

**UNIVERSITÉ DE BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

Département d'Electronique

**THÈSE DE DOCTORAT (LMD)**

en Electronique

**Étude des propriétés physiques des nouveaux matériaux de  
chalcogénures ternaires  $ABQ_2$  (A=K, Na ; B=Al, Ga, In ;  
Q=S, Se, Te, O)**

Par

**Abdelhamid KHELEFHOUM**

Devant le jury composé de :

S. NACER	Professeur	U. de Blida 1	Président
M. KARS	MCA	U. de Blida 1	Examineur
B. REKIK	Professeur	U. de Blida 1	Examineur
M. AMARI	MCA	U. de Médéa	Examinatrice
M. SIDOUMOU	Professeur	U. de Blida 1	Encadreur
M. BOUCHENAF	MCA	U. de Laghouat	Co-Encadreur

U.BLIDA 1 : 08/06/2023

# REMERCIEMENTS

Avant tout, je tiens à remercier le bon Dieu, tout puissant, qui m'a accordé la santé, la force, la détermination et la persévérance, pour dépasser toutes les difficultés et réaliser ce travail. Ce travail a été réalisé au sein des laboratoires de LATSI et LPTHIRM à l'université de Blida 1.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur SIDOUMOU Mohamed, de l'université de Blida 1. Je le remercie tout d'abord pour son encadrement, le savoir qu'il m'a généreusement transmis, ses précieuses remarques et critiques qui m'ont permis de mener à bien ce travail et à améliorer constamment la structuration de ce manuscrit. Je le remercie pour les longs moments passés à discuter des projets de publications et les corrections et améliorations apportées à ce manuscrit de thèse, pour sa grande patience et sa disponibilité totale durant toute la période d'élaboration de ce travail. J'exprime également ma grande gratitude et mes remerciements au co-promoteur Bouche-nafa Mohamed, maître de conférences à l'Université de Laghouat. Il a toujours su bien me guider lors de mon travail de tous les jours et de tous les temps, en partageant ses précieuses connaissances. Encore une fois, je le remercie du fond du cœur pour sa patience tout au long des années de préparation de la thèse. J'adresse mes vifs remerciements à :

Monsieur NACER Said, Professeur à l'université de Blida 1, qui a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail de recherche et de présider le jury. Monsieur KARS Mohamed, Maître de conférences à l'université de Blida 1, d'avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner cette thèse. Monsieur REKIK Brahim, Professeur à l'université de Blida 1, d'avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner cette thèse. Mmme AMARI Malika, Maître de conférences à l'université Médéa., pour avoir accepté de juger ce travail en qualité d'examinatrice. Je tiens également à exprimer mes remerciements et toute ma reconnaissance à Mmme le Dr S. Bourahla enseignante à l'université de Chelef pour sa présence et sa contribution à l'avancement de ce travail. Je conclurai mes remerciements avec une pensée toute particulière pour ma famille, mes très chers parents, qui m'ont beaucoup aidé pour mener à bien mes études, pour leur soutien, sans lesquels je n'aurais pas pu faire ce doctorat et la présente thèse. Mes frères Housseem et Ayoub , mes chers sœurs pour leur soutien permanent. A toute ma famille, qui porte le nom KHELEFHOUM et Surtout mon oncle Mohamed.

# RÉSUMÉ

**Résumé :** Dans ce travail, nous avons présenté une étude théorique pour connaître les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des chalcogénures ternaires  $ABQ_2$  ( $A = K, Na$ ;  $B = Al, Ga, In$ ;  $Q = S, Se, Te, O$ ). On a utilisé la méthode des ondes planes (PW) et la méthode des pseudo-potentiels (PP) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) à l'aide du programme CASTEP. Afin de déterminer les énergies d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation généralisée du gradient (GGA-PBE). Les paramètres de maille, les positions atomiques et les structures de bande d'énergie ont été calculées pour les composés ternaires à l'état fondamental. Les résultats obtenus montrent que les positions des atomes et les paramètres de maille sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles dans la littérature. Il s'avère également que les composés étudiés sont des semi-conducteurs à gaps directs. Les constantes élastiques calculées révèlent que tous les composés étudiés ont un comportement élastique et sont mécaniquement stables. Les propriétés optiques montrent une forte absorption de la lumière dans la gamme ultraviolette.

**Mots clés :** théorie de la fonction de densité, ondes planes, quasi-potentiels, propriétés structurales, propriétés électroniques, propriétés élastiques, propriétés optiques.

# ABSTRACT

**Abstract** : In this work, we presented a theoretical study to know the structural, electronic, elastic and optical properties of the ternary chalcogeners  $ABQ_2$  ( $A = K, Na; B = Al, Ga, In; Q = S, Se, Te, O$ ). The plane wave method (PW) and the pseudo-potential (PP) method were used within the framework of the density functional theory (DFT) using the CASTEP code. To determine the exchange and correlation energies, we used the generalized gradient approximation (GGA-PBE). Cell parameters, atomic positions and energy band structure were calculated for ternary compounds in the fundamental state. The results obtained show that the positions of the atoms and the mesh parameters are in good agreement with the experimental and theoretical results available in literature. It also appears that the compounds studied are direct gap semiconductors. The calculated elastic constants reveal that all the studied compounds have elastic behaviour and are mechanically stable. The optical properties show strong light absorption in the ultraviolet range.

**Keywords** : density function theory, plane waves, quasi-potentials, structural properties, electronic properties, elastic properties, optical properties.

## الملخص

**الملخص:** في هذا البحث قدمنا دراسة نظرية لمعرفة الخصائص البنيوية, الإلكترونية, المرورية و الضوئية لمركبات الكالوجينيد الثلاثية ( $ABQ_2$  ( $A = K, Na; B = Al, Ga, In ; Q = S, Se, Te, O$ )). استعملنا نظرية الامواج المستوية (PW) اضافة الى طريقة أشباه الكمونات (PW) في اطار نظرية دالية الكثافة الالكترونية (DFT) باستخدام برنامج CASTEP. من اجل تحديد طاقتي التبادل والارتباط استعملنا تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE) تم حساب ثوابت الخلية, مواضع الذرات و بنية شريط الطاقة للمركبات الثلاثية في الحالة الأساسية. تبين النتائج المتحصل عليها أن مواضع الذرات و ثوابت الخلية على توافق جيد مع النتائج التجريبية و النظرية المتوفرة. كما تبين أن المركبات المدروسة عبارة انصاف نواقل ذات فجوات مباشرة. ثوابت المرونة المحسوبة تكشف ان مجموع المركبات المدروسة تملك سلوكا مرنا و مستقرة ميكانيكيا. الخصائص الضوئية تظهر امتصاص قوي للضوء في المجال فوق البنفسجي.

**الكلمات المفتاحية:** نظرية دالية الكثافة, المواج المستوية, اشباه الكمونات, الخصائص البنيوية, الخصائص الالكترونية, الخصائص المرورية, الخصائص الضوئية.

# LISTE DES SYMBOLES ET DES ABBREVIATIONS

- BFGS : Algorithme Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shann
- DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)
- DOS : Densité d'états (Density of states)
- TDOS : Densité d'états totale (Total density of states).
- PDOS : Densité d'états partielle (Partial density of states).
- GGA : Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation).
- GGA-PBE : Generalized Gradient Approximation Perdew-Burk-Ernzerhof
- GGA-PBESol : Generalized Gradient Approximation Perdew-Burk-Ernzerhof pour les solides.
- LDA : Approximation de la densité locale (Local Density Approximation).
- PP : Pseudopotentiel (Pseudo-potential).
- PW : Onde plane (Plane Wave).
- P.W : position de Wyckoff.
- SCF : cycle auto-cohérent (Self Consistent Field).
- US-PP : Pseudopotentiels ultradoux (Ultrasoft pseudopotential).
- ZB : Zone de Brillouin (Brillouin zone).
- $\Psi$  : la fonction d'onde du système
- $E$  : l'énergie totale du système
- $E_f$  : Energie de Fermi
- $E_g$  : Bande interdite
- $H$  : l'hamiltonien du système
- $\Psi$  : Fonction d'onde du système
- $\Psi_e$  : Fonction d'onde électronique
- $\Psi_N$  : Fonction d'onde des noyaux
- $\Psi_i$  : Fonction d'onde d'un électron
- $\rho(r)$  : densité électronique
- $C_{ijkl}$  : tenseur r des constantes élastique d'ordre 4

---

$C_{ijkl}$  : Tenseur des constantes de déformabilités d'ordre 4

$B$  : Module de compressibilité (Bulk modulus)

$G$  : Module de cisaillement (Shear modulus)

$E$  : Module de Young (Young Modulus)

$\nu$  : Coefficient de Poisson (Poisson coefficient)

$A^U$  : Anisotropie universel

$T_D$  : Température de Debye

$H_m$  : macro hardness

$\delta$  : le rapport entre les rayons ioniques de métal alcalin et les chalcogènes

# Table des matières

<i>Remerciament</i> . . . . .	i
<i>Resumé</i> . . . . .	ii
<i>Appendices</i> . . . . .	v
<i>Table des matieres</i> . . . . .	vii
<i>Liste des figures</i> . . . . .	vii
<i>Liste des tableaux</i> . . . . .	vii
<i>Introduction</i> . . . . .	1
<b>CHAPITRE 1 ÉTAT DE L'ART DES ALLIAGES ABQ<sub>2</sub></b>	<b>4</b>
1.1 Introduction . . . . .	4
1.2 Les chalcogénures ABQ <sub>2</sub> . . . . .	4
1.2.1 Les métaux alcalins . . . . .	4
1.2.2 Les métaux pauvres . . . . .	4
1.2.3 Les non-métaux (les calogènes) . . . . .	5
1.3 Synthèse des nouveaux matériaux . . . . .	5
1.4 Structure cristalline des semiconducteurs ABQ <sub>2</sub> . . . . .	7
1.4.1 La structure ZnS . . . . .	7
1.4.2 La structure NaCl . . . . .	7
1.4.3 La structure TlSe . . . . .	8
1.5 Propriétés physiques des semi-conducteurs ABQ <sub>2</sub> . . . . .	11
1.5.1 Propriétés électroniques . . . . .	11
1.5.1.1 Concept des bandes d'énergie . . . . .	13
1.5.1.2 Densité d'états électronique (DOS) . . . . .	14
1.5.1.3 Population de Mulliken et transfert de la charge . . . . .	14
1.5.2 Propriétés mécaniques . . . . .	14
1.5.2.1 Tenseur des contraintes . . . . .	14
1.5.2.2 Tenseur de déformation . . . . .	15

1.5.2.3	La loi de Hooke	16
1.5.2.4	Les modules d'élasticité	17
1.5.2.5	L'anisotropie	19
1.5.2.6	Conditions de stabilité mécanique a pression nulle	19
1.5.3	Propriétés optiques	20
1.5.3.1	La fonction diélectrique	21
1.5.3.2	Le coefficient d'absorption	22
1.5.3.3	L'indice de réfraction	22
1.5.3.4	La réflectivité	23
1.5.3.5	La fonction de perte d'énergies	23
<b>CHAPITRE 2 THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ (DFT)</b>		<b>24</b>
2.1	Introduction	24
2.2	Equation de Schrödinger	25
2.2.1	Approximation de Born-Oppenheimer	26
2.2.2	Approximation de Hartree-Fock	26
2.3	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	28
2.3.1	Théorèmes de Thomas-Fermi	28
2.3.2	Théorèmes de Hohenberg-Kohn	29
2.3.3	Les équations de Kohn-Sham	29
2.3.4	Fonctionnelle d'échange et de corrélation	30
2.3.4.1	Approximation de la densité locale (LDA)	30
2.3.4.2	Approximation du gradient généralisé GGA	31
2.3.4.3	Les fonctionnelles Hybrides	31
2.4	Résolution de l'équation Kohn-Sham	32
2.4.1	Les pseudo-potentiels	33
2.4.1.1	Pseudo potential a norme conserve	34
2.4.1.2	Pseudo potentiel de Vanderbilt (ultra-soft)	35
2.4.2	Les ondes planes et théorème de Bloch	35
2.4.2.1	Théorème de Bloch	35
2.4.2.2	La méthode onde planes	36
2.4.3	Echantillonnage de la 1ère zone de Brillouin	36
2.5	Code CASTEP	37

2.6	Conclusion . . . . .	37
<b>CHAPITRE 3 ÉTUDE DES COMPOSÉS <math>\text{KGaQ}_2</math> DE PHASE MONOCLINIQUE</b>		<b>39</b>
3.1	Introduction . . . . .	39
3.2	Structure cristalline des composés ternaires $\text{KGaQ}_2$ . . . . .	39
3.3	Méthode de calcul et les paramètres de convergence . . . . .	41
3.3.1	Détail du calcul . . . . .	41
3.3.2	Choix des paramètres de convergence $E_{cut}$ et $N_{kpt}$ . . . . .	41
3.4	Étude structurale des composés $\text{KGaQ}_2$ . . . . .	43
3.4.1	Optimisation des paramètres structuraux des composés $\text{KGaQ}_2$ . . . . .	43
3.4.2	Propriétés structurales des composés $\text{KGaQ}_2$ . . . . .	44
3.5	Propriétés électroniques des composés $\text{KGaQ}_2$ . . . . .	47
3.5.1	Bandes d'énergie . . . . .	47
3.5.2	Densité d'états électronique . . . . .	49
3.5.3	La densité de charge . . . . .	51
3.6	Propriétés élastiques des composés $\text{KGaQ}_2$ . . . . .	52
3.6.1	Constantes élastiques . . . . .	52
3.6.2	Modules d'élasticité . . . . .	53
3.6.3	Représentation de l'anisotropie . . . . .	55
3.7	Propriétés optiques des composés $\text{KGaQ}_2$ . . . . .	59
3.7.1	Fonctions diélectriques . . . . .	59
3.7.2	Coefficient d'absorption . . . . .	60
3.7.3	L'indice de réfraction . . . . .	61
3.7.4	La réflectivité . . . . .	62
3.7.5	La fonction de perte d'énergie . . . . .	63
3.8	Conclusion . . . . .	64
<b>CHAPITRE 4 ÉTUDE DES COMPOSÉS <math>\text{NaBTe}_2</math> DE PHASE TÉTRAGONALE</b>		<b>66</b>
4.1	Introduction . . . . .	66
4.2	Structure cristalline des composés $\text{NaBTe}_2$ . . . . .	66
4.3	Méthode de calcul et les paramètres de convergence . . . . .	67
4.3.1	Détail du calcul . . . . .	67

4.3.2	Choix des paramètres de convergence $E_{cut}$ et $N_{kpt}$ . . . . .	68
4.4	Etude structurale des composés $\text{NaBTe}_2$ . . . . .	69
4.4.1	Optimisation des paramètres structuraux des composés $\text{NaBTe}_2$ . . . . .	69
4.4.2	Propriétés structurales des composés $\text{NaBTe}_2$ . . . . .	70
4.5	Propriétés électroniques des composés $\text{NaBTe}_2$ . . . . .	72
4.5.1	Bandes d'énergie . . . . .	72
4.5.2	Densité d'états électronique . . . . .	74
4.5.3	Analyse de la population de Mulliken . . . . .	76
4.6	Propriétés élastiques des composés $\text{NaBTe}_2$ . . . . .	77
4.6.1	Constantes élastiques . . . . .	77
4.6.2	Modules d'élasticités . . . . .	78
4.6.3	Représentation de l'anisotropie . . . . .	80
4.7	Propriétés optiques des composés $\text{NaBTe}_2$ . . . . .	84
4.7.1	Fonctions diélectriques . . . . .	84
4.7.2	Coefficient d'absorption . . . . .	85
4.7.3	L'indice de réfraction . . . . .	86
4.7.4	La réflectivité . . . . .	87
4.7.5	La fonction de perte d'énergie . . . . .	88
4.8	Conclusion . . . . .	89
<b>CHAPITRE 5 ÉTUDE DES COMPOSÉS <math>\text{ABO}_2</math> DE PHASE HÉXAGONALE</b>		<b>90</b>
5.1	Introduction . . . . .	90
5.2	Structure cristalline des composés $\text{ABO}_2$ . . . . .	90
5.3	Méthode de calcul et les paramètres de convergence . . . . .	91
5.3.1	Détail du calcul . . . . .	91
5.3.2	Choix des paramètres de convergence $E_{cut}$ et $N_{kpt}$ . . . . .	92
5.4	Propriétés structurales des composés $\text{ABO}_2$ . . . . .	94
5.5	Propriétés électroniques . . . . .	96
5.5.1	Bandes d'énergie . . . . .	96
5.5.2	Densité d'états électronique . . . . .	97
5.5.3	Analyse de la population de Mulliken . . . . .	100
5.6	Propriétés élastiques des composés $\text{ABO}_2$ . . . . .	101
5.6.1	Constantes élastiques . . . . .	101

5.6.2	Modules d'élasticités . . . . .	101
5.6.3	Représentation de l'anisotropie . . . . .	103
5.7	Propriétés optiques des composites $ABO_2$ . . . . .	107
5.7.1	Fonctions diélectriques . . . . .	107
5.7.2	Coefficient d'absorption . . . . .	109
5.7.3	L'indice de réfraction . . . . .	110
5.7.4	La réflectivité . . . . .	111
5.7.5	La fonction de perte d'énergie . . . . .	112
5.8	Conclusion . . . . .	113
	<i>Conclusion</i> . . . . .	114

# Table des figures

Figure 1.1	Images MEB :a) et b) $\text{NaGaO}_2$ [17], c) $\text{KAlTe}_2$ [9], d) $\text{KGaTe}_2$ [9], e) $\text{KGaS}_2$ [18], f) $\text{NaInO}_2$ [19]. . . . .	6
Figure 1.2	a) Polygones Tétraédriques $\text{AQ}_4$ et $\text{BQ}_4$ b) Polygones tétraédriques $\text{SA}_2\text{B}_2$ dans la phase Tétragonale [20]. . . . .	7
Figure 1.3	La structure cristalline de composés $\text{NaCl}$ [20]. . . . .	8
Figure 1.4	a) Structure $\text{ABQ}_2$ de phase $\text{TlSe}$ . b) $\text{KTe}_8$ et c) $\text{BT}_{e4}$ [20]. . . . .	9
Figure 1.5	Structure $\text{ABQ}_2$ de phase Monoclinique [20]. . . . .	10
Figure 1.6	Structure de $\text{CsGaS}_2$ dans la phase monoclinique [20]. . . . .	10
Figure 1.7	Diagramme des bandes d'énergie [28]. . . . .	13
Figure 1.8	Contraintes appliquées sur cube. . . . .	15
Figure 2.1	Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham [65]. . . . .	33
Figure 2.2	Schéma du potentiel de tous électrons (lignes continues) et pseudo- potentiel (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes [66].	34
Figure 3.1	Une cellule unitaire de composés monocliniques $\text{KGaQ}_2$ (S, Se, Te) et représentation polyédrique des couches ordonnées. . . . .	40
Figure 3.2	Energie totale en fonction de l'énergie de coupure $E_{cut}$ et $N_{kpt}$ . . . . .	43
Figure 3.3	Structures de bande des composés $\text{KGaS}_2$ , $\text{KGaSe}_2$ et $\text{KGaTe}_2$ cal- culées en utilisant les approximation GGA-PBE et GGA-PBESOL. . . . .	48
Figure 3.4	Diagrammes des densités d'états totale et partielle (TDOS et PDOS) du composé $\text{KGaS}_2$ à l'aide de l'approximation GGA-PBE. . . . .	50
Figure 3.5	Diagrammes des densités d'états totale et partielle (TDOS et PDOS) du composé $\text{KGaSe}_2$ à l'aide de l'approximation GGA-PBE. . . . .	50
Figure 3.6	Diagrammes des densités d'états totale et partielle (TDOS et PDOS) du composé $\text{KGaTe}_2$ à l'aide de l'approximation GGA-PBE. . . . .	51

Figure 3.7	Cartographie de la densité de charge du composé $\text{KGaQ}_2$ . . . . .	52
Figure 3.8	Le tracé du module de Young $E$ en 3D et les intersections de la surface avec les plans $(xy)$ , $(xz)$ et $(yz)$ pour les composés $\text{KGaQ}_2$ . . . . .	57
Figure 3.9	Le tracé de module de compressibilité $B$ en 3D et les intersections de la surface avec les plans $(xy)$ , $(xz)$ et $(yz)$ pour les composés $\text{KGaQ}_2$ . . . . .	58
Figure 3.10	Variation de la fonction diélectrique pour les composés $\text{KGaQ}_2$ en fonction de l'énergie du photon incident. . . . .	60
Figure 3.11	Variation du coefficient d'absorption pour les composés $\text{KGaQ}_2$ en fonction de l'énergie du photon incident. . . . .	61
Figure 3.12	Variation de l'indice de réfraction pour les composés $\text{KGaQ}_2$ en fonction de l'énergie du photon incident. . . . .	62
Figure 3.13	Variation de la réflectivité pour les composés $\text{KGaQ}_2$ en fonction de l'énergie du photon incident. . . . .	63
Figure 3.14	Variation de la fonction de perte d'énergie pour les composés $\text{KGaQ}_2$ en fonction de l'énergie du photon incident. . . . .	64
Figure 4.1	Maille conventionnelle des composés a) $\text{NaBTe}_2$ , b) polyèdres $\text{NaTe}_8$ , c) tétraèdre $\text{BTe}_4$ . . . . .	67
Figure 4.2	Energie totale en fonction de l'énergie de coupure $E_{cut}$ et $N_{kpt}$ . . . . .	69
Figure 4.3	Structures de bande des composés $\text{NaAlTe}_2$ , $\text{NaGaTe}_2$ et $\text{NaInTe}_2$ calculées en utilisant l'approximation GGA-PBE. . . . .	72
Figure 4.4	Structures de bande des composés $\text{NaAlTe}_2$ , $\text{NaGaTe}_2$ et $\text{NaInTe}_2$ calculées en utilisant l'approximation HSE06. . . . .	73
Figure 4.5	Diagrammes des densités d'états totale et partielle (TDOS et PDOS) de composé $\text{NaAlTe}_2$ à l'aide de l'approximation GGA-PBE. . . . .	75
Figure 4.6	Diagrammes des densités d'états totale et partielle (TDOS et PDOS) de composé $\text{NaGaTe}_2$ à l'aide de l'approximation GGA-PBE. . . . .	75
Figure 4.7	Diagrammes des densités d'états totale et partielle (TDOS et PDOS) de composé $\text{NaInTe}_2$ à l'aide de l'approximation GGA-PBE. . . . .	76
Figure 4.8	Le tracé du module de Young $E$ en 3D et les intersections de la surface avec les plans $(xy)$ , $(xz)$ et $(yz)$ pour les composés $\text{NaBTe}_2$ . . . . .	82
Figure 4.9	Le tracé de module de compressibilité $B$ en 3D et les intersections de la surface avec les plans $(xy)$ , $(xz)$ et $(yz)$ pour les composés $\text{NaBTe}_2$ . . . . .	83

Figure 4.10	Variation de la fonction diélectrique pour les composés $\text{NaBTe}_2$ en fonction de l'énergie du photon incident. . . . .	85
Figure 4.11	Variation du coefficient d'absorption pour les composés $\text{NaBTe}_2$ en fonction de l'énergie du photon incident. . . . .	86
Figure 4.12	Variation de l'indice de réfraction pour les composés $\text{NaBTe}_2$ en fonction de l'énergie du photon incident. . . . .	87
Figure 4.13	Variation de la réflectivité pour les composés $\text{NaBTe}_2$ en fonction de l'énergie du photon incident. . . . .	88
Figure 4.14	Variation de la fonction de perte d'énergie pour les composés $\text{NaBTe}_2$ en fonction de l'énergie du photon incident. . . . .	89
Figure 5.1	a) Maille conventionnelle des composés $\text{ABO}_2$ , b) Octaédrale $\text{AO}_6$ , c) Octaédrale $\text{BO}_6$ . . . . .	91
Figure 5.2	Energie totale en fonction de l'énergie de coupure $E_{cut}$ et $N_{kpt}$ . . . . .	93
Figure 5.3	Structures de bande des composés $\text{ABO}_2$ calculées en utilisant l'approximation GGA-PBE. . . . .	96
Figure 5.4	Diagrammes des densités d'états totale et partielle (TDOS et PDOS) de composé $\text{NaInO}_2$ à l'aide de l'approximation GGA-PBE. . . . .	98
Figure 5.5	Diagrammes des densités d'états totale et partielle (TDOS et PDOS) de composé $\text{NaGaO}_2$ à l'aide de l'approximation GGA-PBE. . . . .	98
Figure 5.6	Diagrammes des densités d'états totale et partielle (TDOS et PDOS) de composé $\text{KInO}_2$ à l'aide de l'approximation GGA-PBE. . . . .	99
Figure 5.7	Diagrammes des densités d'états totale et partielle (TDOS et PDOS) de composé $\text{KGaO}_2$ à l'aide de l'approximation GGA-PBE. . . . .	99
Figure 5.8	Le tracé du module de Young $E$ en 3D et les intersections de la surface avec les plans $(xy)$ , $(xz)$ et $(yz)$ pour les composés $\text{NaGaO}_2$ et $\text{NaInO}_2$ . . . . .	104
Figure 5.9	Le tracé du module de Young $E$ en 3D et les intersections de la surface avec les plans $(xy)$ , $(xz)$ et $(yz)$ pour les composés $\text{KGaO}_2$ et $\text{KInO}_2$ . . . . .	105
Figure 5.10	Le tracé de module de compressibilité $B$ en 3D et les intersections de la surface avec les plans $(xy)$ , $(xz)$ et $(yz)$ pour les composés $\text{NaGaO}_2$ et $\text{NaInO}_2$ . . . . .	106
Figure 5.11	Le tracé de module de compressibilité $B$ en 3D et les intersections de la surface avec les plans $(xy)$ , $(xz)$ et $(yz)$ pour les composés $\text{KGaO}_2$ et $\text{KInO}_2$	107

Figure 5.12 Variation de la fonction diélectrique pour les composés  $ABO_2$  en fonction de l'énergie du photon incident. . . . . 109

Figure 5.13 Variation du coefficient d'absorption pour les composés  $ABO_2$  en fonction de l'énergie du photon incident. . . . . 110

Figure 5.14 Variation de l'indice de réfraction pour les composés  $ABO_2$  en fonction de l'énergie du photon incident. . . . . 111

Figure 5.15 Variation de la réflectivité pour les composés  $ABO_2$  en fonction de l'énergie du photon incident. . . . . 112

Figure 5.16 Variation de la fonction de perte d'énergie pour les composés  $ABO_2$  en fonction de l'énergie du photon incident. . . . . 113

# Liste des tableaux

Tableau 1.1	Propriétés électroniques de certains matériaux ternaire $ABQ_2$ . . . .	12
Tableau 1.2	classification des liaisons chimiques. . . . .	14
Tableau 1.3	tenseur de rigidité élastique . . . . .	16
Tableau 1.4	Propriétés optiques (le partie réel du la fonction diélectrique $\varepsilon_1(0)$ , l'indice de réfraction $n(0)$ , La fonction d'absorption $\alpha(\omega)$ , la réflectivité $R(\omega)$ et la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ ) de quelques matériaux ternaire.	21
Tableau 3.1	Paramètres de réseau optimisés (a, b et c, en Å), volume de la maille (V, en (Å <sup>3</sup> )), l'angle $\beta$ (°) et densité de masse ( $\rho$ , en g/cm <sup>3</sup> ) comparés aux données expérimentales disponibles pour les composés KGaS <sub>2</sub> , KGaSe <sub>2</sub> et KGaTe <sub>2</sub> . . . . .	45
Tableau 3.2	Coordonnées atomiques calculées et expérimentales (x, y, z) pour KGaS <sub>2</sub> , KGaSe <sub>2</sub> et KGaTe <sub>2</sub> . W.P. : Positions de Wyckoff. . . . .	46
Tableau 3.3	Constantes élastiques calculées en utilisant l'approximation GGA- PBE ( $C_{ij}$ en unité GPa) pour KGaS <sub>2</sub> , KGaSe <sub>2</sub> et KGaTe <sub>2</sub> . . . . .	53
Tableau 3.4	Module de compression $B$ (GPa), Module de cisaillement $G$ (GPa), module de Young $E$ (GPa), rapport de Poisson ( $\nu$ ), température de Debye $T_D$ (K) et hardness (H) calculés par l'approximation GGA-PBE. . . . .	54
Tableau 4.1	Paramètres de réseau optimisés (a, b et c, en Å), volume unitaire de cellule (V, en (Å <sup>3</sup> )) et densité de masse ( $\rho$ , en g/cm <sup>3</sup> ) comparés aux données expérimentales disponibles pour les composés NaAlTe <sub>2</sub> , NaGaTe <sub>2</sub> et NaInTe <sub>2</sub> .	70
Tableau 4.2	Coordonnées atomiques calculées et expérimentales (x, y, z) pour NaAlTe <sub>2</sub> , NaGaTe <sub>2</sub> et NaInTe <sub>2</sub> . W.P. : Positions de Wyckoff. . . . .	71
Tableau 4.3	Distance interatomique des composés ternaires NaBTe <sub>2</sub> (B = Al, Ga, In). . . . .	71
Tableau 4.4	Gap calculé par les deux approximations GGA-PBE et HSE06. . .	73

