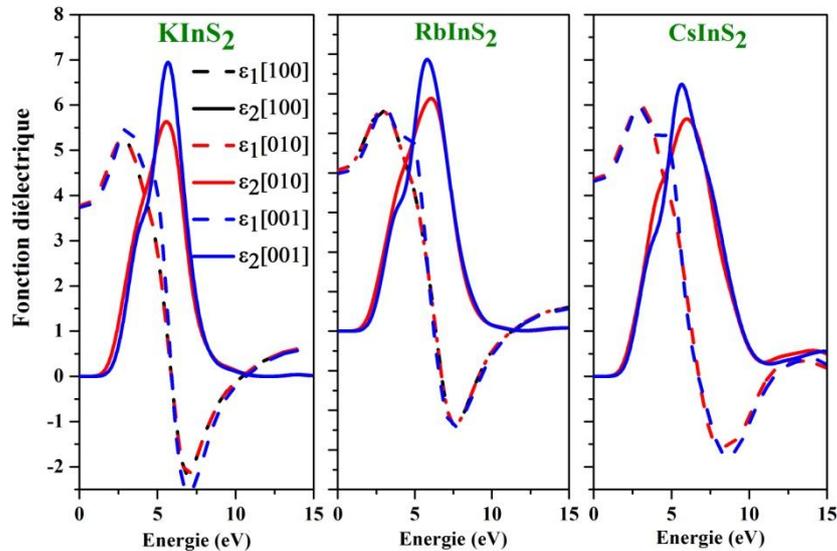


Figure 5.7. Spectres calculés pour les parties réelles ($\varepsilon_1(\omega)$) et imaginaires ($\varepsilon_2(\omega)$) de la fonction diélectrique pour les composés KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 pour les rayonnements incidents polarisés selon les trois principales directions cristallographiques.

De la figure 5.7, le pic le plus élevé dans le spectre $\varepsilon_1(\omega)$ se produit à 3,08 eV dans le composé KInS_2 , à 5,65 eV dans le composé RbInS_2 et à 5,93 eV dans le composé CsInS_2 . Pour la lumière incidente polarisée selon les axes a et b, les constantes statiques

de la fonction $\varepsilon_1(0)$, qui sont égales à $\varepsilon_1(\omega \rightarrow 0)$, se trouvent égale à 3,77 dans KInS_2 , 4,07 dans RbInS_2 et 4,36 dans CsInS_2 . Pour une polarisation du rayonnement incident parallèle à l'axe c , cette valeur est égale à 3,73 dans KInS_2 , 3,98 dans RbInS_2 et 4,31 dans CsInS_2 . Les spectres optiques de $\varepsilon_2(\omega)$ pour tous les composés AInS_2 considérés montrent une transparence au rayonnement électromagnétique, correspond à la bande interdite, d'environ 2 eV.

Pour les fonctions optiques qui restent, en raison de l'isotropie des deux directions a ([100]) et b ([010]), on se limite seulement à la présentation des spectres optiques correspondants à $\vec{E} // a$ et $\vec{E} // c$. La figure 5.8 montre la dépendance énergétique de l'indice de réfraction $n(\omega)$. On peut noter que le spectre $n(\omega)$ augmente avec l'augmentation de l'énergie jusqu'à 4,5 eV, puis diminue pour une énergie supérieure à 4,5 eV. On note que l'indice de réfraction statique augmente lorsque la longueur d'onde de la bande interdite devient plus grande [43]. Ceci est une conséquence de la relation Kramers-Kronig entre les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction complexe.

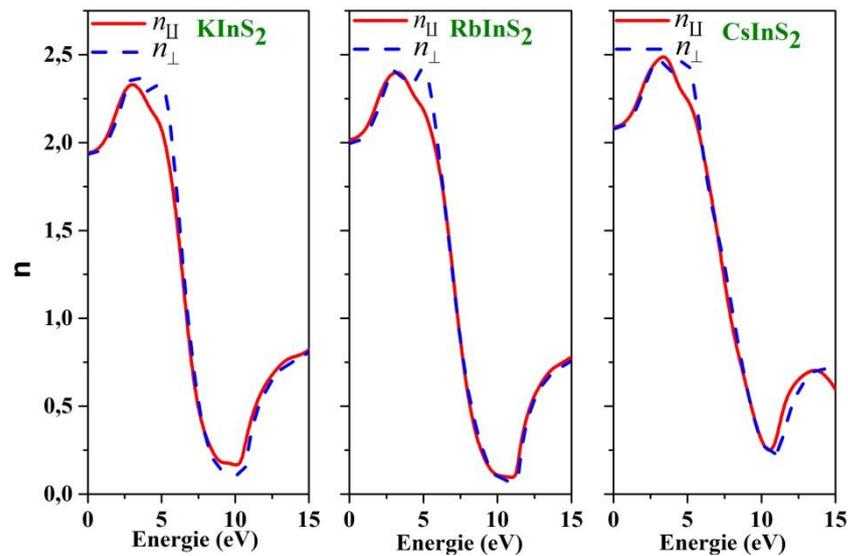


Figure 5.8. Indice de réfraction calculé $n(\omega)$ (a) pour les rayonnements incidents polarisés le long des deux directions cristallographiques principales.

En conséquence, lorsque l'atome de K est remplacé par Rb puis par Cs, l'indice de réfraction $n(\omega)$ augmente (voir tableau 5.6). La valeur calculée de l'indice de réfraction statique $n(\omega \rightarrow 0)$ est un paramètre important pour des applications optoélectronique [15]. Les valeurs de l'indice de réfraction ordinaire statique $n^{\parallel}(0)$ et de l'indice de réfraction extraordinaire $n^{\perp}(0)$ sont données dans le tableau 5.6.

Tableau 5.6. Indice de réfraction calculé n_{\parallel} et n_{\perp} pour les composés KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 , ainsi que les données calculées et expérimentales pour certains composés isostructuraux.

Composés	KInS_2	RbInS_2	CsInS_2	KAlSe_2	KAlTe_2	TiInS_2	TiGaS_2	TiGaSe_2
n_{\perp}	1,93	1,99	2,07	2,20 ^a	2,49 ^[a]	2,5 ^[b, c]	2,49 ^[b, c]	2,45 ^[b, c]
n_{\parallel}	1,94	2,01	2,08	2,16 ^a	2,42 ^[a]	2,37 ^[b, c]	2,35 ^[b, c]	2,32 ^[b, c]
ω_p^{\perp}	23,94	38,01	3,52	13,97	13,62	-	-	-
ω_p^{\parallel}	13,12	27,03	3,05	14,61	14,63	-	-	-

^aCal. [15], ^{b, c} Exp. [44, 45].

Nous n'avons pas trouvé de données expérimentales sur ces propriétés optiques dans la littérature pour la comparaison avec nos résultats obtenue dans ce travail sur les composés AlInS_2 . Pour la comparaison nous avons présenté nos résultats avec les données expérimentales et calculées disponibles pour certains composés isostructuraux (tableau 5.6). Une grande similitude peut être observée dans les résultats, ce qui offre une crédibilité à nos résultats.

Une des manifestations les plus évidentes de l'anisotropie optique est le phénomène de biréfringence, que l'on peut observer dans les cristaux anisotropes transparents [43]. La biréfringence Δn est souvent quantifiée en tant que la différence maximale entre les indices de réfraction présentés par le matériau, c'est-à-dire la différence entre les indices de réfraction extraordinaires n_{\perp} et ordinaires n_{\parallel} . La figure 5.9 illustre la dispersion de biréfringence pour les composés monocliniques AlInS_2 examinés.

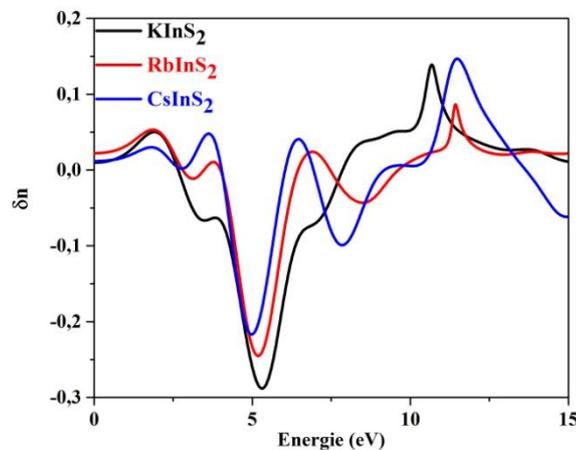


Figure 5.9. Dispersion de biréfringence pour les composés KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 .