Tableau 4.5	La charge des orbitales s, p, d, totale et la population de Mulliken du composé $\text{NaBTe}_2$ ( $\text{B} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ). . . . .	77
Tableau 4.6	Constantes élastiques calculées en utilisant l'approximation GGA-PBE ( $C_{ij}$ en unité GPa) pour $\text{NaAlTe}_2$ , $\text{NaGaTe}_2$ et $\text{NaInTe}_2$ . . . . .	78
Tableau 4.7	Module de compression $B$ (GPa), Module de cisaillement $G$ (GPa), module de Young $E$ (GPa), rapport de Poisson ( $\nu$ ), température de Debye $T_D(K)$ et hardness ( $H_m$ ) calculés par l'approximation GGA-PBE . . . . .	80
Tableau 5.1	Paramètres de réseau optimisés ( $a$ , et $c$ , en Å) et volume unitaire de cellule ( $V$ , en (Å <sup>3</sup> )) comparés aux données expérimentales disponibles pour les composés $\text{NaInO}_2$ , $\text{NaGaO}_2$ , $\text{KInO}_2$ et $\text{KGaO}_2$ . . . . .	94
Tableau 5.2	Coordonnées atomiques calculées et expérimentales ( $x$ , $y$ , $z$ ) pour $\text{NaInO}_2$ , $\text{NaGaO}_2$ , $\text{KInO}_2$ et $\text{KGaO}_2$ . W.P. : Positions de Wyckoff. . . . .	95
Tableau 5.3	l'énergie de cohésion pour les composés $\text{ABO}_2$ . . . . .	95
Tableau 5.4	Gap calculé par l'approximation GGA-PBE . . . . .	97
Tableau 5.5	La charge des orbitales s, p, d, totale et la population de Mulliken de composé $\text{ABO}_2$ ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}$ ; $\text{B} = \text{In}, \text{Ga}$ ). . . . .	100
Tableau 5.6	Constantes élastiques calculées en utilisant l'approximation GGA-PBE ( $C_{ij}$ en unité GPa) pour $\text{NaInO}_2$ , $\text{NaGaO}_2$ , $\text{KInO}_2$ et $\text{KGaO}_2$ . . . . .	101
Tableau 5.7	Module de compression $B$ (GPa), Module de cisaillement $G$ (GPa), module de Young $E$ (GPa), rapport de Poisson ( $\nu$ ) et température de Debye $T_D(K)$ calculés par l'approximation GGA-PBE . . . . .	103

# INTRODUCTION

**L**ES composés complexes des systèmes  $A^I B^{III} Q_2^{VI}$  ( $A^I = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Cu}$ ;  $B^{III} = \text{Ga, In, Tl}$  et  $Q^{VI} = \text{S, Se, Te}$ ) sont des matériaux prometteurs dans plusieurs applications [1], comme la technologie des semi-conducteurs, l'opto-électronique, l'optique non linéaire, la luminescence, les matériaux pyroélectriques et piézo-électriques. En particulier, plusieurs de ces composés  $ABQ_2$  n'ont pas été encore ni synthétisés ni étudiés, ce qui est principalement dû aux difficultés techniques de leur production. Les composés chalcogénures ternaires ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs structures chimiques diverses [2], de leurs propriétés physico-chimiques admirables et variées, qui leur permettent d'occuper une grande importance dans multiples domaines technologiques. L'analyse des rapports de rayons ioniques et des types de structure cristalline de ces composés montrent que la variation de la structure cristalline des composés  $ABQ_2$  est directement liée à l'amplitude du rapport des rayons ioniques du métal alcalin (A) à celui du chalcogène (Q) [3].

Les composés ternaires  $ABQ_2$  sont généralement définis comme des semi-conducteurs dont le gap varie entre 0,9 eV et 4 eV [4, 5]. Ces semi-conducteurs présentent depuis longtemps un intérêt particulier en tant que base de nombreuses technologies avancées dans les domaines de l'électronique, de l'électronique quantique et de l'aérospatiale. Ils ont montré une large gamme d'applications dans différents dispositifs optoélectroniques, en particulier dans le domaine du photovoltaïque et des diodes électroluminescentes (LED) [6]. En outre, ces matériaux sont utilisés à grande échelle comme matériaux pour l'optique non linéaire (NLO)[7]. Par conséquent, leur rôle dans les industries du futur sera de plus en plus important. Parmi les semi-conducteurs  $ABQ_2$ , le composé  $\text{KGaS}_2$  a été étudié dans le groupe d'espace non centrosymétrique Aa par Lemoine et al [7]. Cependant, dans des travaux ultérieurs, il a été indiqué que la structure pouvait être décrite plus correctement dans le groupe d'espace monoclinique centrosymétrique C2/c, qui est isostructural avec  $\text{TlGaSe}_2$  [6]. Les chalcogénures ternaires d'aluminium-gallium  $\text{KBQ}_2$  ( $B = \text{Al, Ga}$  et  $Q = \text{Se, Te}$ ), ont été étudiés pour la première fois par Schäfer [8]. Le système monoclinique de ces composés a été synthétisé et déterminé par Kim et Hughbanks [9]. La caractérisation par diffraction des rayons X (XRD) et la mesure de la bande interdite du sélénure de gallium  $\text{KGaSe}_2$  ont été

rapportées par Feng et ses collaborateurs [10]. L'étude théorique des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés  $KAlQ_2$  ( $Q = Se$  et  $Te$ ) a été réalisée par Benmakhlouf et al [11]. Récemment, des études de premiers principe ont permis d'étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des chalcogénures tétraonaux  $AInS_2$  ( $A = K, Rb, Cs$ ) et  $KBTe_2$  ( $B = Al, In$ ) [12, 13].

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 du solide à la chimie moléculaire.

Le travail présenté dans ce manuscrit est donc issu de ce constat. C'est dans cette perspective que nous nous sommes intéressés à ces nouveaux composés semi-conducteurs ternaires pour étudier leurs propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques en raison de leurs utilisations dans les différents domaines technologiques. On s'est fixé comme objectif principal, d'investiguer les propriétés physiques des composés  $KGaS_2$ ,  $KGaSe_2$  et  $KGaTe_2$  dans la phase monoclinique,  $NaAlTe_2$ ,  $NaGaTe_2$  et  $NaInTe_2$  dans la phase tétragonale et  $NaInO_2$ ,  $NaGaO_2$ ,  $KInO_2$  et  $KGaO_2$  dans la phase hexagonale, par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le formalisme des pseudo-potentiels et des ondes planes avec l'approximation du Gradient Généralisé GGA implémenté dans le code CASTEP sont adoptés.

Le manuscrit est structuré comme suit :

- ❖ Le premier chapitre présente des informations sur certaines propriétés physiques de la famille de semi-conducteurs  $A^I B^{III} Q_2^{VI}$  étudiées par d'autres chercheurs et présente leurs dernières découvertes.
- ❖ Dans le deuxième chapitre, on expose les outils théoriques utilisés pour réaliser l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés  $ABQ_2$ . 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 chapitre est consacré à la présentation des résultats de nos calculs concernant les composés  $KGaS_2$ ,  $KGaSe_2$  et  $KGaTe_2$  de phase monoclinique avec une dis-

cussion en parallèle et une comparaison des résultats expérimentaux disponibles dans la littérature.

- ❖ Dans le quatrième chapitre, nous introduisons les différents résultats de simulation concernant les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des trois composés ternaires chalcogénures  $\text{NaAlTe}_2$ ,  $\text{NaGaTe}_2$  et  $\text{NaInTe}_2$  à pression nulle, menés avec une confrontation de ces résultats aux données expérimentales.
- ❖ Le dernier chapitre regroupe les résultats des propriétés physiques des matériaux  $\text{NaInO}_2$ ,  $\text{NaGaO}_2$ ,  $\text{KInO}_2$  et  $\text{KGaO}_2$  dans la phase hexagonale. Les propriétés visées dans cette étude sont les propriétés électroniques (gap, la densité d'état, la densité de charge, la nature de liaison), les propriétés mécaniques (constantes élastiques, modules d'élasticités et la température de Debye) et les propriétés optiques (fonction diélectriques, coefficient d'absorption, réflectivité et perte d'énergie).

Finalement, on termine par une conclusion générale qui rassemble les principaux résultats de ce travail.

# CHAPITRE 1

## ÉTAT DE L'ART DES ALLIAGES $ABQ_2$

### 1.1 Introduction

Les composés complexes des systèmes  $ABQ_2$  suscitent un grand intérêt en technologies avancées. Les composés ternaires présentent un certain nombre d'avantages par rapport aux éléments simples et aux composés binaires. En particulier, les composés du type  $ABQ_2$  sont connus comme étant des matériaux semi-conducteurs prometteurs pour l'électro-optique et l'optiques non linéaires [14, 15]. Dans ce chapitre, nous donnons de brève définitions des différentes propriétés physiques des matériaux chalcogénures  $ABQ_2$  à savoir propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques.

### 1.2 Les chalcogénures $ABQ_2$

#### 1.2.1 Les métaux alcalins

Ce sont les métaux de la première colonne dans le tableau périodique à savoir : Li, Na, K, Rb et Cs. Leurs propriétés physiques et chimiques sont dominées par leurs degrés d'oxydation élevées. Il s'agit des métaux qui n'existent pas dans la nature à l'état libre métallique. Certains alliages de sodium (Na) ou de potassium (K) sont liquides et utilisé comme réfrigérants dans les réacteurs.

#### 1.2.2 Les métaux pauvres

Les métaux pauvres sont les éléments de la colonne  $A^{III}$  du tableau périodique comme l'aluminium (Al), le gallium (Ga), l'indium (In) et le bore (B). A l'état pur, ce sont de bons conducteurs [16].

### 1.2.3 Les non-métaux (les calogènes)

Les chalcogènes sont les éléments de la colonne  $A^{VI}$  du Tableau périodique. Il s'agit précisément de l'oxygène (O), du soufre (S), du sélénium (Se), du tellure (Te) et du polonium (Po) radioactif. Ce sont de mauvais conducteurs électriques et thermiques et ils sont non malléables.

## 1.3 Synthèse des nouveaux matériaux

Récemment, les chercheurs se sont davantage intéressés aux matériaux composites. De nouveaux matériaux ont été fabriqués de différentes manières, notamment  $KGaS_2$ ,  $NaGaO_2$ ,  $KAlTe_2$  et  $KGaTe_2$  et  $NaInO_2$ . La figure (1.1) montre des images du MEB de ces matériaux.

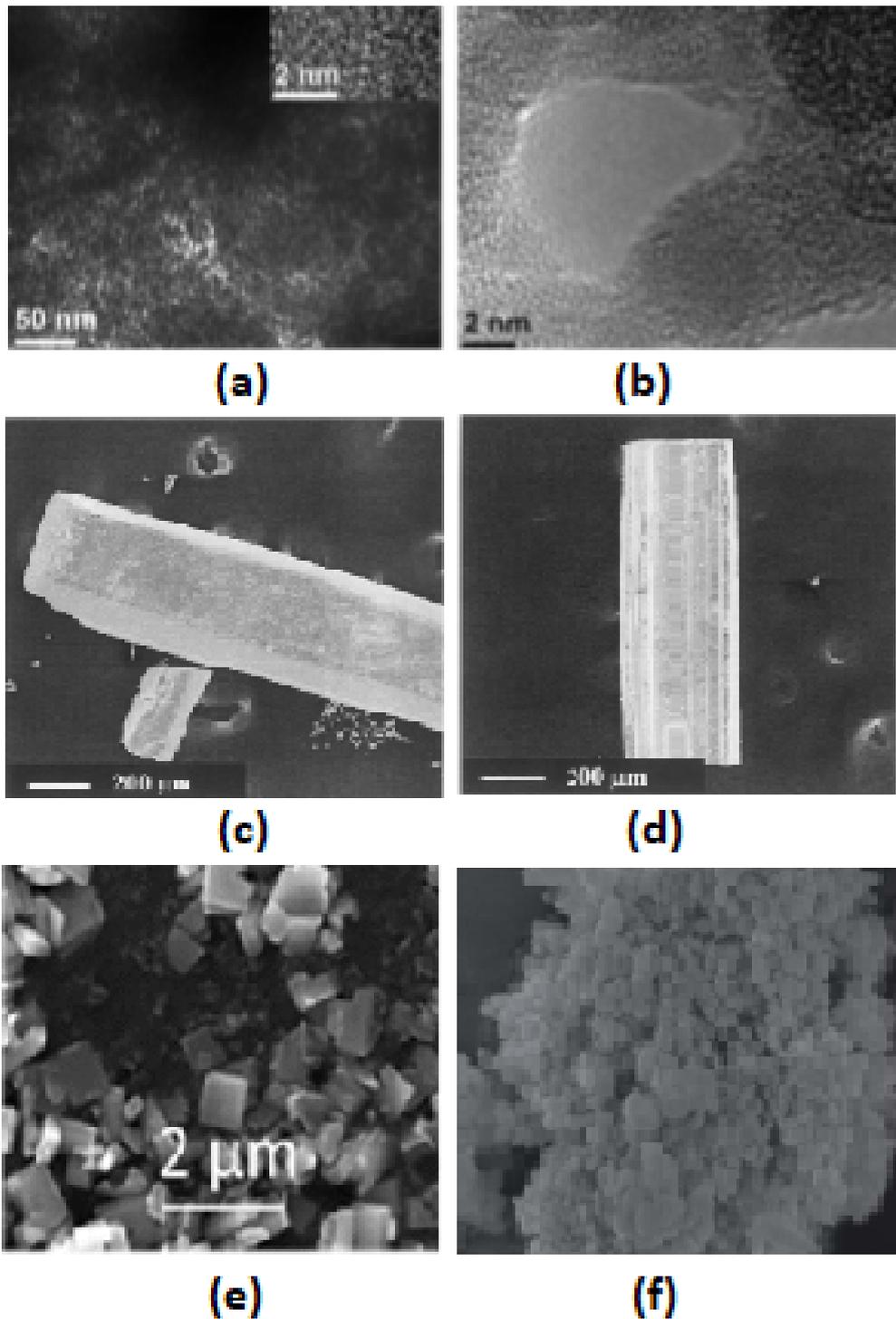


FIGURE 1.1 – Images MEB :a) et b)  $\text{NaGaO}_2$  [17], c)  $\text{KAlTe}_2$  [9], d)  $\text{KGaTe}_2$  [9] , e)  $\text{KGaS}_2$  [18] , f)  $\text{NaInO}_2$  [19].

## 1.4 Structure cristalline des semiconducteurs $ABQ_2$

Les structures cristallines des composés du type  $ABQ_2$  peuvent être classées en trois types qui dérivent des structures typiques du ZnS, du NaCl et du TlSe [20]

### 1.4.1 La structure ZnS

La structure des Chalcogénures  $ABQ_2$  (  $A=Li, Cu, et Ag$  ;  $B=In, Ga et Tl$  ;  $Q=S, Se et Te$ ), 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 (1.2)) et chaque anion est lié tétraédriquement par deux cations  $A$  et deux cation  $B$  (figure (1.2)); le nombre de coordination atomique tétraédrique de  $A^I$  et  $B^{III}$  étant de 4. Les unités structurales de base sont les tétraédriques  $A^I Q_4^{VI}$  et les  $B^{III} Q_4^{VI}$  (figure (1.2)). Le tétraèdre n'est plus régulier mais il est déformé le long de l'axe  $c$  de telle que  $0,32 \leq \delta \leq 0,37$

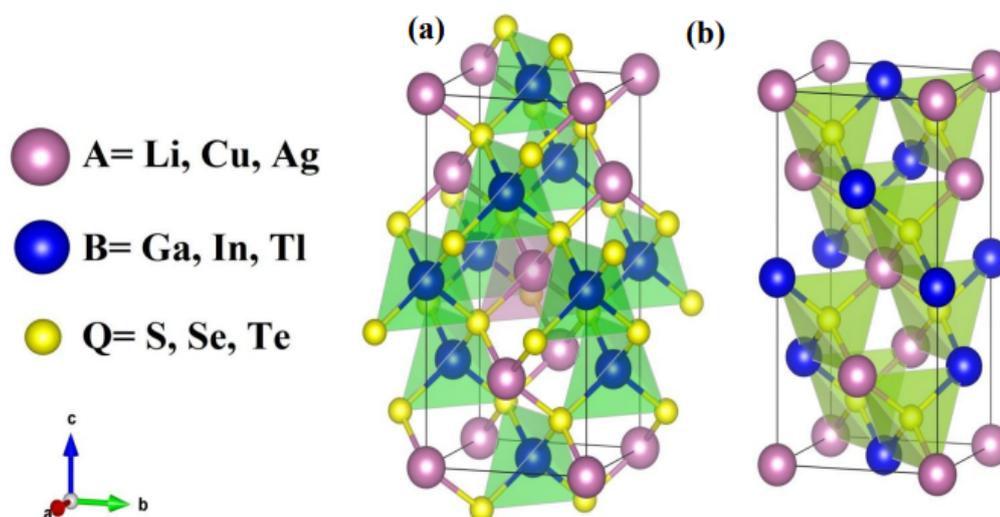


FIGURE 1.2 – a) Polygones Tétraédriques  $AQ_4$  et  $BQ_4$  b) Polygones tétraédriques  $SA_2B_2$  dans la phase Tétragonale [20].

### 1.4.2 La structure NaCl

La structure tétraédrique des Chalcogénures ternaires à base de Sodium (Na), de formule  $NaB^{III}Q_2^{VI}$  ( $B = In, Ga et Tl, Q = S ou Se$ ) appartient au type-II qui peut être considérée

comme une double structure de NaCl le long de l'axe c avec le remplissage des sites du réseau.

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 élevé ou un cation de valence inférieure qui occupe le réseau cationique d'une manière ordonnée selon la figure (1.3). 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  $\delta$  est  $0,51 \leq \delta \leq 0,54$  pour  $NaInS_2$  et  $NaInSe_2$  qui sont dérivées des structures cristallines de NaCl et sont iso-structurales avec  $\alpha - NaFeO_2$ . 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 (1.3)) et sont entourés par les ions de chalcogénure avec un arrangement ordonné dont le nombre de coordination de  $A^I$  et  $B^{III}$  est 6.

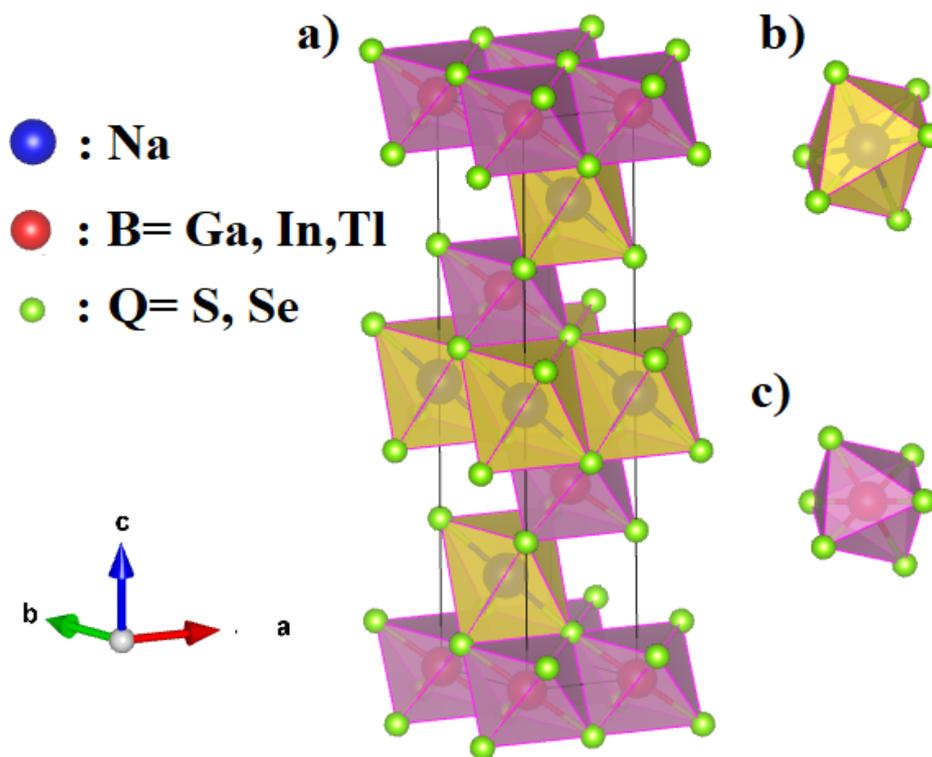


FIGURE 1.3 – La structure cristalline de composés NaCl [20].

### 1.4.3 La structure TlSe

Selon les données cristallographiques, les composés,  $ABS_2$  ( $A = Tl, In$ ;  $B = K, Rb$ ),  $CsBS_2$  ( $B = Tl, In, Ga$ ),  $ABTe_2$  ( $A = K, Na$ ;  $B = Ga, In$ ),  $KBS_2$  ( $B = Ga, In$ ) cristallisent

dans une structure dérivée de celle de TlSe. Les composés de structure cristalline de type III, peuvent être divisés en deux groupes :

Le premier groupe comprend les composés  $KBTe_2$  ( $B = Ga, In$ ),  $KBS_{e_2}$  ( $B = Ga, In$ ),  $KBS_2$  ( $B = Tl, In$ ),  $CsBS_2$  ( $B = Tl, In$ ),  $RbBS_2$  ( $B = Tl, In$ ) pour lesquels  $0,63 \leq \delta \leq 0,92$  alors que le  $\delta$  du composé  $CsGaS_2$  est à peu près égal à 0,92.

Le deuxième groupe de composés  $NaGaTe_2$  et  $NaInTe_2$  pour lequel  $\delta = 0,64$ , figure(1.3). Ces composés sont iso-structuraux avec  $Z = 4$ . Pour ces composés, le nombre de coordination des cations doit être de 4 ou de 6 respectivement pour B et A, bien que dans la réalité, le nombre de coordination de cation  $A^I$  est égale à 8.

Ce premier groupe peut être divisé en quatre sous-groupes tels que a, b, c et d.

- ❖ Le sous-groupe a comporte un composé  $KInTe_2$  avec  $\delta = 0,63$ , qui est iso-structure avec  $Z = 4$ . La figure (1.4) représente la maille conventionnelle dans la phase tétragonale des composés  $KBTe_2$  ( $B = In, Tl$ ) avec les deux types de coordinations des anions K et les cations In et Tl.

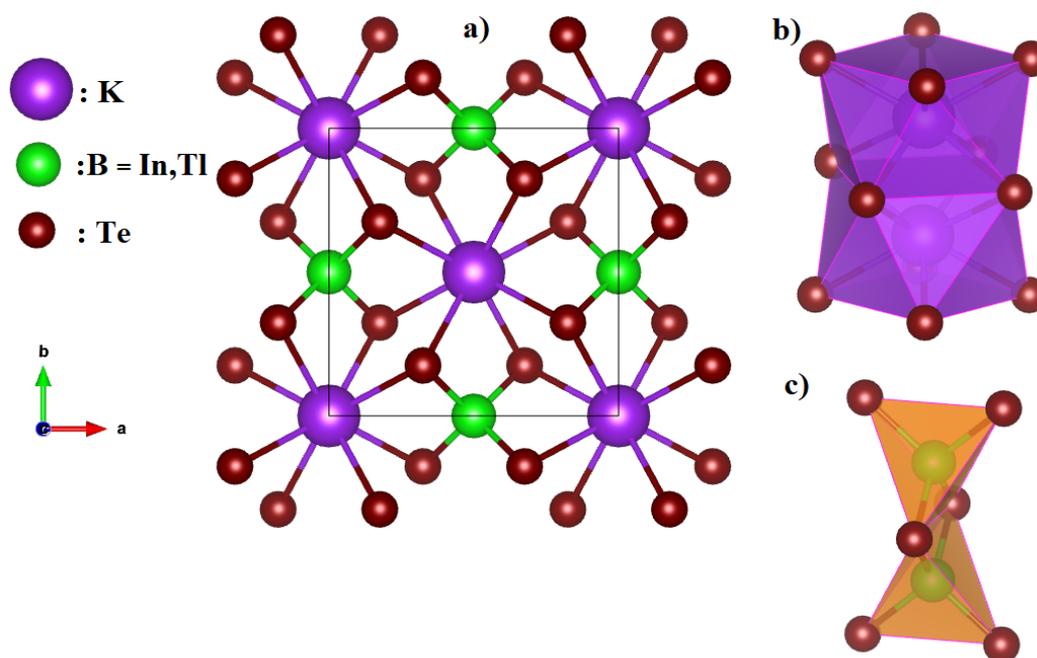


FIGURE 1.4 – a) Structure  $ABQ_2$  de phase TlSe. b)  $KTe_8$  et c)  $BT_4$  [20].

- ❖ Le sous-groupe b est composé de  $KGaSe_2$ ,  $KGaTe_2$  et  $KInSe_2$  dont  $0,63 \leq \delta \leq 0,71$ . La structure de ces composés est triclinique qui peut être considérée comme pseudo-tétragonale avec  $Z = 32$ .
- ❖ Le sous-groupe c contient les composés  $AInS_2$  ( $A = K, Cs$ ),  $ATlS_2$  ( $A = K, Rb$ ,

Cs) et  $RbInSe_2$  dont  $0.71 < \delta \leq 0.92$ . Ces composés cristallisent dans le système monoclinique avec  $Z = 16$  la structure qui est du type  $KFeS_2$ , figure (1.5). Les atomes sont disposés selon sous formes de couches.

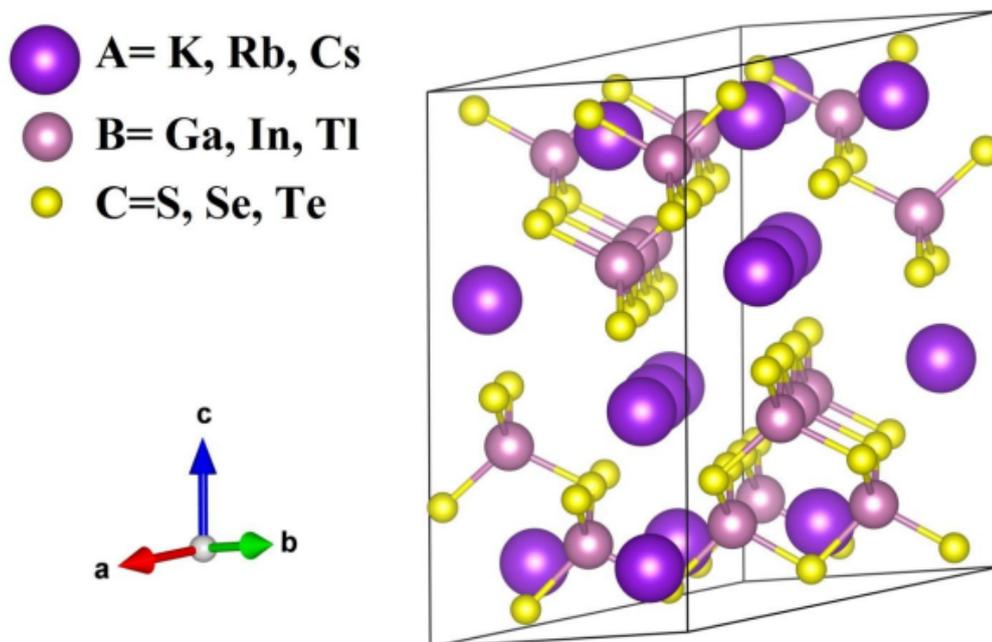


FIGURE 1.5 – Structure  $ABQ_2$  de phase Monoclinique [20].