Il est à noter que la biréfringence est importante lorsque l'indice de réfraction est déplacé au pic maximum dans la région visible de 1,77 eV à 3,1 eV pour les composés étudiés.

Le spectre d'absorption du sulfure d'indium AInS_2 pour deux polarisations différentes du rayonnement électromagnétique incident (EM) est illustré à la Figure 5.10. On remarque l'absence d'absorption dans la région infrarouge.

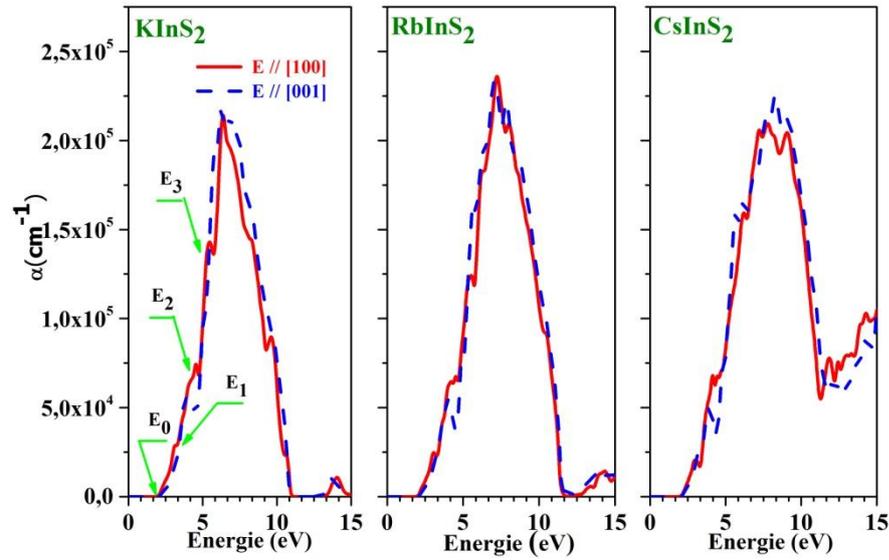


Figure 5.10. Spectres du coefficient d'absorption pour les composés KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 pour les rayonnements incidents polarisés selon les deux directions cristallographiques principales.

Les composés étudiés commencent à réagir avec le rayonnement EM dans la région visible, approximativement à $h\omega \approx 2 \text{ eV}$ ($\lambda = 620 \text{ nm}$). Le spectre d'absorption devient important dans la gamme d'énergie entre 2 et 10 eV. Le spectre d'absorption $\alpha(\omega)$ présente quatre caractéristiques qu'on a appelé E_0 , E_1 , E_2 et E_3 , positionnées à environ 2,07, 3,09, 4,55 et 5,44 eV dans le cas du composé KInS_2 . Généralement, ces pics sont liés aux aspects de la structure de bande et à la densité d'état. Selon la structure de bande, les transitions électroniques qui contribuent à ces pics se produisent entre les orbitales K-sp, In-sp, S-sp des bandes de valence et celles de K-sp, d'In-sp et de S-sp appartenant à la bande de conduction.

Les fonctions de perte d'énergie calculées L pour différentes polarisations sont présentées dans la figure 5.11. La fonction L décrit la perte d'énergie des électrons rapides traversant le matériau et les pics de la fonction L sont associés à la résonance de ce plasma. Les

valeurs de ces pics, appelés fréquence de plasma [27], des composés étudiés sont listées dans le tableau 5.6.

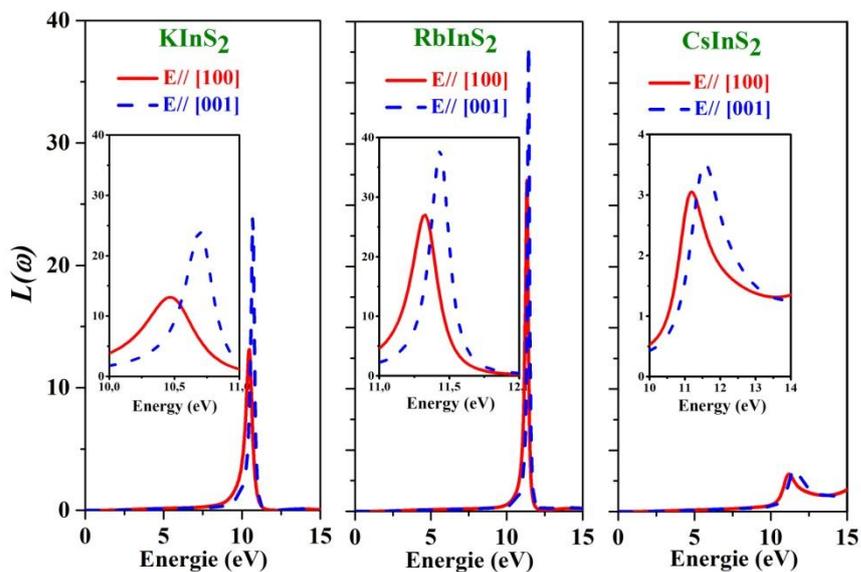


Figure 5.11. Spectres de la fonction de perte pour les composés KInS_2 , RbInS_2 et CsInS_2 pour des rayonnements incidents polarisés selon les deux directions cristallographiques principales.

REFERENCES

- [1] R.-B. Zheng, J.-H. Zeng, M.-S. Mo, and Y.-T. Qian, "Solvothermal synthesis of the ternary semiconductor $A\text{InS}_2$ ($A = \text{Na}, \text{K}$) nanocrystal at low temperature," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 82, pp. 116-119, 2003.
- [2] L. Kienle, V. Duppel, A. Simon, M. Schlosser, and O. Jarchow, "Real structure of KInS_2 polytypes," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177, pp. 6-16, 2004.
- [3] F. Q. Huang, B. Deng, D. E. Ellis, and J. A. Ibers, "Preparation, structures, and band gaps of RbInS_2 and RbInSe_2 ," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, pp. 2128-2132, 2005.
- [4] H.-Y. Zeng, F.-K. Zheng, R.-P. Chen, Z.-C. Dong, G.-C. Guo, and J.-S. Huang, "Reactive flux syntheses, crystal structures and band gaps of $A\text{InS}_2$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$)," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 432, pp. 69-73, 2007.
- [5] M. D. Ward, E. A. Pozzi, R. P. Van Duyne, and J. A. Ibers, "Syntheses, structures, and optical properties of the indium/germanium selenides $\text{Cs}_4\text{In}_8\text{GeSe}_{16}$, CsInSe_2 , and CsInGeSe_4 ," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 212, pp. 191-196, 2014.
- [6] K. Feng, D. Mei, L. Bai, Z. Lin, J. Yao, and Y. Wu, "Synthesis, structure, physical properties, and electronic structure of KGaSe_2 ," *Solid State Sciences*, vol. 14, pp. 1152-1156, 2012.
- [7] J. Weis, H. Schäfer, and G. Schön, "New ternary element (I)/element (III)-tellurides and selenides," *Z. Naturforsch., B*, vol. 31, pp. 1336-1340, 1976.
- [8] D. Friedrich, M. Schlosser, and A. Pfitzner, "Polymorphism of CsGaSe_2 ," *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, vol. 640, p. 2356, 2014.
- [9] D. Friedrich, M. Schlosser, and A. Pfitzner, "Synthesis, crystal structure, and physical properties of two polymorphs of CsGaSe_2 , and high temperature X-ray diffraction study of the phase transition kinetics," *Crystal Growth & Design*, 2016.
- [10] L. Isaenko, A. Yelissejev, S. Lobanov, A. Titov, V. Petrov, J. J. Zondy, P. Krinitsin, A. Merkulov, V. Vedenyapin, and J. Smirnova, "Growth and properties