- ❖ Le sous-groupe d est le thiogallate de césium cristallise dans le système monoclinique. Il est isostructural avec  $\alpha$ - $KFeS_2$ , le nombre de motif  $Z = 4$

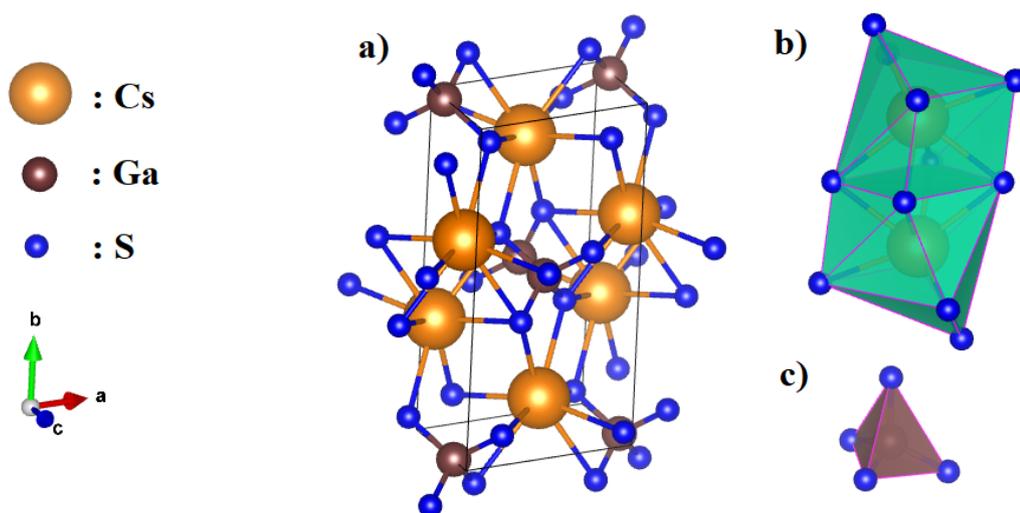


FIGURE 1.6 – Structure de  $CsGaS_2$  dans la phase monoclinique [20].

## **1.5 Propriétés physiques des semi-conducteurs $ABQ_2$**

### **1.5.1 Propriétés électroniques**

Le tableau (1.1) montre quelques propriétés électroniques de certains matériaux étudiés. Les résultats varient selon la configuration atomique, le type de système et le groupe d'espace.

TABLEAU 1.1 – Propriétés électroniques de certains matériaux ternaire ABQ<sub>2</sub>

Composés	systèmes	Groupe d'espace	Bande gap		Z
			Cal	Exp	
CsGaS <sub>2</sub>	Monoclinique [21]	C2/c	2,49	2,89	16
CsGaSe <sub>2</sub>			1,89	3,16	
CsGaS <sub>2</sub>			3,07	3,27	4
CsGaSe <sub>2</sub>			2,5	2,38	
KInS <sub>2</sub>	Monoclinique [22]	C2/c	2,04 ; 3,10	3	16
KInSe <sub>2</sub>			/	2,7	
KInTe <sub>2</sub>			1,07 ; 2,05	/	
RbInS <sub>2</sub>			2,10 ; 2,87	2,8	
RbInSe <sub>2</sub>			/	2	
RbInTe <sub>2</sub>			1,09 ; 2,05	/	
KAlSe <sub>2</sub>	Monoclinique [11]	C2/c	2,63	/	16
KAlTe <sub>2</sub>			1,94	/	
KInS <sub>2</sub>	Monoclinique [23]	C2/c	2,08 ; 3,40	3	16
RbInS <sub>2</sub>			2,10 ; 3,48	3,3	
CsInS <sub>2</sub>			2,16 ; 3,56	3,4	
KAlTe <sub>2</sub>	Tétraгонаle [12]	14/mcm	1,68 ; 2,17	/	4
KInTe <sub>2</sub>			0,93 ; 1,85	/	
NaAlO <sub>2</sub>	Tétraгонаle [24]	14/mcm	3,78 ; 4,84	/	4
NaAlS <sub>2</sub>			3,14 ; 3,97	/	
NaAlSe <sub>2</sub>			2,31 ; 3,32	/	
NaAlTe <sub>2</sub>			1,23 ; 1,64	/	
KInS <sub>2</sub>	Tétraгонаle [23]	14/mcm	2,17 ; 3,52	/	4
RbInS <sub>2</sub>			2,17 ; 3,56	/	
CsInS <sub>2</sub>			2,18 ; 3,66	/	
LiInSe <sub>2</sub>	Tétraгонаle [25]	14/mcm	1,83	/	4
KInSe <sub>2</sub>			1,72	/	
LiGaO <sub>2</sub>	Héxagonale [26, 27]	R3m	5,65	/	3
NaGaO <sub>2</sub>			5,39	/	
NaInS <sub>2</sub>			1,88	3,32	
NaInSe <sub>2</sub>			1,10	/	

### 1.5.1.1 Concept des bandes d'énergie

La figure (1.7) montre un schéma simple de la structure des bandes d'énergie qui permet la compréhension des propriétés physiques.

Pour les semi-conducteurs, lorsque les électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction à l'intérieur du matériau, ils rompent les liaisons chimiques. Ces électrons chargés négativement laissent un espace électronique dans la bande de valence appelée trous, et sous application du champ électrique, le courant résultant de la formation des paires électron/trou sera issu de la somme des électrons présents dans la bande de conduction et des trous présents dans la bande de valence. D'autre part, connaître la structure de bande du matériau permet de trouver l'adéquation entre l'énergie et le vecteur d'onde en tout point de la première région de Brillouin. Les propriétés électroniques et optiques peuvent être explorées à partir des diagrammes de structure de bande des semi-conducteur. La différence entre la bande de valence maximale et la bande de conduction minimale représente l'écart énergétique de la substance [28]. Un composé est dit avoir un écart direct si la bande de valence maximale et la bande de conduction minimale sont au même point de symétrie, et on peut dire qu'un composé a un écart indirect si les deux extrémités (MBV et MBC) sont à deux points de symétrie différents. Il est connu que les approximations LDA et GGA sous-estiment les écarts énergétiques [29].

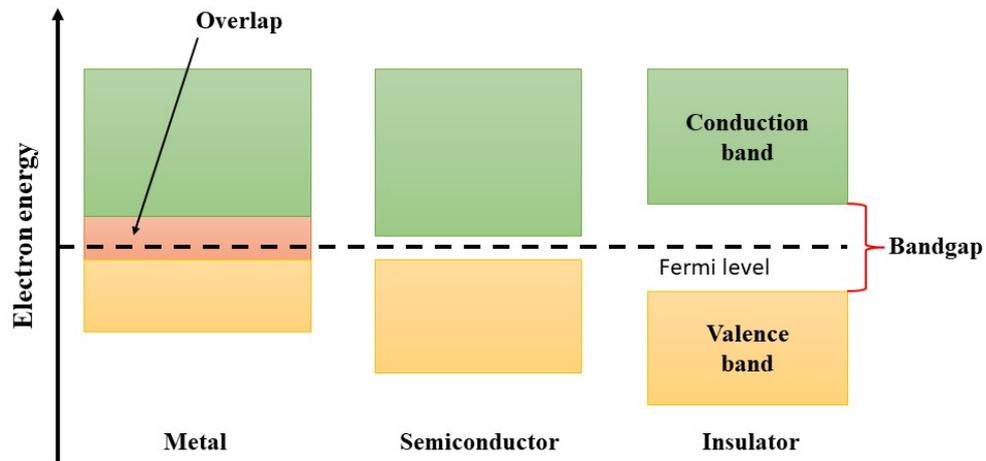


FIGURE 1.7 – Diagramme des bandes d'énergie [28].

### 1.5.1.2 Densité d'états électronique (DOS)

La densité d'état électronique  $N(E)$  détermine la répartition énergétique des électrons dans un solide. Cela nous permet de décrire les fonctions diélectriques et donne également une idée générale de l'origine de la structure des bandes d'énergie. La densité est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre  $E$  et  $E + dE$  par unité de volume. La densité partielle de l'état permet d'obtenir une définition approximative du type d'orbitales qui composent chaque bande et de la nature de l'hybridation qui s'opère entre ces orbitales. Le calcul des densités totales (TDOS) et partielles (PDOS) permet de déterminer la nature et l'origine des liaisons chimiques.

### 1.5.1.3 Population de Mulliken et transfert de la charge

Pour connaître la nature des liaisons chimiques dans un composé, il faut connaître le transfert interne de charge de Mulliken entre les atomes. Les valeurs positives indiquent les états liants et les liaisons chimiques montrent un fort caractère covalent.

Le tableau (1.2) montre la classification des liaisons chimiques.

TABLEAU 1.2 – classification des liaisons chimiques.

Ionique			Covalente		
<i>Pure</i>	<i>Forte</i>	<i>Faible</i>	<i>Pure</i>	<i>Forte</i>	<i>Faible</i>
0	0 à 0,25	0,25 à 0,5	1	0,75 à 1	0,5 à 0,75

## 1.5.2 Propriétés mécaniques

### 1.5.2.1 Tenseur des contraintes

La contrainte est la force exercée par unité de surface [30] :

$$\sigma = f/s \quad (1.1)$$

Le tenseur des contraintes peut être représenté par une matrice symétrique (3x3) :

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (1.2)$$

(i) est la direction de la force, (j) est la normale à la facette où la force est appliquée.

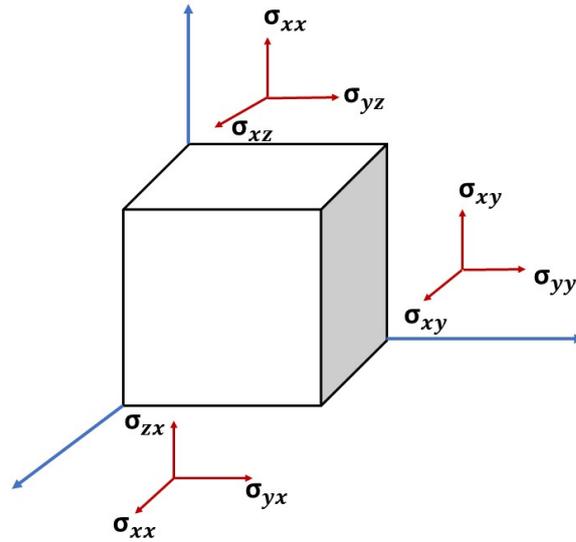


FIGURE 1.8 – Contraintes appliquées sur cube.

Il existe deux types de contraintes. Pour  $i = j$ , la contrainte normale. Pour  $i \neq j$ , la contrainte tangentielle.

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (1.3)$$

Les tenseurs de contraintes sont symétriques, c'est-à-dire :

$\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ , ce qui réduit le nombre des composantes du tenseur des contraintes, en 6 composantes indépendantes :

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (1.4)$$

### 1.5.2.2 Tenseur de déformation

Les éléments du tenseur des contraintes  $\varepsilon_{ij}$  sont des rapports de longueur de  $\delta l/l$  et n'ont donc pas de dimensions.

$$\varepsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{zy} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (1.5)$$

Le tenseur de déformation symétrique  $\varepsilon_{ij}$  s'écrit :

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (1.6)$$

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

### 1.5.2.3 La loi de Hooke

Il est possible d'estimer la résistance à la déformation d'un cristal idéal en le soumettant à des contraintes extérieures. Dans le cas d'une contrainte élastique, la relation linéaire entre le tenseur des contraintes appliquées et le tenseur des contraintes s'écrit [30] :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad (1.7)$$

Le  $C_{ijkl}$  est appelé un tenseur de rigidité élastique d'ordre 4 qui détermine les constantes élastiques d'un matériau, donc le nombre de combinaisons possibles est de  $3^4 = 81$  composants.

Le tenseur de rigidité composé de deux tenseurs de classe 2 peut être décrit par 36 composantes indépendantes [31]. Dans ce cas la notation de Voigt [32] est utilisée, afin de simplifier l'écriture du tenseur de rigidité.

TABLEAU 1.3 – tenseur de rigidité élastique

TENSEUR ij ou kl	11	22	33	23 ou 32	13 ou 31	12 ou 21
MATRICE	1	2	3	4	5	6

Il peut être simplifié de la manière suivante :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} \end{bmatrix} \quad (1.8)$$

La loi de Hooke devient [32] :

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{51} & S_{52} & S_{53} & S_{54} & S_{55} & S_{56} \\ S_{61} & S_{62} & S_{63} & S_{64} & S_{65} & S_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} \quad (1.9)$$

L'élasticité du matériau est déterminée par le tenseur de souplesse élastique. La symétrie du système cristallin réduit la forme des composantes indépendantes du tenseur de rigidité  $C_{ij}$  et de la complaisances  $S_{ij}$ .

#### 1.5.2.4 Les modules d'élasticité

En utilisant l'approximation Voigt-Reuss-Hill (VRH), nous pouvons dériver les quantités d'élasticité liées aux constantes élastiques telles que le module de Young  $E$ , le module de compressibilité  $B$ , le module de cisaillement  $G$ , le coefficient de Poisson  $\nu$  et l'anisotropie  $A^U$ .  $B_V$  et  $B_R$ ,  $G_V$  et  $G_R$  sont, respectivement, les modules de compressibilité et de cisaillement de Voigt et Reuss.

**Module de compression  $B$  :** Le module de compression  $B$  ou bulk modulus est le rapport de la pression hydrostatique associée à la variation de volume produit par cette pression appliquée au composé. On peut utiliser l'approximation de Voigt [33], qui symbolise la limite supérieure des paramètres élastiques, et l'approximation de Reuss [33], qui représente la borne inférieure, et on écrit pour les structures étudiées :

□ Pour la phase Monoclinique :

$$\begin{aligned} B_V &= \frac{1}{9} (C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{9} (C_{12} + C_{13} + C_{23}) \\ B_R &= [(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})]^{-1} \\ B_H &= \frac{1}{2} (B_R + B_V) \end{aligned} \quad (1.10)$$

□ Pour la phase Tétraogonale et la phase Hexagonale [34–36]

$$\begin{aligned} B_V &= [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] / 9 \\ B_R &= C^2 / M \end{aligned} \quad (1.11)$$

Avec :

$$\begin{aligned} C^2 &= (C_{11} + C_{12}) C_{33} - C_{13}^2 \\ M &= C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \\ B_H &= \frac{1}{2} (B_R + B_V) \end{aligned} \quad (1.12)$$

**Module de cisaillement  $G$  :** est la résistance du matériau à la déformation due à la contrainte de cisaillement. Ce module est appliqué au niveau (110) selon la direction  $\langle 110 \rangle$ . Il peut être calculé à partir des valeurs des constantes élastique ( $C_{ij}$ ) selon deux approximations de Voigt et Reuss à partir des relations suivantes :

□ Pour la phase Monoclinique :

$$\begin{aligned} G_V &= \frac{1}{15} (C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23}) + \frac{1}{5} (C_{44} + C_{55} + C_{66}) \\ G_R &= 15 [4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})]^{-1} \\ G_H &= \frac{1}{2} (G_R + G_V) \end{aligned} \quad (1.13)$$

□ Pour la phase Tétragonale :

$$\begin{aligned} G_V &= [M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66}] / 30 \\ G_R &= 15 \left\{ \left( \frac{18B_V}{C^2} \right) + \left[ \frac{6}{C_{11} - C_{12}} + \left( \frac{6}{C_{44}} \right) + \left( \frac{3}{C_{66}} \right) \right] \right\}^{-1} \\ G_H &= \frac{1}{2} (G_R + G_V) \end{aligned} \quad (1.14)$$

□ Pour la phase Hexagonale :

$$\begin{aligned} G_V &= [M + 12C_{44} + 6C_{66}] / 30 \\ G_R &= \left( \frac{5}{2} \right) [C^2 C_{44} C_{66}] / [3B_V C_{44} C_{66} + C^2 (C_{44} + C_{66})] \\ G_H &= \frac{1}{2} (G_R + G_V) \end{aligned} \quad (1.15)$$

**Module de Young  $E$  :** Le module de Young ou élasticité,  $E$ , exprime la résistance d'un solide à l'application d'une contrainte uni axiale. Ce module dépend de :

- ✱ l'énergie de liaison.
- ✱ La nature des forces de rappel élastiques.
- ✱ La Structure cristalline ou amorphe.

La valeur du module de Young peut être calculée selon l'expression suivante :

$$E = \frac{9B_H G_H}{3B_H + G_H} \quad (1.16)$$

**Rapport de Poisson  $\nu$  :** Ce rapport permis de caractériser la contraction d'un matériau perpendiculairement à l'effort appliqué, Il peut être calculé selon l'expression suivante :

$$\nu = \frac{3B_H - 2G_H}{2(3B_H + G_H)} \quad (1.17)$$

### 1.5.2.5 L'anisotropie

**Anisotropie universel  $A^U$  :** Ranganathan et Ostoja-Starzewski [37] ont propose un facteur universel d'anisotropie  $A^U$  définit comme suit :

$$A^U = 5(G_V/G_R) + (B_V/B_R) - 6 \quad (1.18)$$

$A^U = 0$ , indique que le cristal est isotopique, par contre  $A^U \neq 0$  indique que le cristal est anisotropie.

### 1.5.2.6 Conditions de stabilité mécanique a pression nulle

Les critères de stabilité mécanique à l'équilibre à partir des constantes élastiques  $C_{ij}$  sont donnés par les expressions suivantes :

☆ Pour la structure monoclinique [38] :

$$C_{ij} > 0, (i = j : 1, 2, \dots, 6)$$

$$C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}) > 0$$

$$(C_{33}C_{55} - C_{35}^2) > 0, (C_{44}C_{66} - C_{46}^2) > 0, (C_{22}C_{33} - C_{23}^2) > 0$$

$$[C_{22}(C_{33}C_{55} - C_{35}^2) + 2C_{23}C_{25}C_{35} - C_{23}^2C_{55} - C_{25}^2C_{33}] > 0$$

$$\{2[C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12} - C_{13}C_{23}) + C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13} - C_{12}C_{23}) +$$

$$C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23} - C_{12}C_{13}) - [C_{15}^2(C_{22}C_{33} - C_{23}^2) + C_{25}^2(C_{11}C_{33} - C_{13}^2) + C_{35}^2(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)] + C_{55}(C_{11}C_{22}C_{33} - C_{11}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 + 2C_{12}C_{13}C_{23}) > 0$$

☆ Pour la structure Tetragonale [38, 39] :

$$C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0$$

$$C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0$$

$$2(C_{11} - C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} > 0$$

☆ Pour la structure Hexagonale [40] :

$$C_{11} > 0, C_{11} > 0, C_{11} > |C_{12}|$$

$$(C_{11} + C_{11})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0$$

### 1.5.3 Propriétés optiques

L'optique est le domaine de la physique qui décrit les phénomènes issus de l'interaction lumière matière. L'étude des propriétés optiques des solides (par exemple l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission) s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux.

Nous montrons dans le tableau (1.4) quelques propriétés optiques qui ont été étudiées théoriquement par d'autres chercheurs.

TABLEAU 1.4 – Propriétés optiques (le partie réel du la fonction diélectrique  $\varepsilon_1(0)$ , l'indice de réfraction  $n(0)$ , La fonction d'absorption  $\alpha(\omega)$ , la réflectivité  $R(\omega)$  et la fonction de perte d'énergie  $L(\omega)$ ) de quelques matériaux ternaire.

<i>composes</i>	$\varepsilon_1(0)$		$n(0)$		$\alpha$		$R$		$L$	
	$\varepsilon''$	$\varepsilon^\perp$	$n''$	$n^\perp$	$\alpha''$	$\alpha^\perp$	$R''$	$R^\perp$	$L''$	$L^\perp$
<b>Monoclinique</b>										
KAlSe <sub>2</sub> <sup>a</sup>	4,82	4,65	2,16	2,20	/	/	10,6	14,61	/	/
KAlTe <sub>2</sub> <sup>a</sup>	6,22	5,85	2,42	2,49	/	/	6,4	13,97	/	/
KInS <sub>2</sub> <sup>b</sup>	3,77	3,73	1,94	1,93	/	/	/	/	13,12	23,94
RbInS <sub>2</sub> <sup>b</sup>	4,07	3,98	2,01	1,99	/	/	/	/	27,03	38,01
CsInS <sub>2</sub> <sup>b</sup>	4,36	4,31	2,08	2,07	/	/	/	/	3,05	3,52
<b>Tétragonale</b>										
KAlTe <sub>2</sub> <sup>c</sup>	4,77	6,75	2,53	2,80	6,75	5,55	7,16	10,82	14,83	15,19
KInTe <sub>2</sub> <sup>c</sup>	7,99	10,4	2,79	3,19	6,63	6,29	5,98	10,80	12,94	13,19
NaAlO <sub>2</sub> <sup>d</sup>	2,74	2,85	1,66	1,69	16,3	14,4	16,84	15,17	22,5	22,17
NaAlS <sub>2</sub> <sup>d</sup>	4,92	5,43	2,22	2,33	9,3	8,1	17,02	10,08	17,92	17,88
NaAlSe <sub>2</sub> <sup>d</sup>	5,78	6,49	2,4	2,55	8,8	7,4	10,05	8,06	17,34	17,27
NaAlTe <sub>2</sub> <sup>d</sup>	8,29	9,96	2,88	3,16	7,1	6	9,16	6,58	15,69	15,73
KInS <sub>2</sub> <sup>b</sup>	4,98	6,09	2,23	2,46	9,27	6,68	13	13	16,11	15,95
RbInS <sub>2</sub> <sup>b</sup>	4,64	5,68	2,15	2,38	9,04	6,62	13	13	15,25	15,72
CsInS <sub>2</sub> <sup>b</sup>	4,44	5,46	2,10	2,33	8,67	6,52	13	13	16,91	16,03
LiInSe <sub>2</sub> <sup>e</sup>	5,97	6,07	2,45	2,49	8,4	8,9	/	/	12,9	13
KInSe <sub>2</sub> <sup>e</sup>	5,83	4,95	2,41	2,23	6,8	9,2	/	/	13,1	13,2

a : [11] ,b : [23] ,c : [12] ,d : [24] ,e : [25]

### 1.5.3.1 La fonction diélectrique

La fonction diélectrique d'un matériau  $\varepsilon(\omega)$  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 l'ampleur des transitions électroniques possibles entre les bandes de valence et celles de conduction. Elle est constituée d'une partie réelle et d'une autre imaginaire, et

est donnée par [41] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (1.19)$$

$\varepsilon_1(\omega)$  : est la partie réelle

$\varepsilon_2(\omega)$  : est la partie imaginaire de la fonction diélectrique

### 1.5.3.2 Le 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 [42] :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (1.20)$$

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (1.21)$$

Où :  $\lambda$  représente la longueur d'onde de la lumière dans le vide.

### 1.5.3.3 L'indice de réfraction

L'indice de réfraction statique  $n(0)$  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 la relation suivante [42] :

$$n = \frac{C}{V} \quad (1.22)$$

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

$$N(\omega) = n(\omega) - ik(\omega) \quad (1.23)$$

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (1.24)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (1.25)$$

La partie imaginaire de  $N$ , à savoir  $k$ , est appelé le coefficient d'extinction. Les deux grandeurs sont liées à la fonction diélectrique par les deux relations suivantes [43] :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (1.26)$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (1.27)$$

### 1.5.3.4 La réflectivité

Lorsqu'une énergie électromagnétique est appliquée à la surface d'un matériau, une proportion de cette énergie est réfléchi, appelée réflectivité. Elle n'est pas liée à l'épaisseur du matériau mais à la longueur d'onde. Cette quantité s'exprime dans un matériau en fonction de la parties réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  et imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique par la relation suivante [42, 44] :

$$R(\omega) = \left[ \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} + 1} \right]^2 \quad (1.28)$$

### 1.5.3.5 La fonction de perte d'énergies

La fonction de perte d'énergie des électrons  $L(\omega)$  exprime la perte d'énergie causée par le déplacement rapide des électrons dans le matériau. l'énergie est transférée dans le milieu par les électrons. A partir de la fonction diélectrique (la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  et la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$ ), la fonction de perte d'énergie électronique est exprimée selon l'expression suivant [42, 45] :

$$L(\omega) = \text{Im} \left( \frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (1.29)$$

# CHAPITRE 2

## THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ (DFT)

### 2.1 Introduction

La description de la physique de la matière condensée et des sciences des matériaux est nécessairement liée à la compréhension du comportement d'un système constitué d'un ensemble de particules contenant un nombre d'électrons et de noyaux en interaction. En principe, toutes les propriétés des matériaux (structurales, mécaniques, électroniques, électriques, optiques, thermiques. . .) peuvent être décrites dans le cadre fondamental de la théorie quantique non-relativiste. Le traitement d'un système cristallin ou moléculaire à plusieurs corps impose l'usage de la mécanique quantique et donc consiste généralement à la résolution de l'équation de Schrödinger à partir des calculs de premier principe (le calcul ab-initio).

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est imposée comme une méthode de choix pour étudier les systèmes électroniques à N corps. Cette théorie est basée entre autres, sur l'idée selon laquelle l'énergie d'un système électronique dépend de la densité de charge. D'un point de vue historique, l'origine de la DFT remonte aux débuts du développement de la théorie quantique. En 1927, L.H. Thomas [46] et E. Fermi [47] ont été les premiers à avoir exprimé l'énergie d'un gaz homogène d'électrons en fonction de sa densité électronique. Cependant, les principaux inconvénients de ce modèle sont, d'une part, l'utilisation d'une forme simple de l'énergie cinétique et d'autre part la non-prise en compte des effets d'échange et de corrélations.

En 1929 P. A. Dirac [48] a amélioré le modèle de Thomas et Fermi en ajoutant le terme d'échange, qui est un terme d'origine purement quantique. Ultérieurement, J.C. Slater [49] a proposé un nouveau modèle amélioré basé sur un système d'électrons uniforme avec incorporation d'un potentiel local. Cette méthode est appelée la méthode Hartree-Fock-Slater. La DFT dans sa formulation moderne a été mise en œuvre, entre 1964 et 1965, par le trio constitué de Hohenberg, Kohn et Sham [50, 51]. Ces derniers ont établi une relation fonctionnelle

entre l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique et sa densité de charge.

## 2.2 Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation de base pour l'étude de la matière à l'état solide [52], qui à son tour décrit les systèmes cristallins périodiques (l'interaction des électrons avec les ions) :

$$H\Psi\left(\vec{R}_I, \vec{r}_i\right) = E\Psi\left(\vec{R}_I, \vec{r}_i\right) \quad (2.1)$$

$\vec{R}_I$  : Représente l'ensemble des coordonnées des noyaux.

$\vec{r}_i$  : Représente l'ensemble des coordonnées des électrons.

$\Psi$  : La fonction d'onde,  $E$  : L'énergie totale et  $H$  est l'Hamiltonien du système, donné par la relation suivante :

$$H = (T_e + T_N + U_{e-N} + U_{e-e} + U_{N-N}) \quad (2.2)$$

Les deux premiers termes désignent respectivement les opérateurs d'énergie cinétique des électrons ( $T_e$ ) et des noyaux ( $T_N$ ). Les trois termes suivants sont respectivement les opérateurs d'énergie d'interaction électron-noyaux ( $U_{e-N}$ ), d'énergie d'interaction électrons - électrons ( $U_{e-e}$ ) et des'énergie d'interaction noyaux - noyaux ( $U_{N-N}$ ).

$$T_e = - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \quad (2.3)$$

$$T_N = - \sum_I^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \quad (2.4)$$

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.5)$$

$$V_{NN} = \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_I z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.6)$$

$$V_{Ne} = - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (2.7)$$

$e$  : La charge de l'électron.  $M$  : Masse du noyau.  $m$  : Masse de l'électron  $Z_I, Z_J$  : Les nombres atomiques des noyaux ( $K$ ) et ( $L$ ) respectivement.  $\nabla_i$  : est le Lapalacien de la  $i^{\text{ieme}}$  particule (électron ou noyau), définit de la manière suivante :

$$\vec{\nabla}_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (2.8)$$

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$H\Psi = \left[ -\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_I^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \right] \Psi \quad (2.9)$$

En ce qui concerne l'équation de Schrödinger pour l'atome  $N$ , par exemple ( $Z = 14$ ), nous avons presque  $2 \times 10^{24}$  inconnus dans  $1\text{cm}^3$  car chaque atome contient  $3(Z + 1)N$  variables. Ainsi cette équation est impossible à résoudre, et pour lever ce problème nous mettons quelques approximations.