- of LiGaX₂ (X= S, Se, Te) single crystals for nonlinear optical applications in the mid-IR," *Crystal Research and Technology*, vol. 38, pp. 379-387, 2003.
- [11] L. Isaenko, I. Vasilyeva, A. Merkulov, A. Yelisseyev, and S. Lobanov, "Growth of new nonlinear crystals LiMX₂ (M= Al, In, Ga; X= S, Se, Te) for the mid-IR optics," *Journal of Crystal Growth*, vol. 275, pp. 217-223, 2005.
- [12] L. Isaenko and I. Vasilyeva, "Nonlinear LiB^{III}CY^I₂ crystals for mid-IR and far-IR: Novel aspects in crystal growth," *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, pp. 1954-1960, 2008.
- [13] A. Kosobutsky and Y. M. BasalaeV, "First principles study of electronic structure and optical properties of LiMTe₂ (M= Al, Ga, In) crystals," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 71, pp. 854-861, 2010.
- [14] L. Isaenko, A. Yelisseyev, S. Lobanov, P. Krinitsin, V. Petrov, and J.-J. Zondy, "Ternary chalcogenides LiBC₂ (B= In, Ga; C= S, Se, Te) for mid-IR nonlinear optics," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 352, pp. 2439-2443, 2006.
- [15] A. Benmakhlof, A. Bentabet, A. Bouhemadou, S. Maabed, R. Khenata, and S. Bin-Omran, "Structural, elastic, electronic and optical properties of KAlQ₂ (Q= Se, Te): A DFT study," *Solid State Sciences*, vol. 48, pp. 72-81, 2015.
- [16] J. Kim and T. Hughbanks, "Synthesis and Structures of Ternary Chalcogenides of Aluminum and Gallium with Stacking Faults: KMQ₂ (M= Al, Ga; Q= Se, Te)," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 149, pp. 242-251, 2000.
- [17] D. O. K. C. K. Lowe-Ma, and T. A. Vanderah "On the crystal structure of KInS₂-I " *journal of solid state chemistry* vol. 92, pp. 520-530, 1991.
- [18] B. Eisenmann and A. Hofmann, "Crystal structure of potassium phyllo-dithioindate (III), KInS₂," *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, vol. 195, pp. 318-320, 1991.
- [19] Y. Fu, X. Duan, M. Xing, N. Zhang, X. Luo, H. Wang, and Y. Ma, "Low-temperature synthesis of NaInS₂ 2 nanoplate layered structure by one-step solvothermal decomposition of In (S₂CNET₂)₃ complex," *Materials Letters*, vol. 124, pp. 141-143, 2014.
- [20] M. Segall, P. J. Lindan, M. a. Probert, C. Pickard, P. Hasnip, S. Clark, and M. Payne, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 2717, 2002.