### 2.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation consiste à négliger le terme de l'énergie cinétique du noyau devant celui des électrons. En fait, la masse du proton est supérieure à la masse de l'électron 1836 fois, ce qui signifie que les électrons sont moins lourds et leur mouvement est plus rapide que les noyaux  $V_{NN} = cst, T_{NN} = 0$  [53].

Par conséquent, l'Hamiltonien total du système se compose d'un Hamiltonien électro-nique et d'un Hamiltonien nucléaire sous la forme :

$$H = V_{NN} + H_e \quad (2.10)$$

$$H_e = (T_e + U_{e-N} + U_{e-e}) \quad (2.11)$$

Ainsi, l'équation de Schrödinger pour les électrons devient :

$$H_e \Psi_e(\vec{R}, \vec{r}) = [T_e + U_{e-N} + U_{e-e}] \Psi_e(\vec{R}, \vec{r}) \quad (2.12)$$

Ce problème ne peut pas être résolu mathématiquement, donc nous faisons recours à une autre approximation qui est celle de Hartree-Fock.

### 2.2.2 Approximation de Hartree-Fock

Hartree a présenté un champ externe généré par les noyaux et le reste des électrons, où chaque électron peut se déplacer indépendamment des autres. Ainsi, nous pouvons simplifier

le problème de la multiplicité des électrons à un seul électron et l'Hamiltonien s'écrit donc comme suit :

$$H = \sum_i H_i \quad (2.13)$$

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i + U_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \quad (2.14)$$

$$U_i(\vec{r}_i) = - \sum_k \frac{Z_K e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_K^0|} \quad (2.15)$$

$U_i(\vec{r}_i)$  : L'énergie potentielle de l'électron  $i$  dans le champ de nucléation  $K$ .

$\vec{R}_K^0$  : Les positions des noyaux.

$$V_i(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.16)$$

$V_i(\vec{r}_i)$  : Le potentiel efficace de Hartree.

Et l'équation devient (2.14) :

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i + V(\vec{r}) \quad (2.17)$$

La fonction d'onde totale du système s'exprime comme le produit des fonctions d'état de tous les électrons :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = \prod_{i=1}^n \varphi_i(\vec{r}_i) \quad (2.18)$$

L'énergie totale du système est la somme des énergies correspondant à chaque état électronique :

$$E = \sum_i E_i \quad (2.19)$$

L'équation de Schrödinger pour les électrons devient :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i + U_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \right] \varphi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_i) \quad (2.20)$$

Fock a amélioré l'approximation de Hartree en introduisant le principe d'exclusion de Pauli dans le système électronique [54]. Par conséquent, la fonction d'onde prend une forme d'un déterminant dit le déterminant de Slater :

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_N) \\ \varphi_2(\vec{r}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2) & \dots & \varphi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n(\vec{r}_1) & \varphi_n(\vec{r}_2) & \dots & \varphi_n(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.21)$$

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

Bien que l'approche de Hartree-Fock a permis de prendre en considération le principe d'exclusion de Pauli, cette théorie ne donne de bons résultats que lorsqu'il s'agit de traiter de petits systèmes à savoir les molécules. En fait, pour les grands systèmes elle néglige les corrélations entre les électrons. Il est donc indispensable d'introduire une autre approche qui tient en compte non seulement de l'échange mais aussi de la corrélation entre les électrons pour de tels systèmes.

## 2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité a été la clé du grand développement que nous connaissons du calcul ab-initio en remplaçant le problème quantique à N corps, en un problème à un corps avec densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . La densité électronique permet d'illustrer les régions de l'espace où se trouvent le plus souvent les électrons.

### 2.3.1 Théorèmes de Thomas-Fermi

Thomas et Fermi ont exprimé l'énergie d'un système multi-électronique en fonction de sa densité. En remplaçant l'énergie cinétique par l'énergie d'un système électronique homogène [46, 55]. Elle s'écrit en fonction de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ , comme suit :

$$T_{TF} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}} d\vec{r} \quad (2.22)$$

Ainsi, l'énergie totale du modèle de Thomas-Fermi s'écrit :

$$E_{TF} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}} d\vec{r} + \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.23)$$

1<sup>ère</sup> terme : l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction de densité  $\rho(\vec{r})$

2<sup>ème</sup> terme : l'énergie d'interaction du système électronique de densité  $\rho(\vec{r})$  à un potentiel électrostatique externe  $V(\vec{r})$ .

3<sup>ème</sup> terme : le terme Hartree qui décrit l'interaction entre les électrons représentés par la densité de charge  $\rho(\vec{r})$ .

En 1930, P. A. Dirac a introduit un terme d'échange dans l'expression initiale du modèle de Thomas-Fermi afin de prendre en considération les effets d'échange et de corrélation, donc la relation de l'énergie totale devient :

$$E_{TFD} = E_{TF} - \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d\vec{r} \quad (2.24)$$

### 2.3.2 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Hohenberg et Kohn ont proposé deux théories [56], qui mettent en évidence que l'énergie totale du système électronique en interaction dans un potentiel externe (le potentiel du noyau) est une fonction unique de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (2.25)$$

En conséquence, la détermination du système hamiltonien et le calcul des différentes propriétés de la substance étudiée dépendent de la détermination de la densité électronique. Ils ont également montré l'existence d'une fonction  $E(\rho)$  exprimant l'énergie minimale en fonction de la densité électronique  $\rho$  et qu'il s'agit de l'état fondamental exact de la densité électronique  $\rho$  :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{en}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.26)$$

Où  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  est la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn, existant pour tout type de système et exprimée par :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V[\rho(\vec{r})] \quad (2.27)$$

$T[\rho(\vec{r})]$  : Est l'énergie cinétique.

$V[\rho(\vec{r})]$  : Est l'interaction entre l'électron et l'électron.

La connaissance de cette fonction universelle nous permet de calculer l'énergie totale du système et la densité électronique en plus les propriétés dans l'état fondamental. Cependant, l'expression analytique pour cette fonction est inconnue ce qui est un obstacle pour utiliser cette approche et à partir de là nous faisons recours à d'autres approximations.

### 2.3.3 Les équations de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham ont développé une méthode pratique pour trouver l'énergie de l'état fondamental à partir de sa densité électronique [57]. En remplaçant un système réel à plusieurs électrons en interaction par un système imaginaire d'électrons non réactifs, de même densité électronique  $\rho(\vec{r})$ , on peut alors définir l'équation :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(\vec{r})^* \varphi_i(\vec{r}) \quad (2.28)$$

L'énergie totale des électrons donnée par :

$$E_e = T + V \quad (2.29)$$

$T$  : L'énergie cinétique du gaz électronique avec interaction.

$V$  : L'énergie potentielle d'interaction. électrons-électrons.

L'énergie de Hartree-fock donnée par :

$$H_{HF} = T_0 + (V_H + V_x) \quad (2.30)$$

$T_0$  : L'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction.

$V_H$  : L'énergie potentielle de Hartree.

$V_x = V - V_H$  : Le potentiel d'échange des électrons.

$V_c = T - T_0$  : Le potentiel de corrélation des électrons.

$V_{xc} = V_x + V_c$  : Le potentiel d'échange-corrélation.

L'expression de l'énergie d'un système contenant  $N$  électrons interagissant entre eux prend la forme suivante :

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H(\rho) + V_{xc}(\rho) + V_{\text{ext}}(\rho) \quad (2.31)$$

$V_{\text{ext}}$  : Décrit l'interaction électrons-noyaux et noyaux-noyaux.

Donc l'équation de Kohn et Sham s'écrit sous la forme :

$$(T + V_{ei}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (2.32)$$

## 2.3.4 Fonctionnelle d'échange et de corrélation

La précision des résultats obtenus en résolvant les équations de Kohn-Sham dépend de l'approximation utilisée pour construire  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ . Par conséquent, le calcul de l'énergie et la possibilité de corrélation croisée dépendent de différentes approximations, à savoir : l'approximation LDA et l'approximation de gradient généralisé GGA, qui sont largement utilisées.

### 2.3.4.1 Approximation de la densité locale (LDA)

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le système étudié se comporte localement comme un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho(\vec{r})$ . Ainsi, la fonction d'énergie

d'échange et corrélation est donnée par l'intégration de la fonction de densité en tout point de l'espace :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int_{\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho)} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC} d\vec{r}^3 \quad (2.33)$$

$\varepsilon_{xc}^{hom}$  est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène par particule de densité  $\rho(\vec{r})$ . Explicitement, elle peut être séparée en terme d'échange  $\varepsilon_x^{hom}$  et terme de corrélation.

$$\varepsilon_c^{hom} = \varepsilon_{xc}^{hom} + \varepsilon_x^{hom} \quad (2.34)$$

En tenant en compte d'état de spin, l'énergie d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{XC}^{LDA}\{\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})\} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}\{\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})\} d\vec{r}^3 \quad (2.35)$$

L'approximation LDA permet de décrire correctement les systèmes dotés d'une densité électronique variant faiblement dans l'espace. Par contre elle présente certaines limites : quelques grandeurs sont surestimées comme les énergies de liaisons, et d'autres sont sous-estimées telles que les valeurs du gap des matériaux semi-conducteurs et isolants.

### 2.3.4.2 Approximation du gradient généralisé GGA

L'approximation dite du gradient généralisé (GGA), qui est appelée approximation non locale a été développée en exprimant les énergies d'échange et de corrélation en fonction de la densité et également en fonction de son gradient  $\nabla\rho(\vec{r})$ . Ce type de fonction est donné par l'équation [58, 59] :

$$E_{XC}^{GGA}\{\rho(\vec{r})\} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}\{\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})\} d\vec{r}^3 \quad (2.36)$$

Cette fonction est une somme de deux contributions à savoir d'échange et de corrélation :

$$E_{XC}^{GGA}\{\rho(\vec{r})\} = E_X^{GGA}\{\rho(\vec{r})\} + E_C^{GGA}\{\rho(\vec{r})\} \quad (2.37)$$

L'approximation GGA fournit une meilleure description que l'approximation LDA pour les propriétés structurales et les énergies de liaison, elle donne d'excellents résultats dans les propriétés mécaniques, par exemple, les constantes d'élasticité.

### 2.3.4.3 Les fonctionnelles Hybrides

En général, les approximations GGA donnent des résultats satisfaisants comparant aux approximations LDA, cependant leur inconvénient est qu'elles ne prennent que les effets

des corrélations à court terme. Pour prendre en considération explicitement le caractère non-local l'utilisation des fonctionnelle d'échange corrélation appelées hybrides s'imposent. Les fonctionnelles hybrides consistent en une combinaison de HF, GGA et LDA pour décrire la partie exacte d'échange et de corrélation. Parmi les fonctions les plus populaires actuellement sont B3LYP [60, 61], et HSE [62] plus couteuse en temps d'exécution [63, 64].

## 2.4 Résolution de l'équation Kohn-Sham

Toutes les méthodes de calcul de la structure des bandes d'énergie dépendent en principe de la théorie de la fonction de densité (DFT), et sont disposés en fonction de leur utilisation de la densité, de potentiel et orbitales de Kohn-Sham [65], La méthode d'onde plane dépend des orbitales de Kohn-Sham, sa fonction d'onde de base est :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \varphi_j(\vec{r}) \quad (2.38)$$

$C_{ij}$  : les coefficients de développement.

Pour résoudre les équations de Kohn et Sham, les coefficients  $C_{ij}$  des orbitales occupées qui réduisent l'énergie totale doivent être déterminés. Pour cela on effectue un cycle d'itérations cohérent qui se résume aux étapes suivantes :

- ① Commencer par une densité d'essai pour la première itération  $\rho_{in}(r)$ .
- ② Calculer la densité et du potentiel d'échange corrélation pour un point.
- ③ Résoudre l'équation de Kohn-Sham.
- ④ Calculer la nouvelle densité  $\rho_{out}(r)$  Vérifier le critère de convergence (en comparant l'ancienne et la nouvelle densité).
- ⑤ Vérifier le critère de convergence (en comparant l'ancienne et la nouvelle valeur de densité).
- ⑥ Calculer les différents grandeurs physiques (Energie, forces, ...)
- ⑦ Fin de calcul.

Figure (2.1) illustre la méthode adoptée pour la résolution du problème auto cohérent de Kohn et Sham.

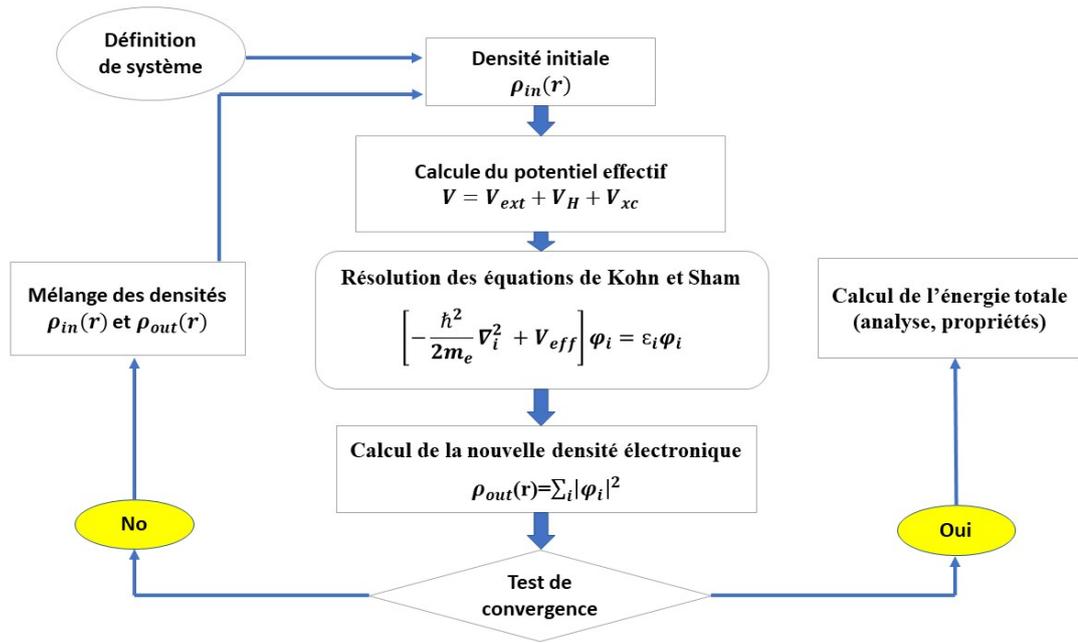


FIGURE 2.1 – Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham [65].

### 2.4.1 Les pseudo-potentiels

L'idée du pseudo potentiel [66] est de considérer que seuls les électrons de valence contribuent aux liaisons chimiques du système. La technique consiste à remplacer le vrai potentiel coulombien et les effets des électrons du cœur par un potentiel effectif agissant uniquement sur les électrons de valence. Le pseudo-potentiel et la pseudo-fonction d'onde des électrons de cœur ont la même forme que le potentiel et la fonction d'onde réels au de la d'un certain rayon de coupure.

L'approximation du pseudo-potentiel présente un grand intérêt dans le calcul théorique de la structure électronique de la matière, car elle permet de ne traiter explicitement que les électrons de valence, permettant ainsi un gain important dans les ressources informatique nécessaire aux calculs. Cette approche 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, les électrons du cœur (en grand nombre) sont eux fortement liés au noyau atomique et donc peu sensible à l'environnement proche de l'atome.

La méthode des pseudo-potentiels exploite ceci en retirant les électrons du cœur du calcul et remplaçant ces derniers et le fort potentiel des noyaux par un potentiel effectif, plus ou

moins attractif que le potentiel créé par le noyau et les électrons du cœur. C'est ce potentiel effectif qui est appelé pseudo-potential, voir Figure (2.2).

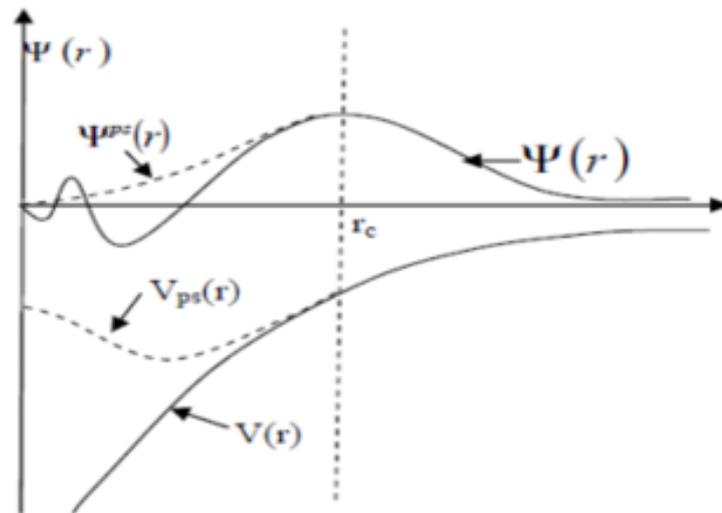


FIGURE 2.2 – Schéma du potentiel de tous électrons (lignes continues) et pseudo-potential (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes [66].

#### 2.4.1.1 Pseudo potential a norme conserve

En 1979, l'efficacité des potentiels parasites s'est grandement améliorée, grâce à la méthode proposée par Hamann, Schletter et Chiang [67] qui consiste à extraire les potentiels parasites des principes de base du calcul des atomes. Cette méthode nécessite que les résultats présentés par la méthode du pseudo-potential soient compatibles avec les résultats du calcul impliquant tous les électrons, non seulement pour les valeurs propres, mais aussi pour les fonctions d'onde de valence en dehors de la région centrale, et que la charge dans la région centrale devrait converger de manière similaire à la charge réelle dans cette zone ; Pour cette raison, ce genre de pseudo-potential est dit avoir un critère réservé. Cette dernière condition apparaît nécessaire pour obtenir des pseudo-potentials de qualité. Avec le concept de conservation de la norme, la pseudo-fonction d'onde est construite de telle sorte qu'elle soit égale à la fonction d'onde et le pseudo-potential est construit de telle sorte qu'il soit égal au potentiel à l'extérieur du rayon  $r_c$  autour de l'atome. A l'intérieur de  $r_c$  la pseudo-fonction et la fonction d'onde de valence sont différentes mais leurs normes sont conditionnées pour être identiques.

Ainsi, le pseudo-potential à norme conservé doit remplir les caractéristiques suivantes :

- L'utilisation du plus petit nombre possible de d'ondes plates devrait être autorisée.

- Il doit être transformateur, c'est-à-dire que dans différents cercles chimiques, le même semi-cumin peut être utilisé.
- La densité de charge générée à l'aide de la pseudo fonction doit reproduire la densité de charge de valence générée à l'aide de la fonction d'onde vraie avec une grande précision.

### 2.4.1.2 Pseudo potentiel de Vanderbilt (ultra-soft)

La fonction d'onde est divisée en deux régions : la région intérieure (cœur ou lissée) et la région extérieure (vraie) des fonctions d'onde comme le montre la figure (2.2) selon le rayon de coupure  $r_c$ . Si le rayon de coupure est augmenté la pseudo fonction est plus lisse et avec moins de précision.

Vanderbilt (1990) a établi une nouvelle classe de pseudo-potentiels dans lesquels les fonctions d'onde peuvent être lisses dans la région cœur [68], qu'il a appelées « ultra-soft ». Le potentiel pseudo-Vanderbilt sous-estime considérablement les valeurs d'énergie de séparation nécessaires pour décrire les orbitales de position. C'est-à-dire qu'un rayon de coupure plus grand est utilisé pour le pseudo-potentiel naturellement conservé, et il est donc nécessaire d'augmenter la densité électronique autour des atomes pour récupérer leurs charge perdue.

L'approche Vanderbilt est généralement utilisée pour traiter les états peu profonds de cœur comme valence. L'avantage de cette méthode réside dans la précision, la convergence rapide et donc la réduction du temps et du coût des calculs.

## 2.4.2 Les ondes planes et théorème de Bloch

### 2.4.2.1 Théorème de Bloch

La description des réseaux cristallins est basée sur l'hypothèse que les atomes adoptent des positions régulières. Ces positions d'équilibres forment une structure qui se répète dans les trois directions de l'espace et d'une façon infinie.

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}) \quad (2.39)$$

$V(\vec{r})$  : Est le potentiel externe agissant sur les électrons d'un tel système.

$\vec{R}$  : Est un vecteur de translation du réseau direct correspondant à une combinaison linéaire des trois vecteurs du maille primitive :

$$\vec{R} = l_1 \vec{\alpha}_1 + l_2 \vec{\alpha}_2 + l_3 \vec{\alpha}_3 \quad (2.40)$$

La variance par symétrie de translation a été décrite d'une façon plus avantageuse par le théorème de Bloch en 1928 [14], dans lequel toute fonction mono-électronique d'un réseau cristallin  $\varphi_J^K(\vec{r})$  peut-être exprime comme le produit d'une onde plane  $e^{i(\vec{k}\vec{r})}$  par une fonction périodique de même périodicité que le cristal.

$$\varphi_J^K(\vec{r}) = U_J^K(\vec{r}) e^{i(\vec{k}\vec{r})} \quad (2.41)$$

avec :

$$U_J^K(\vec{r} + \vec{R}) = U_J^K(\vec{r}) \quad (2.42)$$

J : Est le vecteur d'onde de la première zone de Brillouin du réseau réciproque.

k : Est l'indice de bande.

### 2.4.2.2 La méthode onde planes

L'ensemble des ondes planes est une base de projection des fonctions d'ondes, qu'on retrouve dans de nombreux codes comme CASTEP, Abinit et VASP. Dans le cadre de la théorie de la DFT, la base des ondes planes doit satisfaire à des conditions aux limites périodiques. La composition en onde plane des fonctions d'onde  $\varphi_j^k(\vec{r})$  consiste à exprime ces fonctions à partir de séries de Fourier :

$$\varphi_j^k(\vec{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_G C_j^k(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (2.43)$$

$\vec{k}$  et  $\Omega$  : Représentent respectivement le vecteur du réseau réciproque et le volume due cellule de simulation.

### 2.4.3 Echantillonnage de la 1ère zone de Brillouin

Comme décrit précédemment, la variable principale par laquelle l'énergie totale d'un système est évaluée est la densité de charge électronique ainsi que de nombreuses autres propriétés dérivées. Elle peut être exprimée comme une intégrale dans la première zone de Brillouin pour le cas d'un cristal idéal :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \int \left| \varphi_i(\vec{r}, \vec{k}) \right|^2 d\vec{r}^3 = \frac{2\pi}{V_{ZB}} \sum_i \int \left| \varphi_i(\vec{r}, \vec{k}) \right|^2 d\vec{k}^3 \quad (2.44)$$

Où,  $V_{ZB}$  est le volume de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin. La densité de charge est évaluée en remplaçant l'intégrale sur la première zone de Brillouin par une somme pondérée sur un nombre fini de points  $k$ , telle que :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{2\pi}{V_{ZB}} \sum_i \sum_k w_k \left| \varphi_i(\vec{r}, \vec{k}) \right|^2 d\vec{k}^3 \quad (2.45)$$

Les points  $k$  doivent être sélectionnés ainsi que les facteurs de pondération  $w_k$  qui permettent d'évaluer avec précision la densité de charge. Monkhorst-Pack [69] a proposé une méthode parmi les plus populaires qui permet d'échantillonner à partir de la première zone de Brillouin en utilisant une grille uniforme.

## 2.5 Code CASTEP

CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) est un programme développé par le Professeur M. C Payne [70] et commercialisé par Biovia. C'est un programme basé sur les lois de la mécanique quantique et utilise la théorie de la fonctionnelle de la densité pour résoudre le problème à N corps pour un système soumis à des conditions aux limites périodiques. Il renseigne sur les énergies totales, les forces et les contraintes exercées sur le système atomique et permet ainsi de calculer l'ensemble des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques d'un solide cristallin.

Il est possible d'améliorer la géométrie de la structure pour obtenir une structure stable. Cela se fait en effectuant un processus itératif dans lequel les coordonnées des atomes et les paramètres de réseau sont réglés de sorte que toute l'énergie de la structure soit réduite au minimum. Pour résoudre l'équation de Kohn-Sham, la méthode pseudo-potential et onde plane (PP-PW) est utilisée, avec plusieurs approximations du terme d'échange et de corrélation (LDA, GGA ou hybride fonctionnel HSE).

## 2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les principes généraux de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous avons mis en évidence les simplifications requises pour pouvoir appliquer cette théorie. Nous avons commencé par l'approximation de Born Oppenheimer, de Hartree et de Hartree-Fock pour résoudre l'équation de Schrödinger. Par la suite nous avons présenté les points fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité et les

équations de Kohn et Sham. Cette théorie est exacte pour l'état fondamental mais difficile à appliquer, pour cela des approximations doivent être introduites aux termes d'échange et de corrélation. Parmi ces approximations nous nous sommes intéressée aux plus simples et accessibles et aux plus performantes comme les fonctionnelles hybrides.

# CHAPITRE 3

## ÉTUDE DES COMPOSÉS $\text{KGaQ}_2$ DE PHASE MONOCLINIQUE

### 3.1 Introduction

Dans ce chapitre nous avons étudié pour la première fois certaines des propriétés physiques de base telles que les propriétés électroniques, élastiques et optiques des composés  $\text{KGaQ}_2$  (Q= S, Se et Te) dans la structure monoclinique. Nous espérons que ces résultats serviront de guide pour les études futures de ces matériaux.

### 3.2 Structure cristalline des composés ternaires $\text{KGaQ}_2$

Les composés  $\text{KGaQ}_2$  (Q = S, Se et Te) cristallisent dans le groupe spatial C2/c (N° :15) du système monoclinique et adoptent le type de structure  $\text{KInS}_2$  [10], avec seize unités de formulaire  $\text{KGaQ}_2$  dans la cellule conventionnelle comme il est illustré à la figure (3.1). La structure est constituée de couches bidimensionnelles  $\infty^2 | \text{GaS}_2^- |$  séparées par des cations alcalimétaux A+. Les  $\infty^2 | \text{GaS}_2^- |$  couches s'empilent perpendiculairement à l'axe C. Les composantes de base des composés de titre sont les supertétraèdres  $\text{Ga}_4\text{Q}_{10}$ , qui sont formés par la condensation de quatre tétraèdres  $\text{GaQ}_4$  (voir la figure 3.1). Ces tétraèdres sont légèrement déformés dans les cristaux  $\text{KGaQ}_2$ . Les couches bidimensionnelles sont formées par fusion des supertétraèdres,  $\text{Ga}_4\text{Q}_{10}$ , partageant quatre atomes Q de sommé entre eux, pour former les couches  $[\text{GaQ}_2]^-$ .

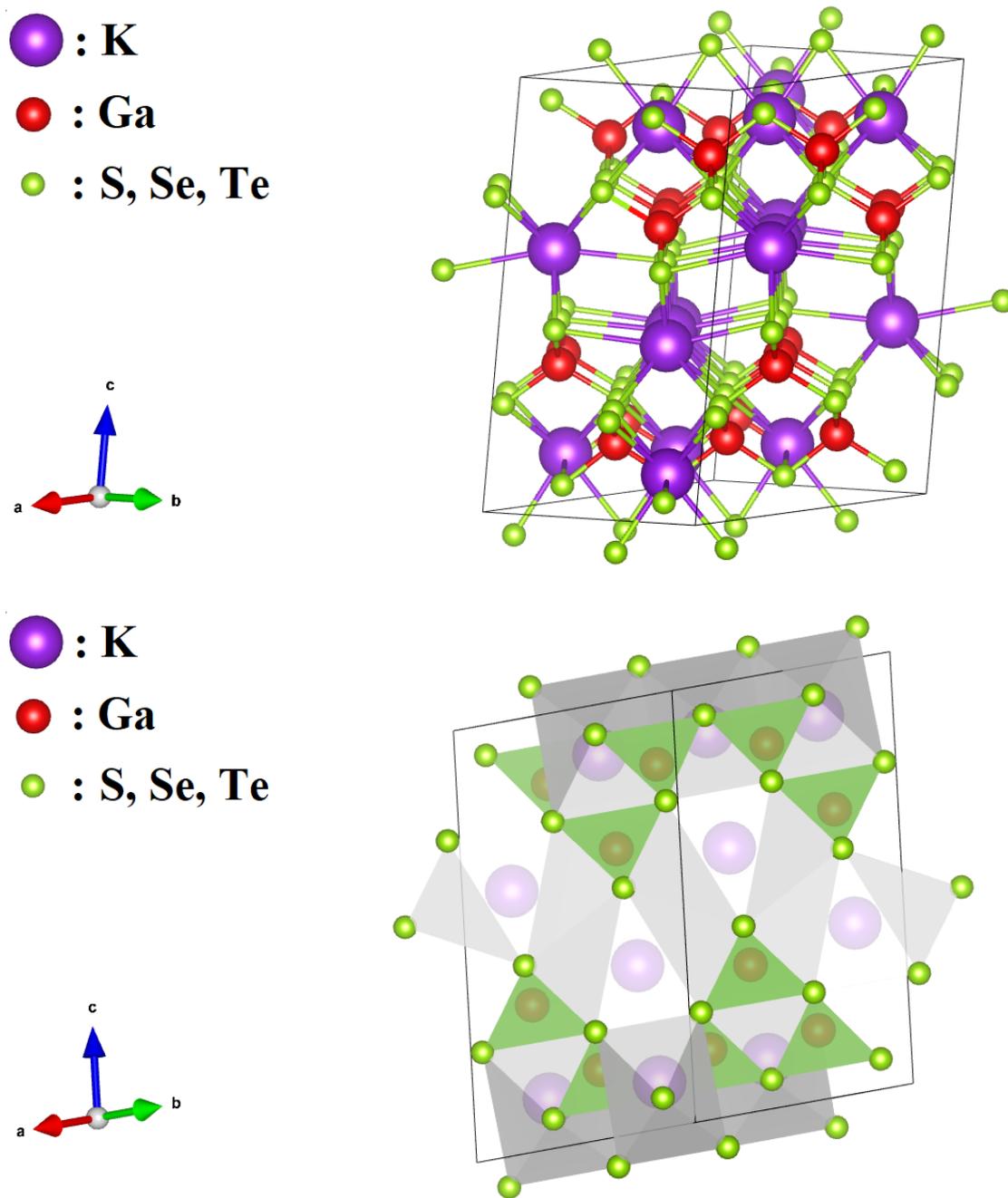


FIGURE 3.1 – Une cellule unitaire de composés monocliniques  $\text{KGaQ}_2$  (S, Se, Te) et représentation polyédrique des couches ordonnées.

### 3.3 Méthode de calcul et les paramètres de convergence

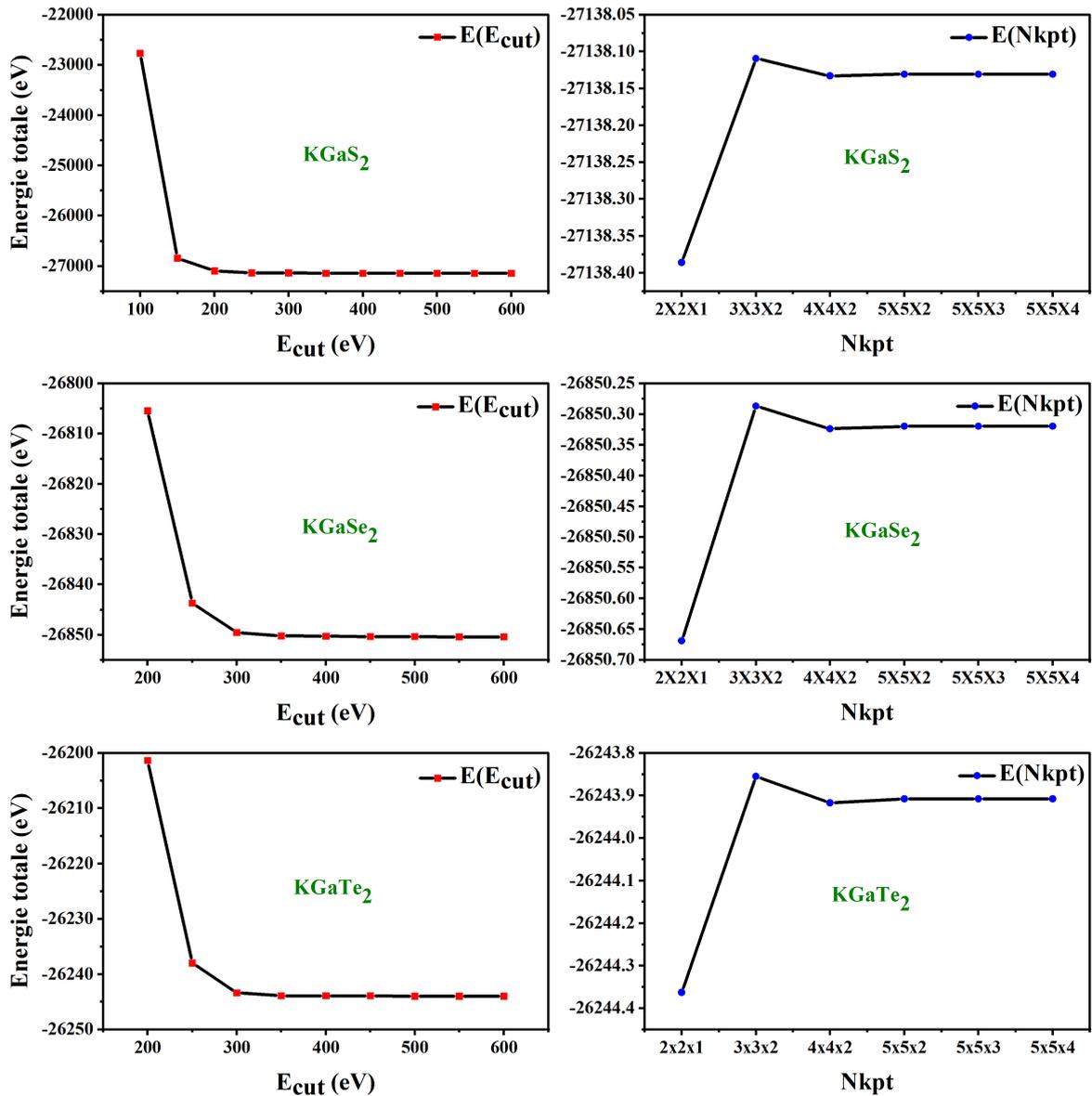
#### 3.3.1 Détail du calcul

Nous avons effectué les calculs en utilisant la méthode de pseudo-potential (PP) plane-wave (PW) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) telle qu'implémentée dans le code CASTEP [71]. Le potentiel de corrélation d'échange a été traité dans une approximation de gradient généralisée dans le schéma de GGA-PBE [72] et GGA-PBE-SOL [73]. L'interaction valence-noyau a été décrite par Vanderbilt ultra-soft pseudo potentials [68], qui réduisent considérablement la dimension requise de la base plane-onde par rapport au pseudo potentiel de conservation de la norme. Les orbitales électroniques K :  $3s^2 3p^6 4s^1$ , Ga :  $3d^{10} 4s^2 4p^1$ , S :  $3s^2 3p^4$ , Se :  $3d^{10} 4s^2 4p^4$  et Te :  $4d^{10} 5s^2 5p^4$  ont été explicitement traitées comme des états électroniques de valence. Les fonctions d'ondes électroniques de Valence ont été étendues sur une base d'ondes planes tronquées à une énergie d'ondes planes maximale (l'énergie de coupure) de 450 eV. La zone de Brillouin est échantillonnée avec le schéma Monkhorst–Pack en utilisant un maillage  $5 \times 5 \times 3$  k-points [69]. Pour la relaxation des paramètres de réseau et des coordonnées atomiques, la méthode Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [74]. Dans la présente étude, l'approche contrainte-contrainte [75] a été utilisée pour adopter les constantes élastiques monocristallines  $C_{ij}$ . L'approximation (GGA-PBE) a été utilisée pour le calcul des constantes élastiques de nos composés  $\text{KGaQ}_2$  (Q = S, Se, Te).

#### 3.3.2 Choix des paramètres de convergence $E_{cut}$ et $N_{kpt}$

La première étape dans ce calcul consiste à choisir la base des fonctions d'ondes et préciser les valeurs des paramètres importants d'entrées, qui influent sur le temps et la précision de calcul. Il est impératif de tester la convergence des paramètres de la méthode (PP-PW) avec un pseudo potentiel ultra-doux (soft). Dans cette méthode il existe deux paramètres essentiels qui doivent être déterminés afin de décrire parfaitement les systèmes étudiés. Le premier paramètre est l'énergie de coupure  $E_{cut}$ . Le deuxième paramètre est le nombre de points k utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin irréductible. Cette intégration consiste en l'évaluation de la somme sur les états occupés en utilisant les opérations de symétrie pour réduire le nombre d'intégrale nécessaire au calcul des quantités physiques qui

nous intéressent (densité électronique, énergie totale. . .). Les équations de Kohn-Sham sont résolues dans l'espace réciproque en prélevant des points spéciaux discrets dans la zone de Brillouin. Les orbitales de Kohn-Sham sont décomposées sur une base d'onde plane. Cependant, cette décomposition n'est exacte que si cette base est infinie, c'est pratiquement impossible. Par conséquent, il nous faut tronquer cette base par la valeur de l'énergie cinétique de l'onde plane dont la fréquence est la plus élevée. Cette énergie est appelée énergie de coupure (cut-off), qui influe directement sur le choix de la taille de l'ensemble de base d'onde plane sur lequel s'expriment les orbitales de Kohn-Sham. On peut considérer que la taille de base est suffisante lorsque l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure atteint une valeur stationnaire, par conséquent, on dit que l'énergie totale est convergée. Pour les matériaux  $\text{KGaQ}_2$  (Q= S, Se, Te) la convergence par rapport à la taille de base et la variation relative de l'énergie  $\left(\frac{E_f - E_i}{E_f} \leq 10^{-6}\right)$  pour le choix de  $E_{cut}$  doit être désigné soigneusement pour obtenir une bonne représentation de la fonction d'onde. Pour obtenir les bonnes valeurs de  $E_{cut}$  et le nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du système avec précision, on fixe la valeur de  $N_{kpt}$  égale à  $5 \times 5 \times 2$  et on varie les valeurs  $E_{cut}$  allant de 200 eV à 500 eV, pour chacune de ces valeurs ensuite on calcule l'énergie totale. On a montré que l'énergie totale converge dans les limites de 450 eV, pour les composés  $\text{KGaQ}_2$  sur les figures (3.2).

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

### 3.4 Étude structurale des composés $\text{KGaQ}_2$

#### 3.4.1 Optimisation des paramètres structuraux des composés $\text{KGaQ}_2$

Pour obtenir une structure plus stable, il est nécessaire de l'améliorer après avoir déterminé les paramètres d'affinité en optimisant les paramètres du réseau et les positions atomiques à l'aide de la technique de miniaturisation Broyden Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS). Les paramètres structuraux des composés étudiés sont utilisés comme des données.

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

- ⇒ 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).

### 3.4.2 Propriétés structurales des composés $\text{KGaQ}_2$

Les paramètres structuraux  $\text{KGaQ}_2$  (Q = S, Se, Te) ont été optimisés en fonction de l'énergie, en utilisant les données cristallographiques expérimentales dans le modèle de structure initial [7, 9, 10]. Les paramètres structuraux calculés pour les composés considérés sont reportés dans les tableaux (3.1) et (3.2). À partir du tableau (3.1), on peut clairement observer que les valeurs calculées pour les paramètres structuraux sont très proches des valeurs expérimentales, en utilisant les deux approximations. L'écart relatif maximal est d'environ 1,90 % pour les paramètres de réseau a et b, et de 2,04 % pour c. L'approche GGA-PBE-SOL donne un écart relatif plus faible que celui de GGA-PBE pour ces composés ternaires. Le paramètre de réseau c et le volume de la maille augmentent lorsque l'atome Q est remplacé par S, Se et Te. Ce résultat attendu est dû à l'augmentation du rayon atomique (R) de l'atome Q :  $R^S = 1,09$  Å ,  $R^{Se} = 1,22$  Å ,  $R^{Te} = 1,42$  Å. Comme le montre le tableau (3.2), les coordonnées atomiques calculées des composés  $\text{KGaQ}_2$  concordent bien avec les valeurs mesurées correspondantes. L'écart relatif de nos valeurs calculées pour les coordonnées atomiques internes par rapport aux données expérimentales correspondantes est de quelques pour cent.

TABLEAU 3.1 – Paramètres de réseau optimisés (a, b et c, en Å), volume de la maille (V, en Å<sup>3</sup>), l'angle  $\beta$  (°) et densité de masse ( $\rho$ , en g/cm<sup>3</sup>) comparés aux données expérimentales disponibles pour les composés KGaS<sub>2</sub>, KGaSe<sub>2</sub> et KGaTe<sub>2</sub>.

+	Approach		a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\beta$ (°)
KGaS <sub>2</sub>	GGA-PBE	Cal	10,572	10,583	14,921	1642,56	2,863	100,23
	GGA-PBESOL		10,566	10,571	14,905	1638,52	2,804	100,08
		Exp [7]	10,425	10,442	14,791	1584,92	2,899	100,16
KGaSe <sub>2</sub>	GGA-PBE	Cal	11,027	11,018	15,537	1857,72	3,913	100,14
	GGA-PBESOL		10,992	10,986	15,490	1841,46	3,848	100,10
		Exp [9]	10,945	10,947	15,314	1805,73	3,959	100,18
		Exp [10]	10,878	10,872	15,380	1790,29	/	100,18
KGaTe <sub>2</sub>	GGA-PBE	Cal	11,992	11,993	16,843	2382,74	4,154	100,27
	GGA-PBESOL		11,963	11,964	16,810	2367,63	4,085	100,24
		Exp [9]	11,768	11,775	16,503	2249,51	4,299	100,36

TABLEAU 3.2 – Coordonnées atomiques calculées et expérimentales (x, y, z) pour KGaS<sub>2</sub>, KGaSe<sub>2</sub> et KGaTe<sub>2</sub>. W.P. : Positions de Wyckoff.

	Atom	W.P.	X		Y		Z	
			Cal.	Exp [7]	Cal.	Exp [7]	Cal.	Exp [7]
KGaS <sub>2</sub>	<b>K1</b>	<b>8f</b>	0,46433	0,46500	0,31251	0,31200	0,11026	0,10900
	<b>K2</b>	<b>8f</b>	0,28474	0,28500	0,06180	0,06300	0,38835	0,39000
	<b>Ga1</b>	<b>8f</b>	0,14510	0,14500	0,43596	0,43600	0,33746	0,33800
	<b>Ga2</b>	<b>8f</b>	0,10172	0,10200	0,18926	0,18900	0,16289	0,16300
	<b>S1</b>	<b>8f</b>	0,25529	0,25500	0,31238	0,31000	0,25049	0,25000
	<b>S2</b>	<b>8f</b>	0,20530	0,19900	0,06295	0,06200	0,07063	0,07600
	<b>S3</b>	<b>8f</b>	0,04508	0,04500	0,31287	0,31300	0,43290	0,43200
	<b>S4</b>	<b>4e</b>	0,00000	0,00000	0,56762	0,57000	0,25000	0,25000
	<b>S5</b>	<b>4e</b>	0,00000	0,00000	0,05739	0,06000	0,25000	0,25000
KGaSe <sub>2</sub>	<b>Atom</b>	<b>W.P</b>	<b>Cal.</b>	<b>Exp [10]</b>	<b>Cal.</b>	<b>Exp [10]</b>	<b>Cal.</b>	<b>Exp [10]</b>
	<b>K1</b>	<b>8f</b>	0,46633	0,46453	0,31561	0,31320	0,10851	0,10870
	<b>K2</b>	<b>8f</b>	0,28531	0,28401	0,06133	0,06195	0,38558	0,38710
	<b>Ga1</b>	<b>8f</b>	0,14460	0,14545	0,43697	0,43601	0,33735	0,33748
	<b>Ga2</b>	<b>8f</b>	0,10224	0,10178	0,19011	0,18898	0,16274	0,16239
	<b>Se1</b>	<b>8f</b>	0,25871	0,25913	0,31335	0,31229	0,25055	0,25004
	<b>Se2</b>	<b>8f</b>	0,20389	0,20432	0,06202	0,06225	0,06817	0,06747
	<b>Se3</b>	<b>8f</b>	0,04347	0,04626	0,31544	0,31289	0,43500	0,43495
	<b>Se4</b>	<b>4e</b>	0,00000	0,00000	0,57277	0,57185	0,25000	0,25000
<b>Se5</b>	<b>4e</b>	0,00000	0,00000	0,05549	0,05366	0,25000	0,25000	
KGaTe <sub>2</sub>	<b>Atom</b>	<b>W.P</b>	<b>Cal.</b>	<b>Exp [9]</b>	<b>Cal.</b>	<b>Exp [9]</b>	<b>Cal.</b>	<b>Exp [9]</b>
	<b>K1</b>	<b>8f</b>	0,46738	0,46400	0,31435	0,31600	0,10738	0,10920
	<b>K2</b>	<b>8f</b>	0,28400	0,28400	0,06480	0,06000	0,38007	0,38600
	<b>Ga1</b>	<b>8f</b>	0,14707	0,14620	0,43580	0,43720	0,33738	0,33730
	<b>Ga2</b>	<b>8f</b>	0,60250	0,60260	0,68749	0,68790	0,16128	0,16200
	<b>Te1</b>	<b>8f</b>	0,24150	0,24200	0,31190	0,31280	0,24733	0,24800
	<b>Te2</b>	<b>8f</b>	0,20136	0,20340	0,05926	0,06240	0,06465	0,06490
	<b>Te3</b>	<b>8f</b>	0,05047	0,04570	0,31104	0,31270	0,43619	0,43540
	<b>Te4</b>	<b>4e</b>	0,00000	0,00000	0,57430	0,56600	0,25000	0,25000
<b>Te5</b>	<b>4e</b>	0,00000	0,00000	0,04985	0,05900	0,25000	0,25000	

## 3.5 Propriétés électroniques des composés $\text{KGaQ}_2$

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 des bandes, la densité des états et la densité de charge.

### 3.5.1 Bandes d'énergie

La figure (3.3) décrit les structures de bande d'énergie calculées le long des lignes de haute symétrie dans la 1er zone de Brillouin irréductible pour les trois matériaux  $\text{KGaS}_2$ ,  $\text{KGaSe}_2$  et  $\text{KGaTe}_2$  en utilisant les approximations GGA-PBE et GGA-PBE-SOL. Le point le plus bas de la bande de conduction et le point le plus haut de la bande de valence sont situés au point G (centre de la zone de Brillouin), ainsi ces composés semi-conducteurs sont à gap direct. L'électronégativité des anions individuels liés aux cations a également été identifiée comme un facteur majeur déterminant le degré de courbure de l'écart de bande dans les composés [76]. L'échelle de Pauling est la méthode la plus fréquemment utilisée pour comparer les électronégativités. Les valeurs électronégatives des atomes S, Se et Te sont de 2,58, 2,55 et 2,10, respectivement, selon l'échelle de Pauling. La diminution des valeurs d'écart de bande pourrait être affectée par la diminution de l'électronégativité de S, Se et Te. Les valeurs estimées de l'écart de bande via l'approximation GGA-PBE sont 2,60 eV, 1,90 et 1,24 eV pour  $\text{KGaS}_2$ ,  $\text{KGaSe}_2$  et  $\text{KGaTe}_2$ , respectivement. Les valeurs des gaps calculées avec l'approximation GGA-PBE-SOL sont 2,11 eV, 1,76 et 1,09 eV pour  $\text{KGaS}_2$ ,  $\text{KGaSe}_2$  et  $\text{KGaTe}_2$ , respectivement. Il est bien connu que l'approche GGA sous-estime la valeur de l'écart de bande. Pour le composé  $\text{KGaSe}_2$ , le GGA-PBE donne une meilleure valeur de gap que l'approximation GGA-PBE-SOL par rapport à la valeur expérimentale qui est de 2,60 eV avec un écart relatif d'environ 26% [10]. La partie la plus basse de la bande de conduction des composés provient principalement des états s et p des atomes de chalcogénure, qui se déplace vers l'énergie supérieure des composé  $\text{KGaS}_2$  au  $\text{KGaTe}_2$ .

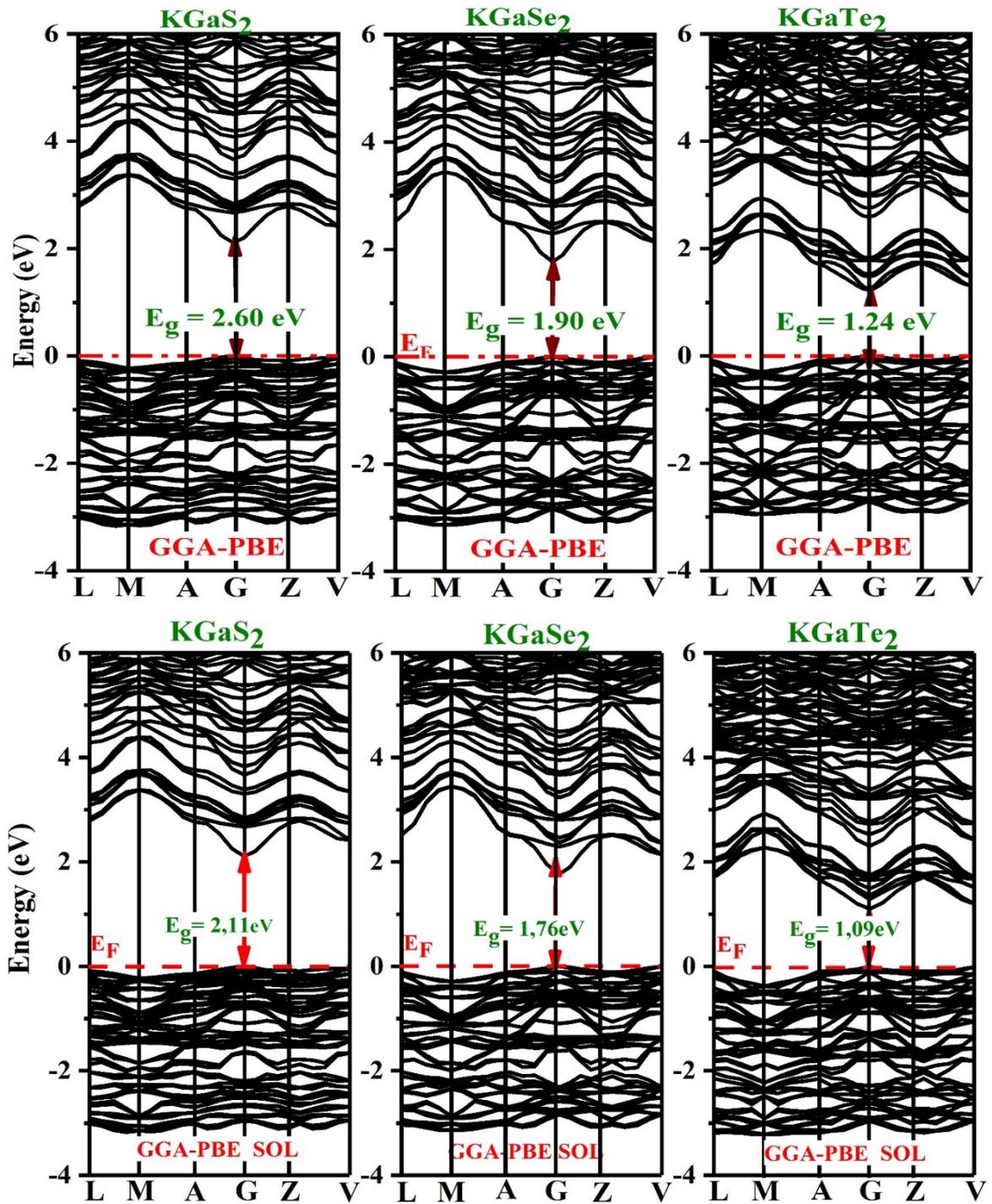


FIGURE 3.3 – Structures de bande des composés  $\text{KGaS}_2$ ,  $\text{KGaSe}_2$  et  $\text{KGaTe}_2$  calculées en utilisant les approximations GGA-PBE et GGA-PBESOL.

### 3.5.2 Densité d'états électronique

Les bandes peuvent être attribuées en fonction de la densité totale des états (TDOS) et de la densité atomique projetée des états PDOS, représentée à les figures (3.3 ,3.4 et 3.5) pour les composés considérés. On peut observer que les spectres DOS des matériaux étudiés sont presque similaires. Ce résultat implique une similarité dans la liaison chimique. Les bandes de valence comprennent quatre régions importantes. La première région contient trois pics c'est plus adéquat. Le premier pic centré à environ -13,9 eV, est principalement dû à la Ga-d et à une petite contribution des états Q-p. Le second, situé autour de -12,3 eV, est dominé par K-p et la faible contribution des états Q-s. Le troisième pic, situé à -10,6 eV, est principalement originaire de la forme Q-s avec une petite contribution des états Ga-p suggérant une interaction faible entre le gallium et les atomes chalcognides. Le changement relatif de l'emplacement des trois pics dans les diagrammes DOS des composés  $\text{KGaS}_2$ ,  $\text{KGaSe}_2$  et  $\text{KGaTe}_2$  peut s'expliquer par le fait que la substitution de l'atome Q par S, Se et Te modifie les niveaux d'énergie orbitale. La deuxième région située entre -5,7 eV et -4 eV est dérivée d'un mélange d'états Q-p et Ga-s. La dernière région près du niveau de Fermi est principalement constituée du chevauchement de Q-p avec une grande contribution, et Ga-p états. Ces résultats suggèrent la présence d'une liaison chimique covalente entre les atomes de chalcogénure et le gallium dans le tétraèdre  $[\text{GaQ}_4]$ . Par conséquent, l'écart de bande est principalement déterminé par la couche  $[\text{GaQ}_2]$ .

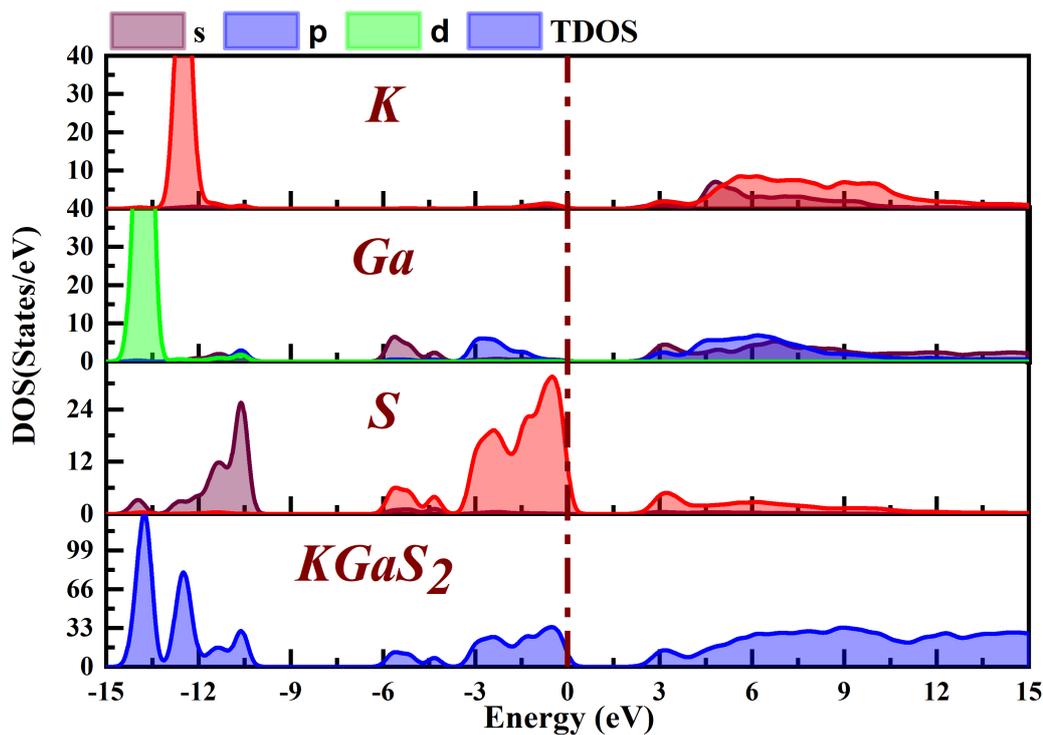


FIGURE 3.4 – Diagrammes des densités d'états totale et partielle (TDOS et PDOS) du composé  $\text{KGaS}_2$  à l'aide de l'approximation GGA-PBE.