- [21] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. Probert, K. Refson, and M. C. Payne, "First principles methods using CASTEP," *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, vol. 220, pp. 567-570, 2005.
- [22] J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Perdew, burke, and ernzerhof reply," *Physical Review Letters*, vol. 80, p. 891, 1998.
- [23] D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism," *Physical Review B*, vol. 41, pp. 7892-7895, 1990.
- [24] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 13, pp. 5188-5192, 1976.
- [25] T. H. Fischer and J. Almlof, "General methods for geometry and wave function optimization," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 96, pp. 9768-9774, 1992.
- [26] V. Milman and M. Warren, "Elasticity of hexagonal BeO," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 13, p. 241, 2001.
- [27] A. Bouhemadou, O. Boudrifa, N. Guechi, R. Khenata, Y. Al-Douri, Ş. Uğur, B. Ghebouli, and S. Bin-Omran, "Structural, elastic, electronic, chemical bonding and optical properties of Cu-based oxides ACuO (A= Li, Na, K and Rb): An ab initio study," *Computational Materials Science*, vol. 81, pp. 561-574, 2014.
- [28] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*: Wiley, 2005.
- [29] A. Asthagiri and M. Janik, *Computational catalysis* vol. 14: Royal Society of Chemistry, 2013.
- [30] D. Christofilos, J. Arvanitidis, E. Kampasakali, K. Papagelis, S. Ves, and G. Kourouklis, "High pressure Raman study of BaMoO₄," *physica status solidi (b)*, vol. 241, pp. 3155-3160, 2004.
- [31] J. Vandenberg-Voorhoeve, "Structural and magnetic properties of layered chalcogenides of the transition elements," in *Optical and Electrical Properties*, ed: Springer, 1976, pp. 423-457.
- [32] Y. Bouhadda, Y. Boudouma, N.-e. Fennineche, and A. Bentabet, "Ab initio calculations study of the electronic, optical and thermodynamic properties of NaMgH₃, for hydrogen storage," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 71, pp. 1264-1268, 2010.
- [33] Z.-j. Wu, E.-j. Zhao, H.-p. Xiang, X.-f. Hao, X.-j. Liu, and J. Meng, "Crystal structures and elastic properties of superhard IrN₂ and IrN₃ from first principles," *Physical Review B*, vol. 76, p. 054115, 2007.

- [34] H. Aust, H. Völlenkle, and A. Wittmann, "Die kristallstruktur der hoch-und der tieftemperaturform von CaGe_2O_5 ," *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 144, pp. 82-90, 1976.
- [35] P. Ravindran, L. Fast, P. A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills, and O. Eriksson, "Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to TiSi_2 ," *Journal of Applied Physics*, vol. 84, pp. 4891-4904, 1998.
- [36] M. Born, "On the stability of crystal lattices. I," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1940, pp. 160-172.
- [37] R. Hill, "The elastic behaviour of a crystalline aggregate," *Proceedings of the Physical Society. Section A*, vol. 65, p. 349, 1952.
- [38] H. Zhao, F. Zhang, X. Guo, Q. Zhang, and T. Liu, "Ab initio study of electronic structures of BaMoO_4 crystals containing an interstitial oxygen atom," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 71, pp. 1639-1643, 2010.
- [39] S. Pugh, "XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 45, pp. 823-843, 1954.
- [40] D. Chung and W. Buessem, "The elastic anisotropy of crystals," *Journal of Applied Physics*, vol. 38, pp. 2010-2012, 1967.
- [41] S. I. Ranganathan and M. Ostoja-Starzewski, "Universal elastic anisotropy index," *Physical Review Letters*, vol. 101, p. 055504, 2008.
- [42] H. Oswald, R. Asper, and R. Lieth, "Preparation and crystal growth of materials with layered structures," *Reidel, Dordrecht*, p. 122, 1977.
- [43] T. Malcherek and A. Bosenick, "Structure and phase transition of CaGe_2O_5 revisited," *Physics and chemistry of minerals*, vol. 31, pp. 224-231, 2004.
- [44] N. Gasanly, B. Akinoğlu, Ş. Ellialtıoğlu, R. Laiho, and A. Bakhyshev, "Elastic coefficients in $\text{TlGa}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ and $\text{TlIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$ layer mixed crystal by Brillouin scattering," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 192, pp. 371-377, 1993.
- [45] K. Allakhverdiev, R. Guliev, L. Kulevskii, A. Savelev, E. Y. Salaev, and V. Smirnov, "A method of measurement of the refractive indices of crystals with layered structure," *physica status solidi (a)*, vol. 60, pp. 309-312, 1980.

CONCLUSION GENERALE

En utilisant l'approche DFT, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des semi-conducteurs appartenant à la famille $A^I B^{III} Q^{VI}_2$ (A^I sont des métaux alcalins ; $B^{III} = Al, In$ et $Q^{VI} = S, Se, Te$). Nous avons adopté dans cette étude la technique des pseudo-potentielle couplée avec la méthode des ondes planes comme implémentés dans le code CASTEP. Pour calculer le terme d'échange et de corrélation, nous avons utilisé deux approches. La première est basé sur l'approximation du gradient généralisé GGA paramétrées par Perdew Burk- Ernzerhof (PBE) et le deuxième utilise la fonctionnelle hybride HSE06 connu pour son amélioration du gap par rapport à l'approximation GGA-PBE.