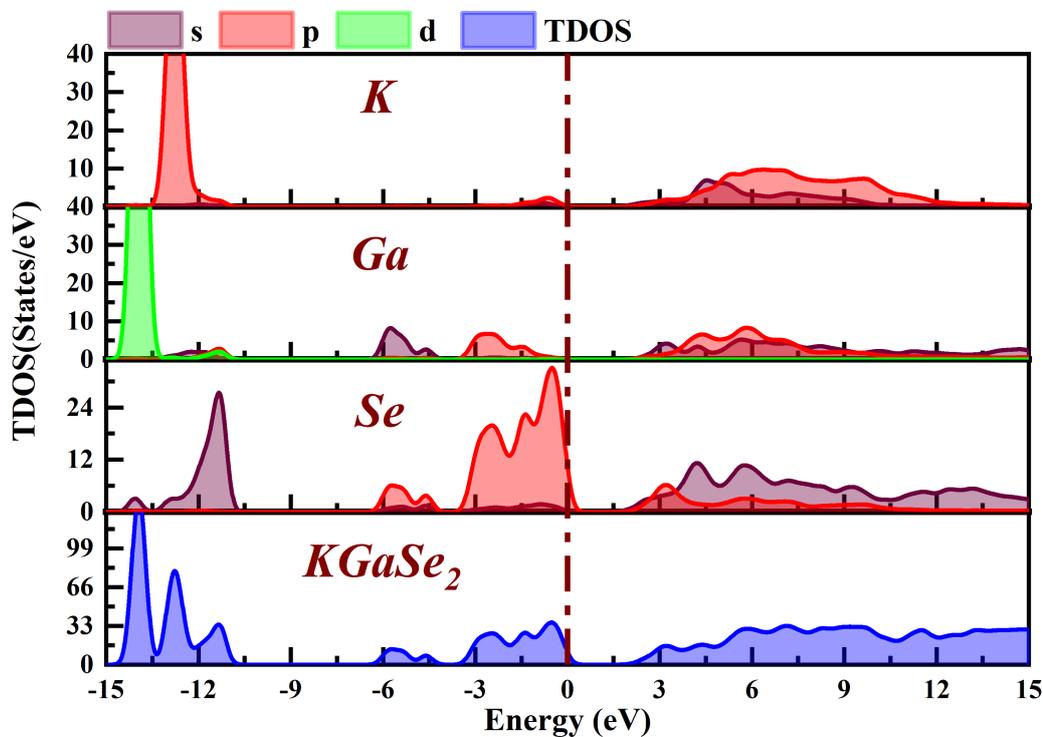


FIGURE 3.5 – Diagrammes des densités d'états totale et partielle (TDOS et PDOS) du composé  $\text{KGaSe}_2$  à l'aide de l'approximation GGA-PBE.

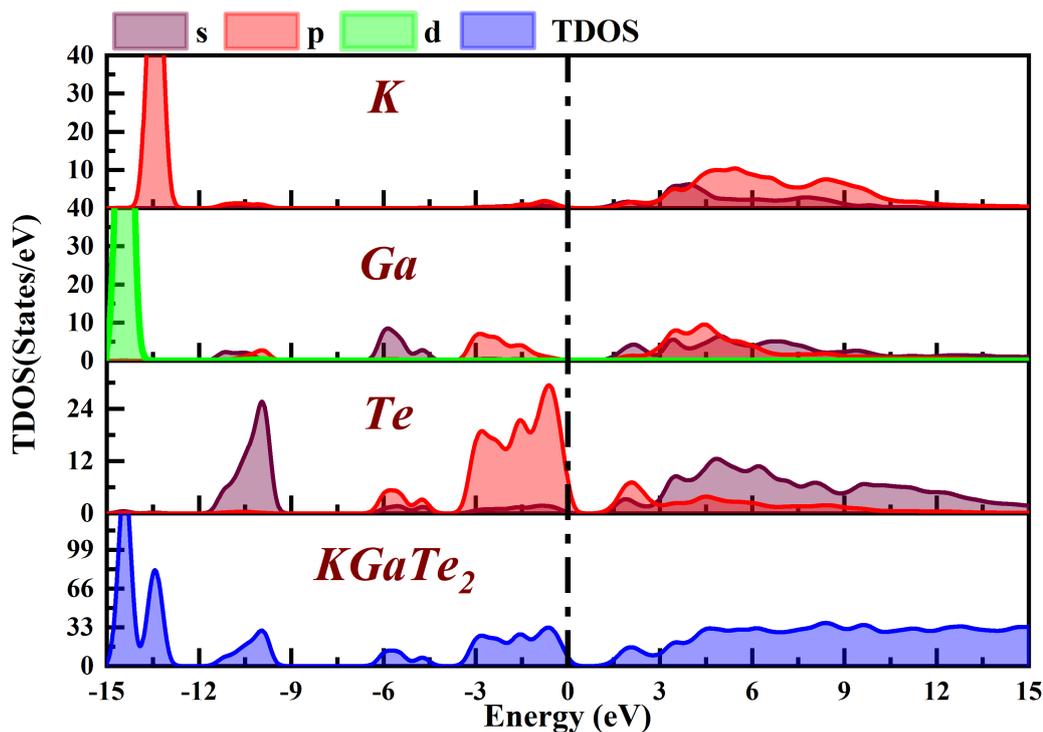
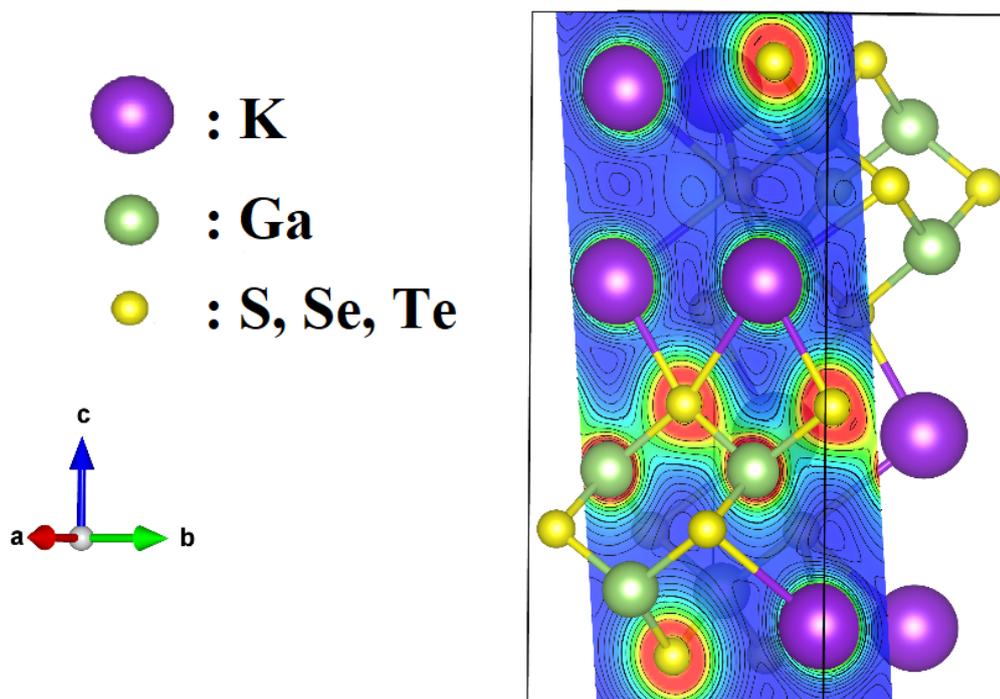


FIGURE 3.6 – Diagrammes des densités d'états totale et partielle (TDOS et PDOS) du composé  $\text{KGaTe}_2$  à l'aide de l'approximation GGA-PBE.

### 3.5.3 La densité de charge

Afin d'obtenir des informations sur l'évolution des liaisons chimiques et de mieux comprendre la nature des transferts de charge entre les atomes, nous avons étudié les propriétés de liaison à l'aide de la carte de densité électronique. Comme les trois composés présentent la même densité de charge, nous n'avons tracé que la carte du  $\text{KGaS}_2$ . La figure (3.7) montre une carte de la distribution de la densité de charge dans un plan cristallin sélectionné contenant les trois éléments différents qui composent un composé  $\text{KGaS}_2$ . Sur la figure (3.7), la distorsion évidente de la distribution de la densité de charge autour des atomes de Ga et de S indique une corrélation directionnelle, la densité de charge apparaît le long de la liaison Ga-S; (voir la zone verte sur la figure 3.7) C'est-à-dire que la présence d'une faible liaison covalente entre les atomes de Ga et de S signifie une hybridation entre les états s et p du gallium (Ga) et du soufre (S). La distribution sphérique de la charge autour de l'atome K et l'absence de charge le long de la liaison K-S (la zone bleu sur la figure (3.7) indique une faible densité de charge tandis que la zone rouge indique une forte densité de charge), et un caractère ionique de la liaison entre les atomes de K et de S.

FIGURE 3.7 – Cartographie de la densité de charge du composé  $\text{KGaQ}_2$ .

## 3.6 Propriétés élastiques des composés $\text{KGaQ}_2$

### 3.6.1 Constantes élastiques

Les constantes élastiques jouent un rôle dans la détermination de la résistance des matériaux [77]. Notre connaissance, il s'agit des premiers calculs des constantes élastiques des composés  $\text{KGaQ}_2$  ( $Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) dans la structure monoclinique. Ainsi, il y a treize composants de tenseur indépendants, appelés  $C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}, C_{12}, C_{13}, C_{15}, C_{23}, C_{25}, C_{35}$  et  $C_{46}$ . Les valeurs des constantes élastiques de nos composés chalcogènes sont calculées à l'aide de l'approximation GGA-PBE. Nos composantes calculées du tenseur élastique constant pour les composés examinés sont récapitulées dans le tableau (3.3), dans lequel plusieurs remarques peuvent être déduites. Les valeurs obtenues indiquent que les conditions de stabilité mécanique de Born [77] sont vérifiées pour les cristaux monocliniques. Par conséquent, les composés étudiés sont mécaniquement stables. Les valeurs  $C_{11}, C_{22}$  et  $C_{33}$  fournissent des renseignements sur la résistance du matériau à la compression unidirectionnelle [100], [010] et [001], respectivement. Nos calculs indiquent que les valeurs  $C_{11}, C_{22}$  et  $C_{33}$  diminuent légèrement, dans la série  $\text{KGaQ}_2$  lors du déplacement vers le bas de la colonne du tableau périodique de S à Te. Les constantes élastiques  $C_{11}, C_{22}$

et  $C_{33}$  calculés de  $\text{KGaQ}_2$  sont proches les uns des autres. Les constantes élastiques  $C_{44}$ ,  $C_{55}$  et  $C_{66}$  évaluent la résistance aux distorsions de cisaillement [35]. Leurs valeurs calculées sont plus petites comparées à celles de  $C_{11}$ ,  $C_{22}$  et  $C_{33}$ , indiquant que la résistance de nos composés  $\text{KGaQ}_2$  aux déformations de compression est supérieure à leur résistance aux déformations par cisaillement. Ce résultat vérifie que la caractéristique stratifiée facilite les déformations par cisaillement, qui est l'une des caractéristiques des matériaux stratifiés.

TABLEAU 3.3 – Constantes élastiques calculées en utilisant l'approximation GGA-PBE ( $C_{ij}$  en unité GPa) pour  $\text{KGaS}_2$ ,  $\text{KGaSe}_2$  et  $\text{KGaTe}_2$ .

	$\text{KGaS}_2$	$\text{KGaSe}_2$	$\text{KGaTe}_2$
$C_{11}$	44,87	39,16	21,83
$C_{22}$	43,43	35,54	25,79
$C_{33}$	36,46	35,75	27,52
$C_{44}$	15,75	15,94	12,61
$C_{55}$	15,01	19,88	8,54
$C_{66}$	26,79	22,83	18,64
$C_{12}$	21,74	18,71	12,14
$C_{13}$	11,75	9,19	5,73
$C_{15}$	-0,43	8,34	-1,03
$C_{23}$	10,58	11,00	7,82
$C_{25}$	-2,11	3,06	-1,31
$C_{35}$	-0,57	5,80	-1,23
$C_{46}$	-2,76	2,04	-1,08

### 3.6.2 Modules d'élasticités

Dans le cas d'un matériau polycristallin, il n'est pas possible de mesurer les constantes élastiques  $C_{ij}$ . Cependant, nous pouvons mesurer le module de Young polycristallin et le module de cisaillement. Les modules élastiques,  $B$  et  $G$  peuvent être calculés à partir des constantes élastiques monocristallines  $C_{ij}$  en utilisant les approximations de Voigt-Reuss-Hill (VRH) [35]. Pour évaluer  $B$  et  $G$  pour une structure monoclinique, les formules trouvées dans la référence [38] ont été utilisées. Le module  $E$  de Young et le rapport de Poisson  $\nu$

peuvent être évalués à partir des modules  $B$  et  $G$  [34] par ces expressions :

$$E = \frac{9B_H G_H}{3B_H + G_H} \quad (3.1)$$

$$v = \frac{3B_H - 2G_H}{2(3B_H + G_H)} \quad (3.2)$$

TABLEAU 3.4 – Module de compression  $B$ (GPa), Module de cisaillement  $G$ (GPa), module de Young  $E$ (GPa), rapport de Poisson ( $v$ ), température de Debye  $T_D$ (K) et hardness (H) calculés par l'approximation GGA-PBE.

KGaS <sub>2</sub>	$B_V$	$B_R$	$B_H$	$G_V$	$G_R$	$G_H$	$H_m$
	23,65	22,78	23,22	16,89	15,36	16,12	6,6358
	$E_H$	$v_H$	$B_H/G_H$	$T_D(K)$	A <sup>U</sup>	$V_m$	/
	39,27	0,21	1,44	259,88	0,53	2571,12	/
KGaSe <sub>2</sub>	$B_V$	$B_R$	$B_H$	$G_V$	$G_R$	$G_H$	$H_m$
	20,92	18,95	19,93	16,50	14,37	15,43	7,3483
	$E_H$	$v_H$	$B_H/G_H$	$T_D(K)$	A <sup>U</sup>	$V_m$	/
	36,79	0,19	1,29	207,67	0,84	2136,44	/
KGaTe <sub>2</sub>	$B_V$	$B_R$	$B_H$	$G_V$	$G_R$	$G_H$	$H_m$
	14,06	13,71	13,89	11,25	9,62	10,44	5,6479
	$E_H$	$v_H$	$B_H/G_H$	$T_D(K)$	A <sup>U</sup>	$V_m$	/
	25,04	0,19	1,33	152,70	0,87	1707,97	/

Nos résultats du module de compression, du module de cisaillement, du module de Young et du rapport de Poisson sont consignés au tableau (3.4). Nous remarquons que les valeurs du module de compression  $B$  diminuent lorsque l'on substitue l'atome Q de S à l'atome Te, ce qui implique que le composé KGaTe<sub>2</sub> a une grande compressibilité que les deux autres composés. En outre, les modules de cisaillement  $G$  et Young  $E$  diminuent de l'atome S à l'atome Te comme module de masse, ce qui implique que le KGaTe<sub>2</sub> est plus résistant à la déformation par cisaillement et à la déformation uni-axiale que les autres composés. Les valeurs calculées des modules élastiques polycristallins  $B$ ,  $G$  et  $E$  de KGaSe<sub>2</sub> et KGaTe<sub>2</sub> sont inférieures aux résultats obtenus par A. Benmakhlouf et al. [11] Lorsque les valeurs sont 38/24 GPa pour  $B$  19/12 GPa pour  $G$  et 50/31GPa pour  $E$ , pour les composés KGaSe<sub>2</sub>

et  $\text{KGaTe}_2$  respectivement. Le rapport  $B/G$  de Pugh est un indicateur permettant de différencier les matériaux ductiles et fragile. Selon le critère empirique de Pugh [78], un matériau est fragile (ductile) si le rapport  $B/G$  est inférieur (plus grand) à 1,75. Nos valeurs calculées du rapport  $B/G$  sont indiquées dans le tableau (3.4), et montrent que  $\text{KGaS}_2$ ,  $\text{KGaSe}_2$  et  $\text{KGaTe}_2$  peuvent être classés comme des matériaux fragiles. Le rapport de Poisson est une mesure du changement de volume pendant la déformation uniaxiale et le degré de directionnalité des liaisons covalentes. Le rapport de Poisson pour les matériaux covalents est 0.1 tandis que pour les matériaux ioniques, est égal à 0.25 [38]. Selon les données du tableau (3.4), les valeurs de rapport de Poisson obtenues dans notre étude sont comprises entre 0.1 et 0.25 indiquant que nos composés  $\text{KGaQ}_2$  ont des caractères ioniques et covalents. La réponse élastique d'un seul cristal est rarement isotrope de sorte qu'une mesure appropriée pour quantifier l'étendue de l'anisotropie est nécessaire. Ainsi, différentes approches ont été récemment développées pour caractériser l'anisotropie élastique des matériaux. Dans cet chapitre, deux index différents sont utilisés pour examiner l'anisotropie élastique de nos composés  $\text{KGaQ}_2$ . L'indice d'anisotropie universel  $A^U$  peut être calculé par l'équation suivante [37] :

$$A^U = 5(G_V/G_R) + (B_V/B_R) - 6 \quad (3.3)$$

$A^U$  égal zéro pour le monocristal isotrope, tandis que son écart par rapport au zéro détermine l'étendue de l'anisotropie élastique. De notre facteur d'anisotropie prédit  $A^U$  répertorié dans le tableau (3.4), nous pouvons conclure que les composés  $\text{KGaSe}_2$  et  $\text{KGaTe}_2$  présentent une anisotropie élastique significative par rapport à  $\text{KGaS}_2$ .

### 3.6.3 Représentation de l'anisotropie

La visualisation de la dépendance du module  $B$  et du module  $E$  de Young aux directions cristallographiques est un outil efficace pour quantifier l'anisotropie élastique dans les matériaux. Les diagrammes tridimensionnels de variation des modules  $B$  et  $E$  avec directions cristallographiques ainsi que leurs sections transversales (représentation bidimensionnelle) dans les plans  $ab$ -,  $ac$ - et  $bc$  pour les composés  $\text{KGaQ}_2$  ( $Q = \text{S, Se, Te}$ ) sont illustrés aux figures (3.8 et 3.9). Dans la représentation tridimensionnelle, le degré de déviation de la forme sphérique décrit l'étendue de l'anisotropie élastique. Pour un milieu isotrope élastique parfait, ces moduli présentent une forme sphérique parfaite. Comme le montrent les figures (3.8

et 3.9), les formes des surfaces représentant B et E sont sensiblement différentes des sphères, ce qui suggère que les composés étudiés présentent une grande anisotropie élastique. Dans le cas des composés  $\text{KGaS}_2$ ,  $\text{KGaSe}_2$ , la section transversale dans le plan ab de la représentation tridimensionnelle du module de Young est simplement circulaire, ce qui implique que ce module est isotrope dans ce plan. Cependant, le module B présente une isotropie dans les plans ab et ac, pour  $\text{KGaTe}_2$ . Les représentations bidimensionnelles du module de Young sont loin de la forme circulaire. Ces résultats montrent que le module  $E$  de Young dépend de la direction cristallographique.

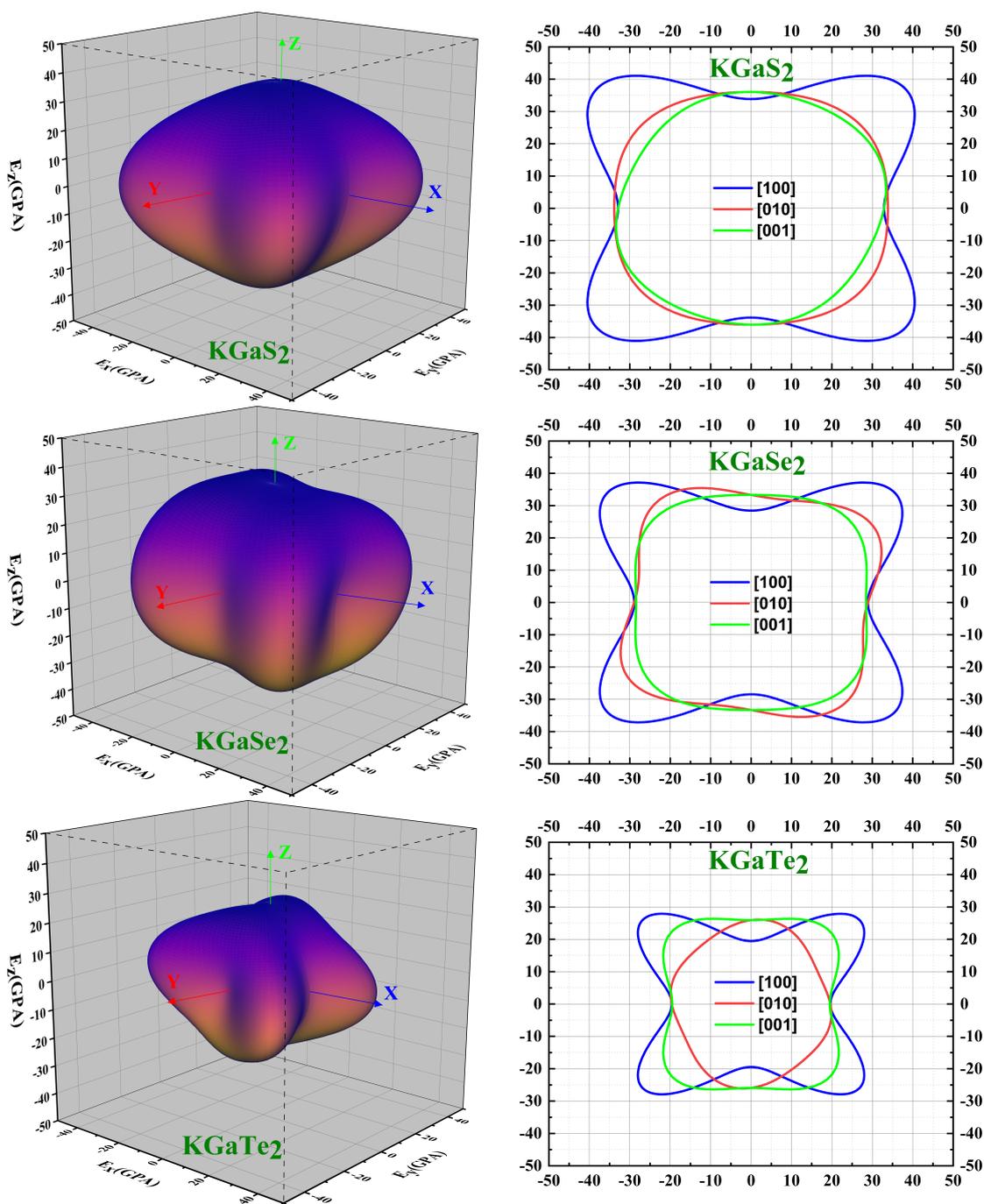


FIGURE 3.8 – Le tracé du module de Young  $E$  en 3D et les intersections de la surface avec les plans  $(xy)$ ,  $(xz)$  et  $(yz)$  pour les composés  $\text{KGaQ}_2$

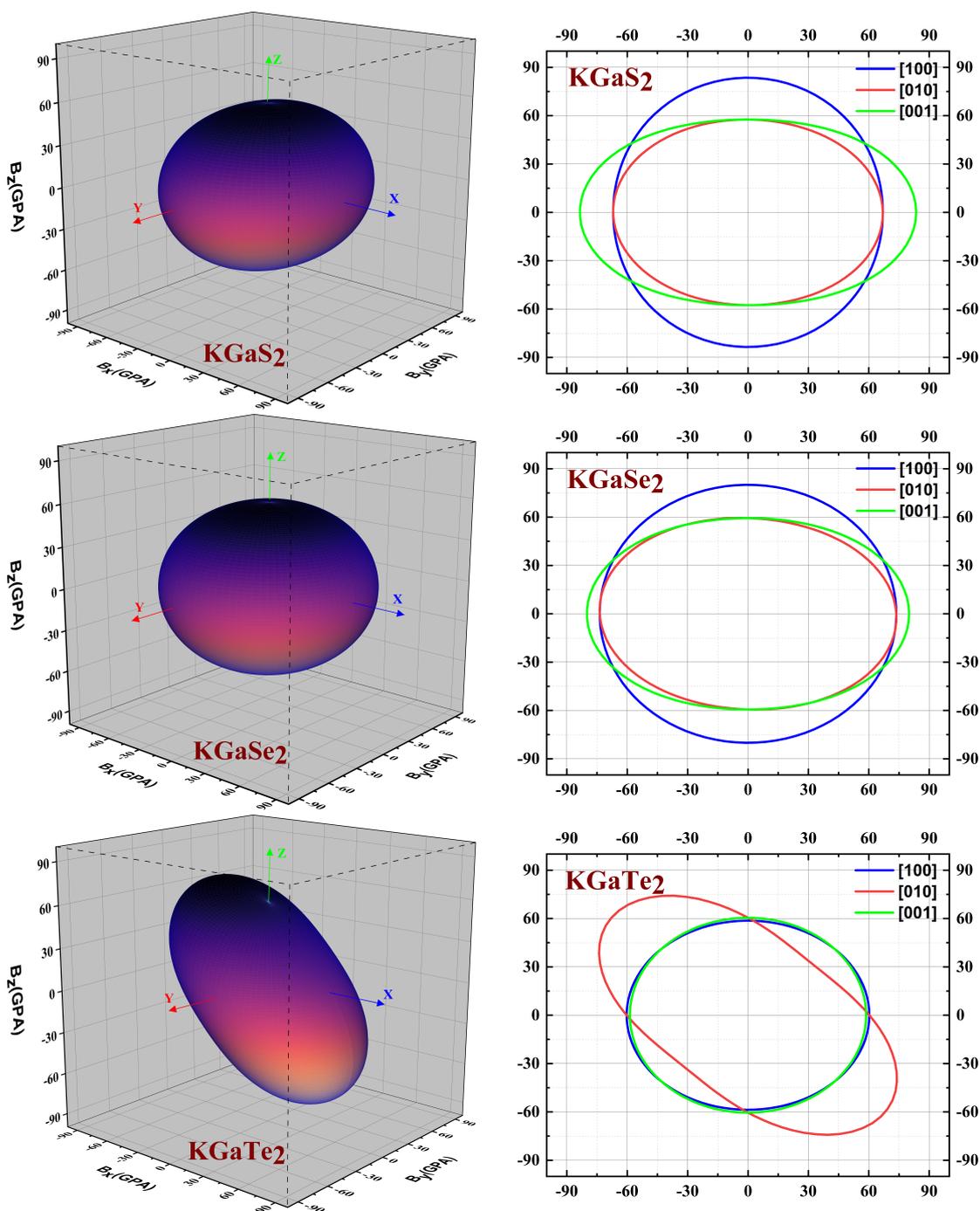


FIGURE 3.9 – Le tracé de module de compressibilité  $B$  en 3D et les intersections de la surface avec les plans  $(xy)$ ,  $(xz)$  et  $(yz)$  pour les composés  $\text{KGaQ}_2$

## 3.7 Propriétés optiques des composés $\text{KGaQ}_2$

### 3.7.1 Fonctions diélectriques

Les calculs des propriétés optiques linéaires en fonction de la fonction diélectrique complexe  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega)$  ont été effectués à l'aide de l'approximation GGA-PBE. La figure (3.10) montre les spectres de  $\varepsilon_1(\omega)$  réel et de  $\varepsilon_2(\omega)$  parties imaginaires de la fonction diélectrique complexe  $\varepsilon(\omega)$  pour les composés  $\text{KGaQ}_2$  ( $Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) dans la gamme d'énergie de 0 eV à 15 eV. Pour étudier l'anisotropie optique de nos composés  $\text{KGaQ}_2$ , les spectres  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$  ont été déterminés pour un champ électrique polarisé incident  $E$  le long des directions cristallographiques [100], [010] et [001] comme le montre la figure (3.10). On peut remarquer une similitude des spectres des composés étudiés. Les spectres optiques montrent une coïncidence entre les rayonnements polarisés le long [100] et [010] directions, indiquant le caractère isotrope des propriétés optiques le long de ces deux directions cristallographiques. En outre, ces derniers spectres optiques diffèrent de ceux des radiations polarisées dans la direction [001], montrant une anisotropie optique importante pour nos composés.

Les valeurs calculées de la fonction diélectrique statique  $\varepsilon_1(0)$  sont 4,8 ; 5,7 et 7,7 pour un rayonnement incident polarisé dans la direction [100] et 4,6 ; 5,4 et 6,8 pour un rayonnement incident polarisé dans la direction [001] pour  $\text{KGaS}_2$ ,  $\text{KGaSe}_2$  et  $\text{KGaTe}_2$ , respectivement. Comme on peut l'observer, les spectres  $\varepsilon_2(\omega)$  de nos composés  $\text{KGaQ}_2$  montrent une transparence aux radiations électromagnétiques autour des valeurs d'écart de bande. Puisque la partie imaginaire de la fonction diélectrique est liée au rayonnement d'absorption par le cristal, nous pouvons démontrer l'origine des pics trouvés dans le spectre  $\varepsilon_2(\omega)$  en utilisant les diagrammes de densité d'états. Le pic situé à 4,2 eV le long du [100] et à 3,9 eV le long du spectre [001] en  $\varepsilon_2(\omega)$  de  $\text{KGaS}_2$  peut être dû aux transitions entre les états chalcogéniques ( $Q = \text{S}, \text{Se}$  et  $\text{Te}$ ) et Ga aux états électroniques inoccupés dans le bas des bandes de conduction. Comme on peut l'observer, les valeurs de  $\varepsilon_1(0)$  et les principaux pics de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique augmentent lors du passage de S à Te.

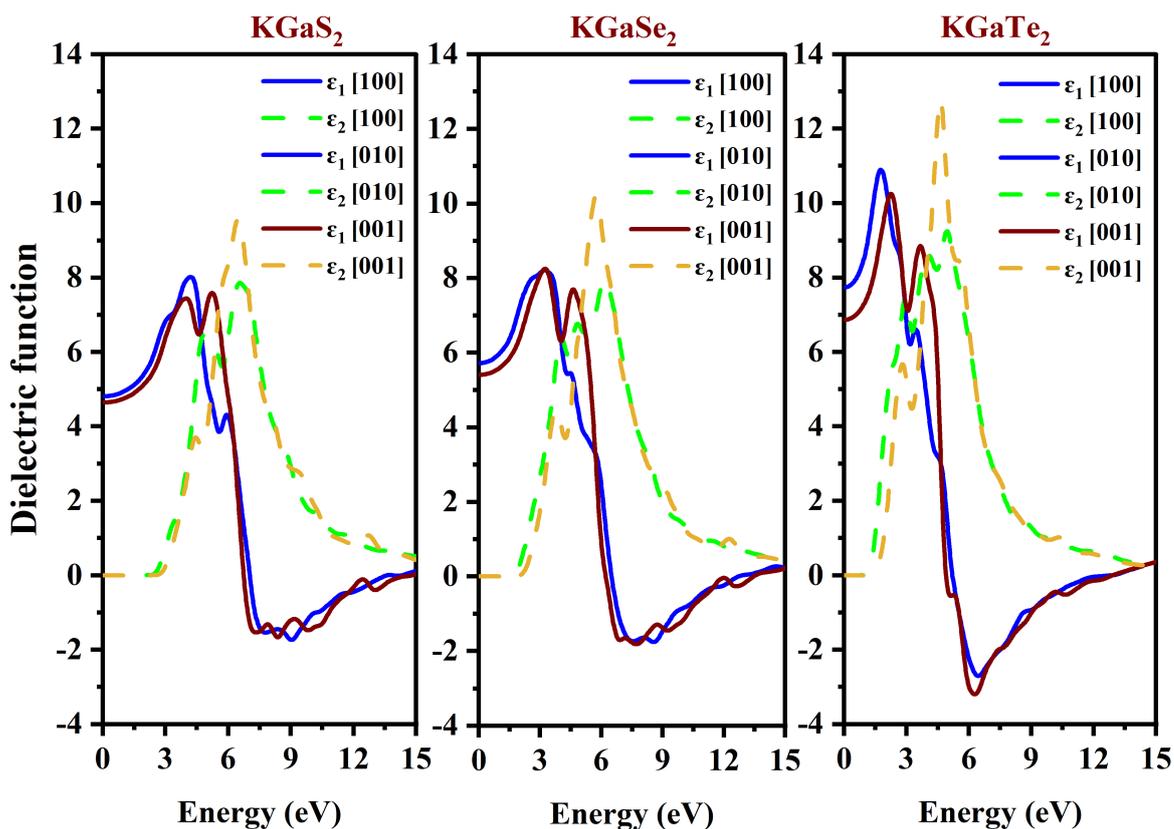


FIGURE 3.10 – Variation de la fonction diélectrique pour les composés  $\text{KGaQ}_2$  en fonction de l'énergie du photon incident.

### 3.7.2 Coefficient d'absorption

Les fonctions d'absorption  $\alpha(\omega)$  dans la gamme spectrale de  $[0 \text{ eV}; -15 \text{ eV}]$  pour les composés étudiés sont montrées à la figure (3.11). Nous pouvons voir dans cette figure que ces composés commencent l'absorption à 2,60 eV, 1,90 eV et 1,24 eV pour  $\text{KGaS}_2$ ,  $\text{KGaSe}_2$  et  $\text{KGaTe}_2$ , respectivement. Le coefficient d'absorption atteint les valeurs supérieures, qui correspondent à une énergie de 8,92 eV, 7,32 eV et 6,34 eV, lorsque la lumière est polarisée dans la direction [100]. Dans le cas de la lumière polarisée dans la direction [001], l'intensité maximale correspond aux valeurs 6,98 eV, 6,71 eV et 6,12 eV pour les trois matériaux étudiés  $\text{KGaS}_2$ ,  $\text{KGaSe}_2$  et  $\text{KGaTe}_2$ , respectivement. Comme on peut le voir la substitution de l'atome Q dans les cristaux  $\text{KGaQ}_2$  dans la séquence suivante S, Se, Te diminue l'absorption. En outre, les composés considérés ont une absorption importante dans la région UV.

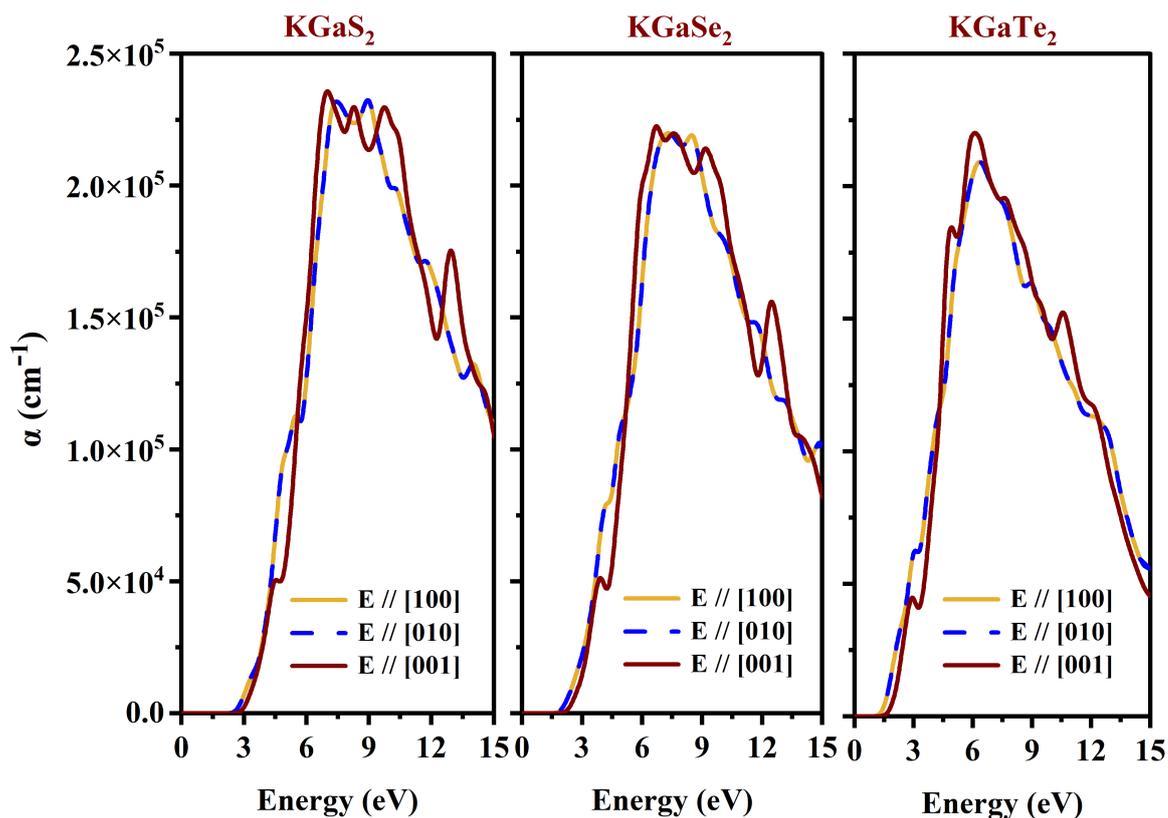


FIGURE 3.11 – Variation du coefficient d'absorption pour les composés  $\text{KGaQ}_2$  en fonction de l'énergie du photon incident.

### 3.7.3 L'indice de réfraction

Les courbes de dispersion obtenues pour l'indice de réfraction  $n(\omega)$  avec l'approximation GGA-PBE sont données à la figure (3.12). Les valeurs calculées de l'indice de réfraction statique  $n(\omega = 0)$  des composés  $\text{KGaS}_2$ ,  $\text{KGaSe}_2$  et  $\text{KGaTe}_2$  sont égales à 2,19; 2,39 et 2,78 dans le sens de la polarisation [100] et 2,15; 2,32 et 2,61 dans la polarisation [001] respectivement. Cet indice augmente avec l'augmentation de l'énergie pour atteindre une valeur maximale égale à 2,92 (4,36 eV); 2,95 (3,61 eV) et 3,33 (1,80 eV) dans le sens de la polarisation [100] et à 2,92 (5,41 eV); 2,93 (4,82 eV) et 3,24 (2,32 eV) dans le sens de la polarisation [001] pour les trois matériaux  $\text{KGaS}_2$ ,  $\text{KGaSe}_2$  et  $\text{KGaTe}_2$ , respectivement. Les premiers résultats confirment l'existence d'une anisotropie importante de tous les composés étudiés.

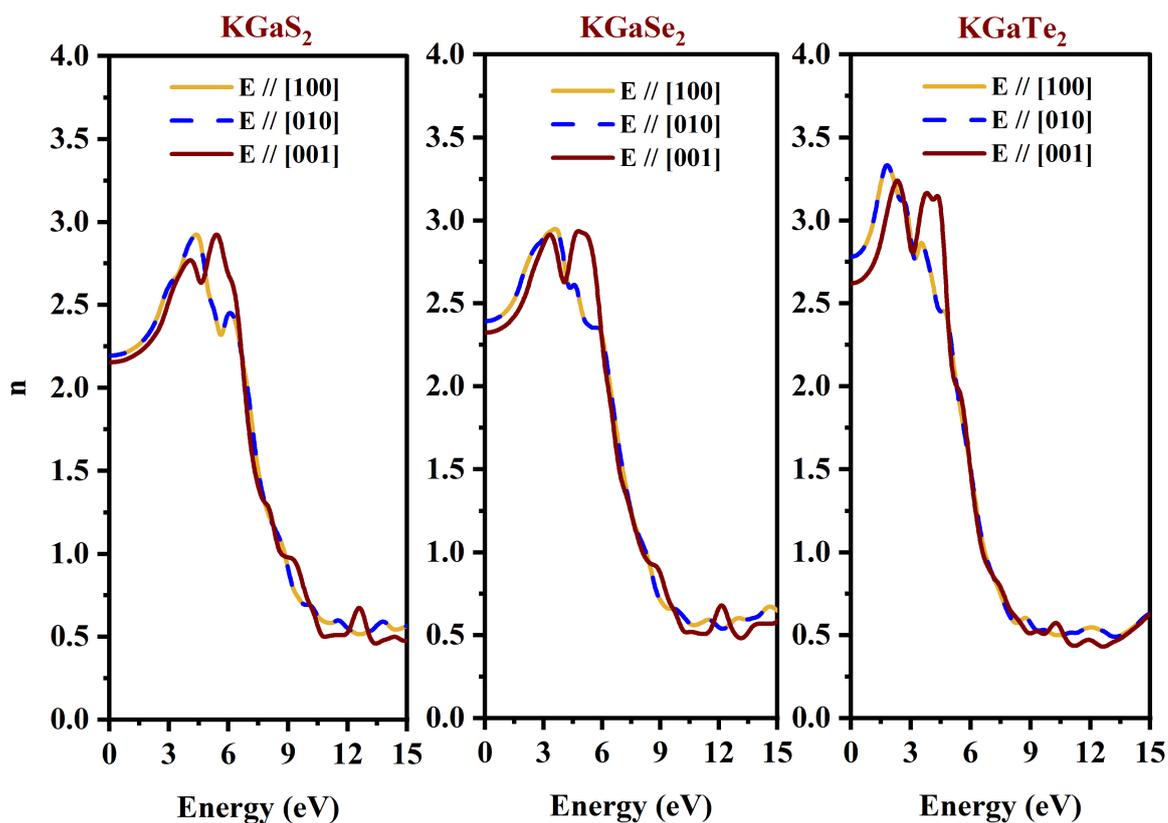


FIGURE 3.12 – Variation de l'indice de réfraction pour les composés  $\text{KGaQ}_2$  en fonction de l'énergie du photon incident.

### 3.7.4 La réflectivité

L'évolution des courbes de la réflectivité  $R(\omega)$  avec l'augmentation de l'énergie des photons incidentes suivant les axes [001], [100] et [010] pour les composés monoclinique  $\text{KGaQ}_2$ . La figure (3.13) ou le spectre de réflectivité des composés monoclinique  $\text{KGaS}_2$ ,  $\text{KGaSe}_2$  et  $\text{KGaTe}_2$ , montre que la valeur initiale  $R(0)$  est faible égale 0,15(0,14); 0,17(0,16) et 0,23(0,20) respectivement, pour les ondes lumineuses incidentes suivant [100] ([001]). Elle augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons incidents pour atteindre une valeur maximale à environ 9,01 eV (10,30 eV); 9,68 eV (9,97 eV) et 7,83 eV (6,38 eV) pour [100] ([001]) respectivement dans les composés  $\text{KGaQ}_2$ , puis elle diminue à des basses valeurs à environ une énergie de 15 eV.

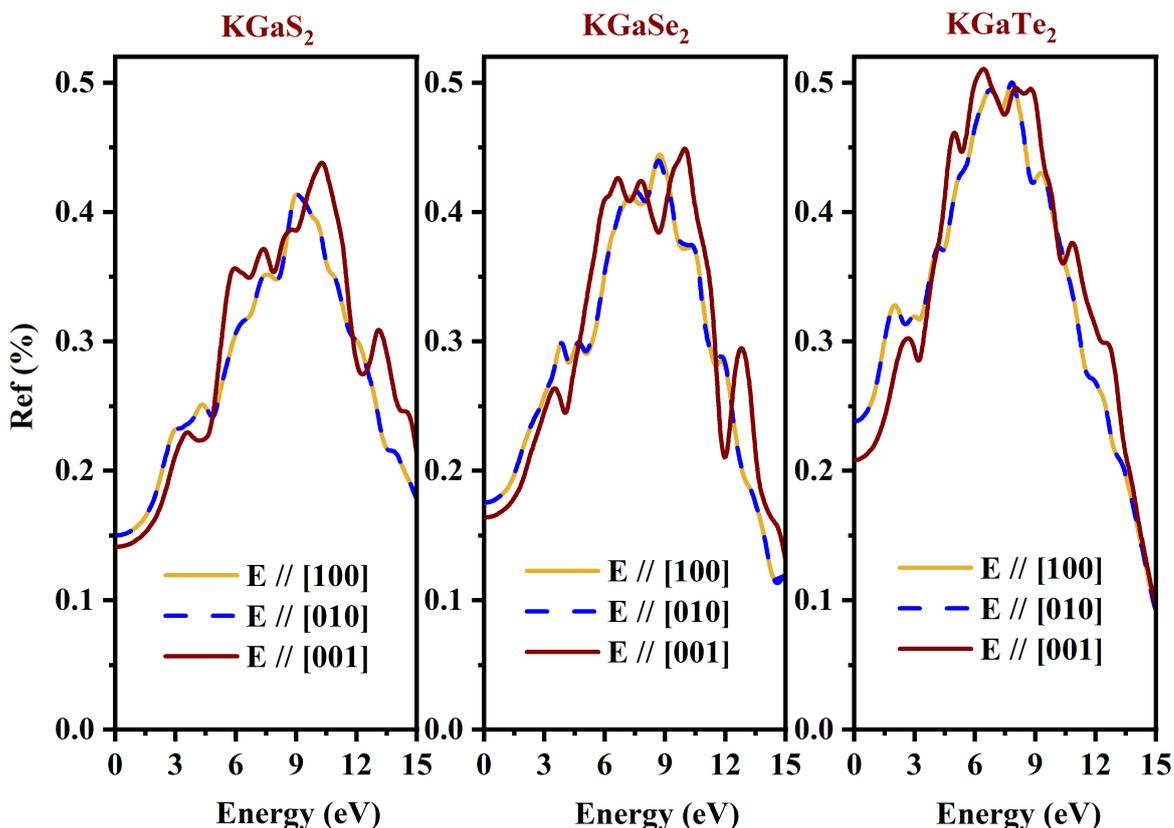


FIGURE 3.13 – Variation de la réflectivité pour les composés  $\text{KGaQ}_2$  en fonction de l'énergie du photon incident.

### 3.7.5 La fonction de perte d'énergie

D'après la figure (3.14), on peut voir que le spectre de la fonction de perte d'énergie ne perd pas d'énergie dans une plage inférieure à la bande interdite du matériau dans tous les composés étudiés. La perte d'énergie augmente progressivement jusqu'au pic maximal du spectre ELF. Les pics dominants des spectres de fonction  $L(\omega)$  expriment la propriété la plus importante associée à la résonance plasma et à la fréquence plasma.

La fréquence de plasma coïncide avec les pics principaux de la fonction ELF. A partir des figures (3.14), on constate qu'il y'a un pic principal qui correspond à 2,55 (16,12 eV) 2,59 (16,03 eV); 1,82 (15,48 eV) et 2,20 (14,81 eV); 2,59 (13,93 eV) et 2,96 (13,85 eV) pour les ondes lumineuses incidentes suivant [100] ([001]), respectivement dans les composés monoclinique  $\text{KGaS}_2$ ,  $\text{KGaSe}_2$  et  $\text{KGaTe}_2$ .

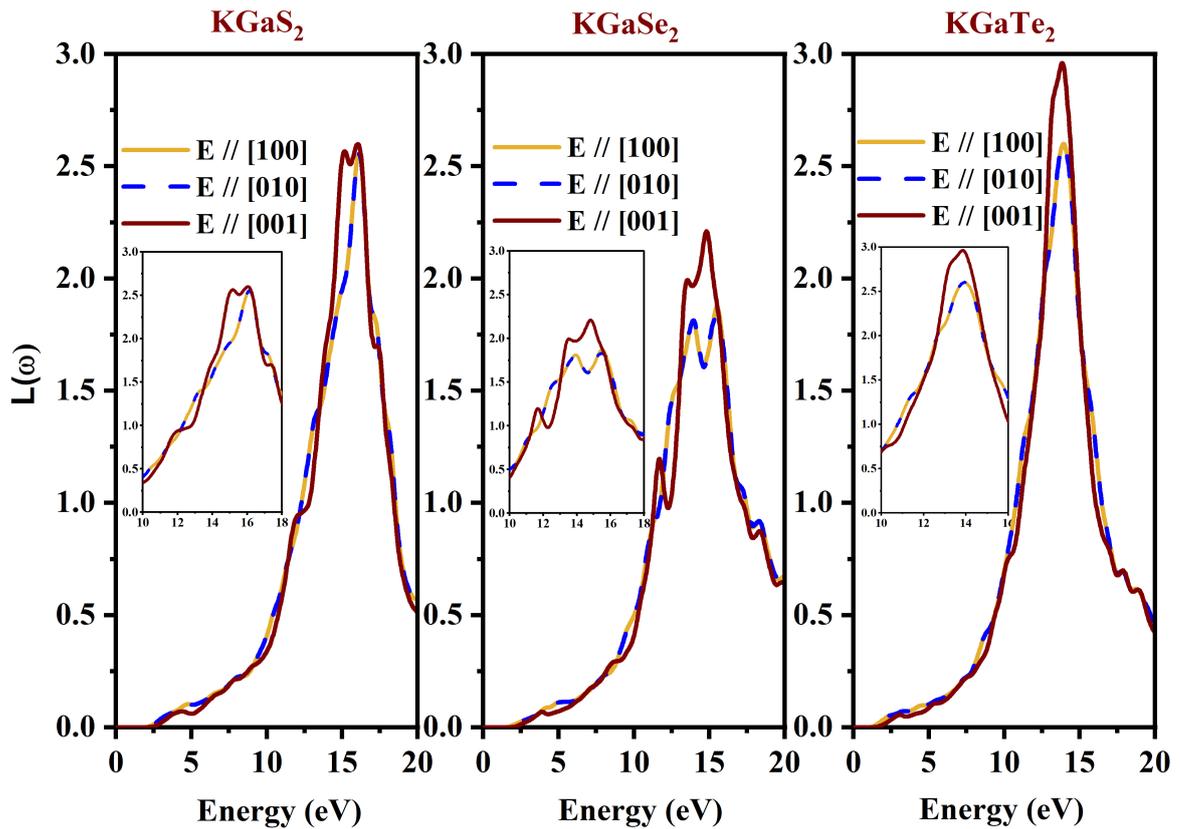


FIGURE 3.14 – Variation de la fonction de perte d'énergie pour les composés  $\text{KGaQ}_2$  en fonction de l'énergie du photon incident.

### 3.8 Conclusion

En résumé, sur la base du premier principe, nous avons étudié pour la première fois les résultats d'une étude théorique sur les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés monocliniques ternaires  $\text{KGaS}_2$ ,  $\text{KGaSe}_2$  et  $\text{KGaTe}_2$ . L'énergie de corrélation d'échange a été traitée via deux fonctions, à savoir l'approximation GGA-PBE et l'approximation GGA-PBESOL. Les paramètres structurels obtenus sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. L'analyse de la structure électronique suggère que  $\text{KGaQ}_2$  sont des matériaux de bande directe. L'analyse des densités d'états indique que l'écart de bande est principalement déterminé par la couche  $[\text{GaQ}_2]$ . Les constantes élastiques prévues  $C_{ij}$  révèlent que les matériaux  $\text{KGaQ}_2$  ( $Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) sont mécaniquement stables. Les paramètres élastiques prédits montrent que  $\text{KGaS}_2$ ,  $\text{KGaSe}_2$  et  $\text{KGaTe}_2$  sont des matériaux fragiles. En outre, nos résultats indiquent que les composés  $\text{KGaSe}_2$  et  $\text{KGaTe}_2$  présentent

une anisotropie élastique significative par rapport à  $\text{KGaS}_2$ . En ce qui concerne les propriétés optiques linéaires, les composés  $\text{KGaQ}_2$  ( $Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) ont une absorption importante dans la gamme ultra-violette.

# CHAPITRE 4

## ÉTUDE DES COMPOSÉS $\text{NaBTe}_2$ DE PHASE TÉTRAGONALE

### 4.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter et discuter les résultats obtenus de nos calculs pour les quatre composés tétragonaux  $\text{NaBTe}_2$  ( $B = \text{Al, Ga, In}$ ), concernant les propriétés structurales (paramètres de maille, positions atomiques, volume de la maille conventionnelle. . .), électroniques (structures des bandes d'énergie, le gap, densités d'états totales et partielles et population de Mulliken), et élastiques (constantes élastiques  $C_{ij}$ , modules d'élasticité, température de Débye, anisotropie élastique. . .) ainsi que les propriétés optiques (la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption. . .). Pour vérifier la validité des résultats obtenus, nous avons comparés nos résultats avec d'autres résultats expérimentaux disponibles dans la littérature. Toutes les propriétés physiques des composés ternaires  $\text{NaBTe}_2$  sont calculés à l'équilibre hydrostatique (pression nulle).

### 4.2 Structure cristalline des composés $\text{NaBTe}_2$

Les composés ternaire tellurures étudiés  $\text{NaBTe}_2$  ( $B = \text{Al, Ga, In}$ ) cristallisent dans la structure tétragonale appartient au groupe d'espace  $I4/mcm$  ( $N^\circ 140$ ). Décrit par les paramètres  $a = b \neq c$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  [24, 79, 80]. La structure de ces composés dessinés avec le code VESTA est illustrée à la Figure (4.1).

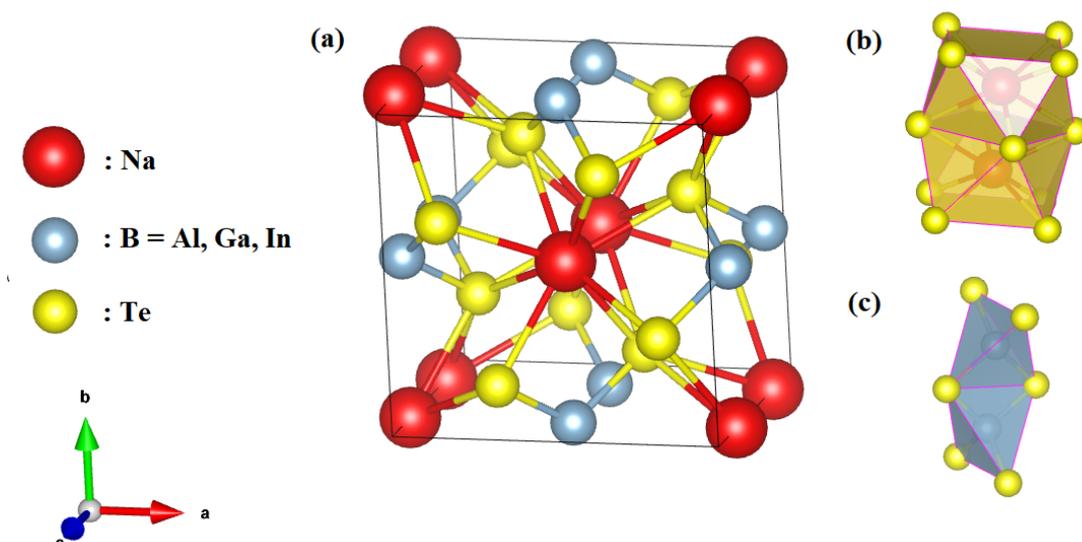


FIGURE 4.1 – Maille conventionnelle des composés a)  $\text{NaBTe}_2$ , b) polyèdres  $\text{NaTe}_8$ , c) tétraèdre  $\text{BTe}_4$ .