Les paramètres structuraux calculés à l'équilibre concordent bien avec les données expérimentales disponibles. L'analyse de la structure de bande et les diagrammes de densité d'états suggère que les composés $AInS_2$ sont des semi-conducteurs à bande interdite directe dans les deux phases monoclinique ou tétragonal par contre les composés $KBTe_2$ a bande interdite indirect. Les résultats montrent que la valeur de cette bande interdite augmente lorsque l'atome A est remplacé dans la séquence $K \rightarrow Rb \rightarrow Cs$ pour les composés $AInS_2$ ou la séquence $Al \rightarrow In$ pour les composés $KBTe_2$. La liaison chimique entre les atomes d'indium et de sulfure (Tellurure), de l'aluminium et de Tellurure est principalement covalente et celle entre les atomes A et S(Te) est principalement ionique. L'écart énergétique (la bande interdite) est situé entre les états S(Te)-p occupés et les états In(Al)-s inoccupés, ce qui prédit que les polyèdres $InS_4, InTe_4$ et $AlTe_4$ peuvent jouer un rôle significatif dans les propriétés électroniques des structures étudiées. Les constantes élastiques calculés suggèrent que tous les composés étudiés sont mécaniquement stables. La valeur calculée du rapport B / G indique que $RbInS_2$ et $CsInS_2$ cristallisent dans la phase monoclinique sont ductiles, tandis que $KInS_2$ présente un cas limite entre les cristaux fragiles et ductiles. Les composés $AInS_2$ cristallisent dans la phase tétragonale sont fragiles. La valeur de la constante d'anisotropie élastique calculée A^U et la

surface fermée 3D du module de Young démontrent que les systèmes AlInS_2 sont caractérisés par une forte anisotropie élastique. Les fonctions optiques dépendantes de la fréquence ont été prédites et discutées. Les résultats montrent une anisotropie optique prononcée des structures étudiées. Il résulte de la comparaison de l'indice de réfraction $n(\omega)$ à différentes polarisations de champ électrique que les composés AlInS_2 possèdent une biréfringence significative. En raison de l'absence de résultats expérimentaux sur les propriétés optiques des matériaux étudiés, nous avons comparé nos résultats de calcul avec d'autres résultats expérimentaux de cristaux isostructuraux. Un bon accord entre nos calculs et les résultats expérimentaux a été observé.

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

- DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)
- LDA : Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)
- LSDA : Approximation de la densité de spin locale (Local Spin Density Approximation)
- GGA : Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)
- APW : Onde plane augmentée (Augmented Plane Wave)
- PP : Pseudopotentiel (Pseudo-potential)
- PW : Onde plane (Plane Wave)
- ZB : Zone de Brillouin (Brillouin zone)
- H : Hamiltonien du système
- HKS : Hamiltonien effectif de Kohn-Sham
- V_{ext} : Potentiel externe
- U : Potentiel d'Hubbard
- ψ : Fonction d'onde du système
- ψ_N : Fonction d'onde des noyaux
- ψ_e : Fonction d'onde électronique
- ψ_i : Fonction d'onde d'un électron i
- E : Energie total du système
- ϵ_i : Energie d'un électron i
- E_{XC} : Energie d'échange-corrélation (Exchange-Correlation energy)
- E_{F} : Energie de Fermi (Fermi energy)
- E_{g} : Bande interdite (Energy band gap)
- DOS : Densité d'états (Density of states)
- TDOS : Densité d'états total (Total density of states)
- PDOS : Densité d'états partielle (Partial density of states)
- SG : Groupe d'espace (Space group)
- B : Module de compressibilité (Bulk modulus)

- G : Module de cisaillement (Shear modulus)
- E : Module de Young (Young Modulus)
- ν : Coefficient de Poisson (Poisson coefficient)
- C_{ijkl} : Tenseur des constantes élastiques
- S_{ijkl} : Tenseur des constantes de déformabilités
- θ_D : Température de Debye