La maille conventionnelle comporte au total 4 atomes : 2 atomes de tellurure (Te) occupent les positions 8-h de  $\text{NaBTe}_2$ , un atome (Na) positionné en 4a (0;0;0,25) et un atome B (B = Al, Ga, In) site occupant les positions 4b (0;0,5;0,25). Dans cette phase tétragonale, les atomes de Na sont situés dans un environnement octaédrique entouré de 8 atomes de tellurure (Te) de manière anti-encombrement  $\text{NaTe}_8$ , tandis que chaque atome de cation B est entouré d'un tétraédrique de 4 atomes de tellurure (Te) avec  $\text{BTe}_4$  comme voisins les plus proches.

## 4.3 Méthode de calcul et les paramètres de convergence

### 4.3.1 Détail du calcul

Dans ce travail, des calculs de propriétés physiques (structurales, électroniques élastiques et optiques) sont effectués en utilisant la théorie dite du premier principe des pseudo potentiels (PP-PW) [81] basée sur la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentés dans le code CASTEP. Une méthode de pseudo-potential ultra soft a été utilisée pour gérer l'interaction électron-ion dans les couches atomiques profondes [29] et une approximation de gradient généralisée (GGA) pour gérer les potentiels d'échange et de corrélation [69]. Nous avons

également utilisé l'approximation fonctionnelle hybride non locale (HSE06) pour calculer le bande gap plus précisément, ce qui est plus proche de la valeur expérimentale.

Les électrons de valence considérés sont :

Sodium (Na) :  $2s^2 2p^6 3s^1$

Aluminium (Al) :  $3s^2 3p^1$

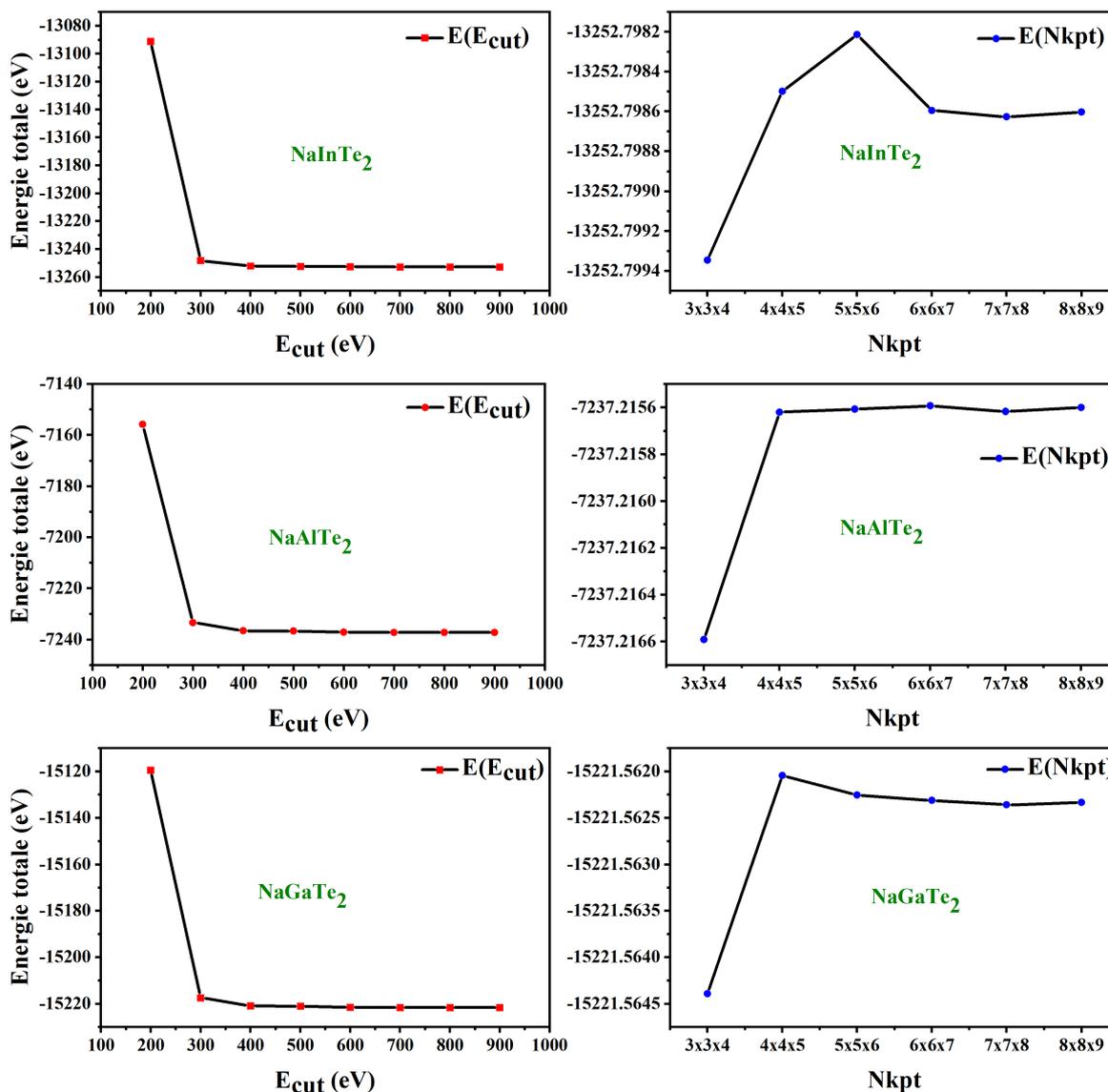
Galium (Ga) :  $3d^{10} 4s^2 4p^1$

l'indium (In) :  $4d^{10} 5s^2 5p^1$

Tellurure(Te) :  $5s^2 5p^4$

### 4.3.2 Choix des paramètres de convergence $E_{cut}$ et $N_{kpt}$

Pour les matériaux NaBTe<sub>2</sub> (B= Al, Ga, In) la convergence par rapport à la taille de base et la variation relative de l'énergie  $\left(\frac{E_f - E_i}{E_f} \leq 10^{-6}\right)$  pour le choix de  $E_{cut}$  doit être désigné soigneusement pour obtenir une bonne représentation de la fonction d'onde. Pour obtenir les bonnes valeurs de  $E_{cut}$  et le nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du système avec précision, on fixe la valeur de  $N_{kpt}$  égale à 6x6x7 et on varie les valeurs  $E_{cut}$  allant de 200 eV à 900 eV, pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale. On a montré que l'énergie totale converge dans les limites de 500 eV, pour les composés NaBTe<sub>2</sub> sur les Figures (4.2).

FIGURE 4.2 – Energie totale en fonction de l'énergie de coupure  $E_{cut}$  et  $N_{kpt}$ .

## 4.4 Étude structurale des composés $\text{NaBTe}_2$

### 4.4.1 Optimisation des paramètres structuraux des composés $\text{NaBTe}_2$

Pour obtenir une structure plus stable, il est nécessaire de l'améliorer après avoir déterminé les paramètres d'affinité en optimisant les paramètres du réseau et les positions atomiques à l'aide de la technique de miniaturisation Broyden Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS). Les paramètres structuraux des composés étudiés sont utilisés comme des données. La structure optimale est considérée lorsque les critères suivants sont remplis : 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).

#### 4.4.2 Propriétés structurales des composés NaBTe<sub>2</sub>

Les résultats obtenus et leur comparaison avec les valeurs expérimentales des trois composés NaAlTe<sub>2</sub>, NaGaTe<sub>2</sub> et NaInTe<sub>2</sub> sont reportés dans les tableaux (4.1), (4.2) et (4.3). Ces résultats montrent que les paramètres du réseau sont en bon accord avec les valeurs expérimentales disponibles. L'erreur relative est de 0,01 % et 2,57% pour le paramètre a et c du composé NaAlTe<sub>2</sub> 0,93% et 0,18% pour le composé NaGaTe<sub>2</sub> et 0,02% et 0,16% pour le composé NaInTe<sub>2</sub>. L'erreur relative au volume est de 2,56% ; 2,08% et 2,22% pour les composés NaAlTe<sub>2</sub>, NaGaTe<sub>2</sub> et NaInTe<sub>2</sub> respectivement. Puisqu'il y a un atome de cation (Na) et un atome d'anion (Te) dans tous les composés, on observe l'augmentation du volume de la maille lors du remplacement du cation (Al) par (Ga) et (In) qui sont respectivement  $V(\text{NaInTe}_2) > V(\text{NaGaTe}_2) > V(\text{NaAlTe}_2)$ . Cela s'explique par la variation du rayon atomique des atomes (B) où il est ( $R^{\text{Al}} = 1,18$  Å) pour l'aluminium, ( $R^{\text{Ga}} = 1,36$  Å) pour l'indium et ( $R^{\text{In}} = 1,44$  Å) pour le gallium. Cela montre que la constante de réseau augmente avec l'augmentation de la taille atomique du cation.

TABLEAU 4.1 – Paramètres de réseau optimisés (a, b et c, en Å), volume unitaire de cellule (V, en Å<sup>3</sup>) et densité de masse ( $\rho$ , en g/cm<sup>3</sup>) comparés aux données expérimentales disponibles pour les composés NaAlTe<sub>2</sub>, NaGaTe<sub>2</sub> et NaInTe<sub>2</sub>.

		a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
NaAlTe <sub>2</sub>	Cal	8,3091	8,3091	6,8835	475,244	4,26
	Exp [79]	8,310	8,310	6,710	463,366	4,37
	d(%)	0,01	0,01	2,57	2,56	2,51
NaGaTe <sub>2</sub>	Cal	8,2975	8,2975	6,8931	474,579	4,86
	Exp [80]	8,220	8,220	6,880	464,870	4,97
	d(%)	0,93	0,93	0,18	2,08	2,21
NaInTe <sub>2</sub>	Cal	8,4152	8,4152	7,2824	515,707	5,05
	Exp [24]	8,330	8,330	7,270	504,5	5,17
	d(%)	1,02	1,02	0,16	2,22	2,32

TABLEAU 4.2 – Coordonnées atomiques calculées et expérimentales (x, y, z) pour NaAlTe<sub>2</sub>, NaGaTe<sub>2</sub> et NaInTe<sub>2</sub>. W.P. : Positions de Wyckoff.

Compo	Atom	W.P	X		Y		Z	
			Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal
NaAlTe <sub>2</sub> [79]	Na	4a	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,2500	0,2500
	Al	4b	0,0000	0,0000	0,5000	0,5000	0,2500	0,2500
	Te	8h	0,1691	0,17344	0,6691	0,67344	0,0000	0,0000
NaGaTe <sub>2</sub> [80]	Na	4a	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,2500	0,2500
	Ga	4b	0,0000	0,0000	0,50000	0,50000	0,2500	0,2500
	Te	8h	0,1734	0,17525	0,6734	0,67525	0,0000	0,0000
NaInTe <sub>2</sub> [24]	Na	4a	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,2500	0,2500
	In	4b	0,0000	0,0000	0,5000	0,5000	0,2500	0,2500
	Te	8h	0,1800	0,18577	0,6800	0,68577	0,0000	0,0000

Le tableau (4.3) montre la comparaison des distances interatomiques calculées aux résultats expérimentaux [24, 79, 80] pour les trois composés étudiés. Chaque atome de sodium (Na) forme des antiprismes quadratique avec les atomes de tellure NaTe<sub>8</sub>. Les distances Na-Te sont de 3,52Å ; 3,49Å et 3,56Å pour NaAlTe<sub>2</sub>, NaGaTe<sub>2</sub> et NaInTe<sub>2</sub>, respectivement. Les distances orthogonales tétraédriques BTe<sub>4</sub> (B-Te) sont de 2,60Å ; 2,65Å et 2,79Å pour les composés NaAlTe<sub>2</sub>, NaGaTe<sub>2</sub> et NaInTe<sub>2</sub>, respectivement. On remarque que ces distances interatomiques sont en bon accord avec celles mesurées [24].

TABLEAU 4.3 – Distance interatomique des composés ternaires NaBTe<sub>2</sub> (B = Al, Ga, In).

Comp	Band	Distances interatomique (Å)	
		Cal	Exp
NaAlTe <sub>2</sub> [79]	Na – Te	3,52	3,51
	Al – Te	2,66	2,60
NaGaTe <sub>2</sub> [80]	Na – Te	3,51	3,49
	Ga – Te	2,68	2,65
NaInTe <sub>2</sub> [24]	Na – Te	3,57	3,56
	In – Te	2,86	2,79

## 4.5 Propriétés électroniques des composés $\text{NaBTe}_2$

### 4.5.1 Bandes d'énergie

Les structures électroniques des composés  $\text{NaBTe}_2$  ont été calculées selon les points de haute symétrie Z  $(-1/2 \ 0 \ 1/2)$ , G  $(0 \ 0 \ 0)$ , X  $(0 \ 0 \ 1/2)$ , P  $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$  et N  $(0 \ 1/2 \ 0)$  dans la première zone de Brillouin, après la technique d'optimisation de ces composés comme le montre la figure (4.3). On note que la bande de valence maximale est au point Z et que la bande de conduction minimale est au point Z dans les composés  $\text{NaBTe}_2$ , ce qui signifie que  $\text{NaAlTe}_2$ ,  $\text{NaGaTe}_2$  et  $\text{NaInTe}_2$  sont des semi-conducteurs à gap direct avec des valeurs égales à 1,28 eV ; 0,23 eV et 0,58 eV, respectivement.

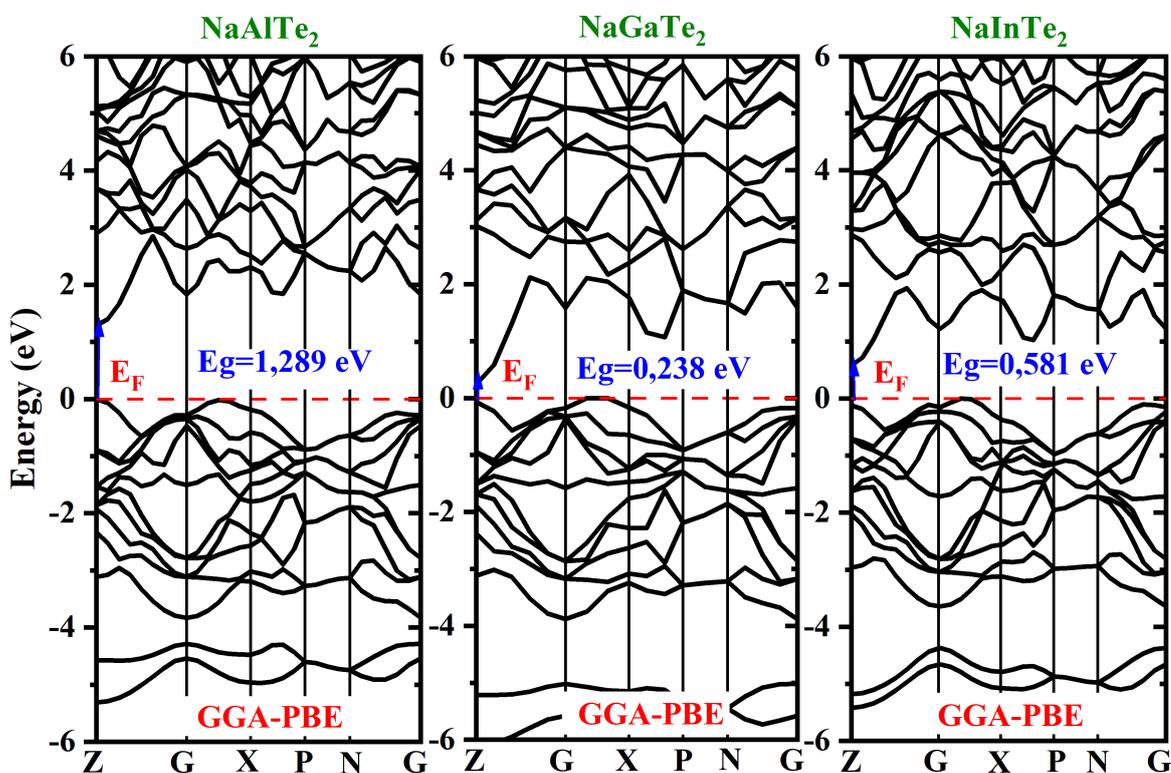


FIGURE 4.3 – Structures de bande des composés  $\text{NaAlTe}_2$ ,  $\text{NaGaTe}_2$  et  $\text{NaInTe}_2$  calculées en utilisant l'approximation GGA-PBE.

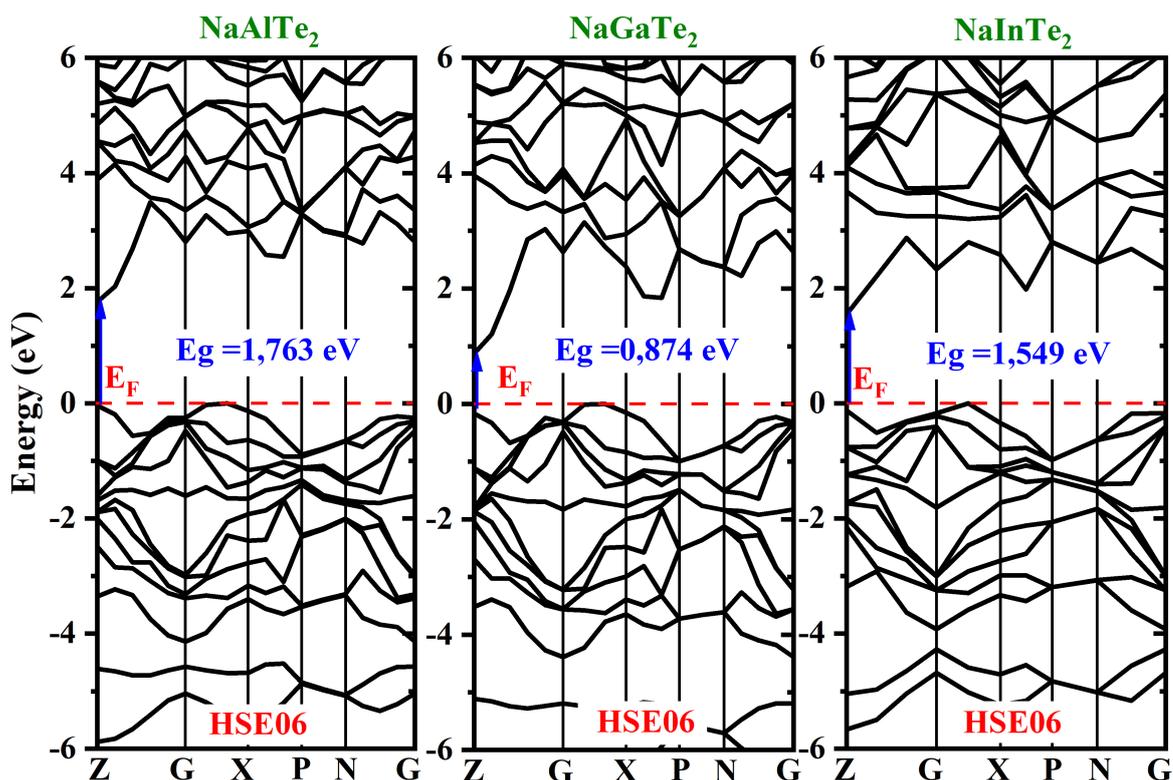


FIGURE 4.4 – Structures de bande des composés NaAlTe<sub>2</sub>, NaGaTe<sub>2</sub> et NaInTe<sub>2</sub> calculées en utilisant l’approximation HSE06.

Les diagrammes représentant l’approche HSE06 sont illustrés dans la figure (4.4) où les valeurs du gap sont de 1,763 eV, 0,874 eV et 1,549 eV pour les trois matériaux NaAlTe<sub>2</sub>, NaGaTe<sub>2</sub> et NaInTe<sub>2</sub>, 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 (4.4).

TABEAU 4.4 – Gap calculé par les deux approximations GGA-PBE et HSE06.

Composés	Gap (eV)	GGA-PBE	HSE06
NaAlTe <sub>2</sub>	Direct (Z - Z)	1,289	1,763
		1,233 [24]	1,641 [24]
NaGaTe <sub>2</sub>	Direct (Z - Z)	0,238	0,87
NaInTe <sub>2</sub>	Direct (Z - Z)	0,581	1,54

Ces résultats sont proches des valeurs obtenus par T.Hlaimia et all [24] pour le composé NaAlTe<sub>2</sub>. La bande interdite est plus élevée dans le composé NaAlTe<sub>2</sub> par rapport à celle du

composés  $\text{NaGaTe}_2$  et  $\text{NaInTe}_2$ . Cela pourrait être attribué à l'électronégativité plus élevée du (Al) comparée à celle (In) et (Ga). A notre connaissance, il n'y pas de résultats expérimentaux pour les trois matériaux  $\text{NaAlTe}_2$ ,  $\text{NaGaTe}_2$  et  $\text{NaInTe}_2$ . Donc, nous considérons la valeur du gap retenu avec la fonctionnelle HSE06 comme une valeur réelle en attendant la confirmation par les valeurs expérimentales.

### 4.5.2 Densité d'états électronique

La densité d'états (PDOS et TDOS) pour le  $\text{NaBTe}_2$  projetés, entre -15 eV et 15 eV, sont présentés dans les figures (4.5, 4.6 et 4.7).

Cette étude nous permet de mieux comprendre ces trois composés. Les figures (4.5, 4.6 et 4.7) montrent la densité totale et partielle des composés, les bandes de valence sont constituées de quatre régions principales  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  et  $V_4$  dans les composés  $\text{NaGaTe}_2$  et  $\text{NaInTe}_2$ , la bande  $V_4$  n'est pas formée dans le composé  $\text{NaAlTe}_2$ .  $V_1$  est situé dans l'intervalle [0; -3.92], cette gamme est largement formée par l'hybridation inter-p-orbitale des éléments (Na), (B) et (Te), cette hybridation indique la présence d'une liaison covalente entre les atomes (B) et (Te) des trois composés.  $V_2$  est situé dans l'intervalle [-3.92; -6], cette bande est formée par la combinaison des orbitales s et p de chaque atome (B) et (Te) dans les trois composés  $\text{NaBTe}_2$ .  $V_3$  est situé dans l'intervalle [-9; -12], cet intervalle est formé par l'hybridation entre les orbitales s des éléments (B) et (Te) avec une grande proportion de (Te) et les orbitales p des éléments (Na) et (B).  $V_4$  est situé dans l'intervalle [-13.80; -15], cette bande est formée par des orbitales d (B) dans une grande proportion dans les composés  $\text{NaGaTe}_2$  et  $\text{NaInTe}_2$ .

Les bandes de conduction sont proches du niveau de Fermi et sont formées par la combinaison de toutes les orbitales s et p de chaque composé.

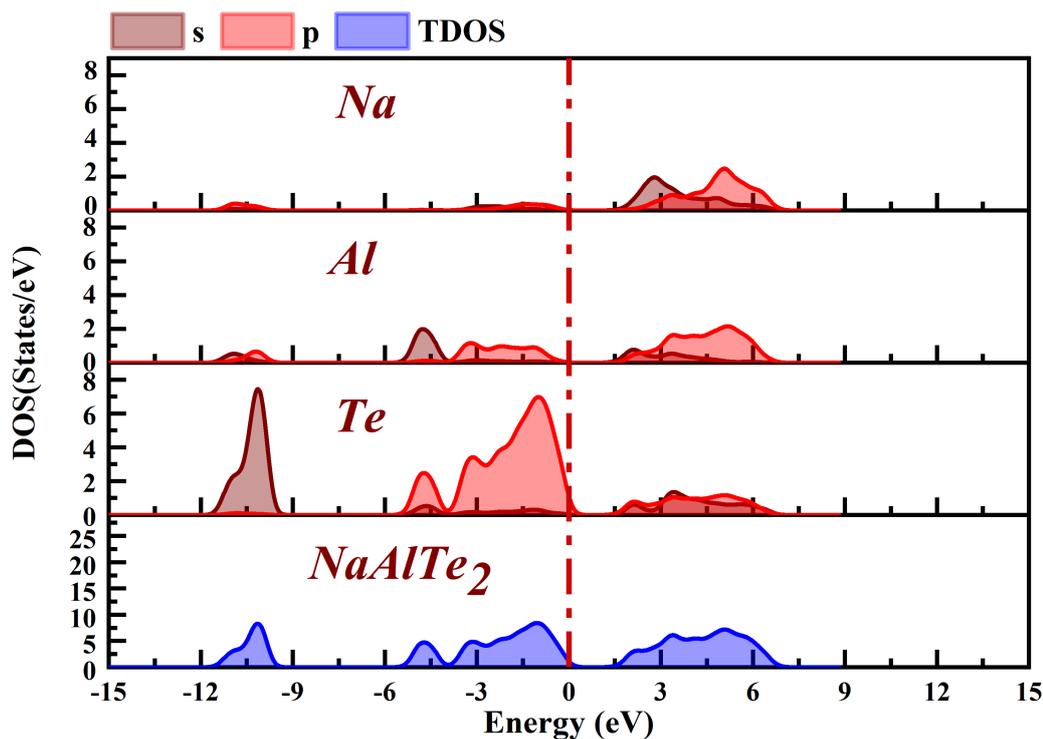


FIGURE 4.5 – Diagrammes des densités d'états totale et partielle (TDOS et PDOS) de composé NaAlTe<sub>2</sub> à l'aide de l'approximation GGA-PBE.

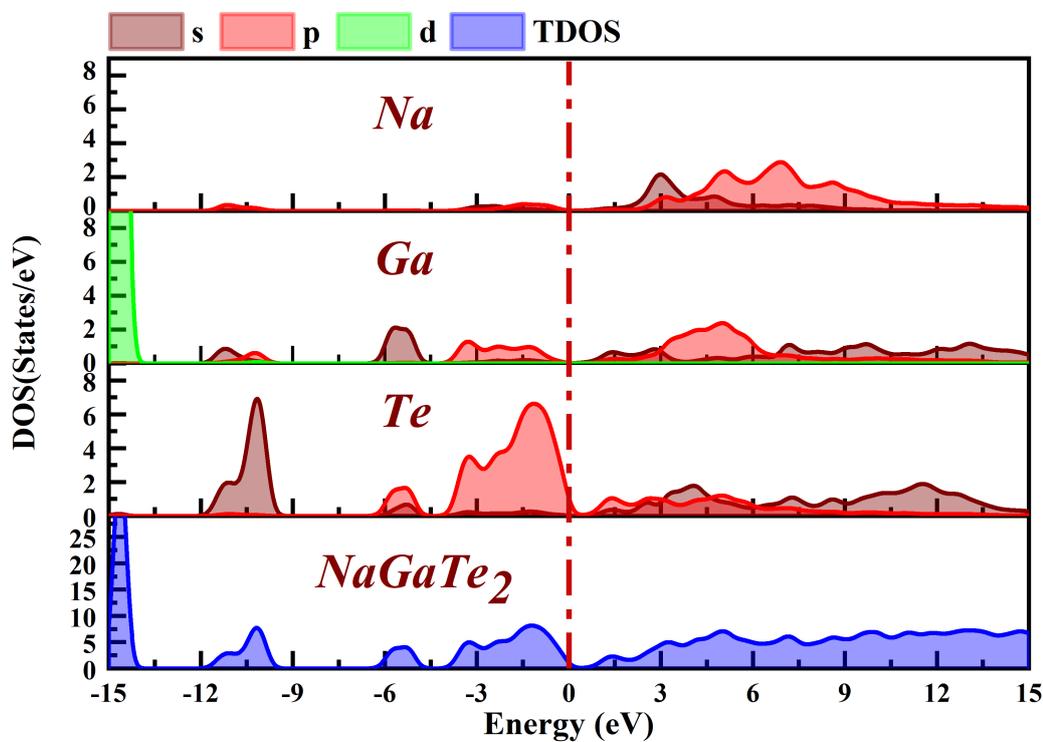


FIGURE 4.6 – Diagrammes des densités d'états totale et partielle (TDOS et PDOS) de composé NaGaTe<sub>2</sub> à l'aide de l'approximation GGA-PBE.

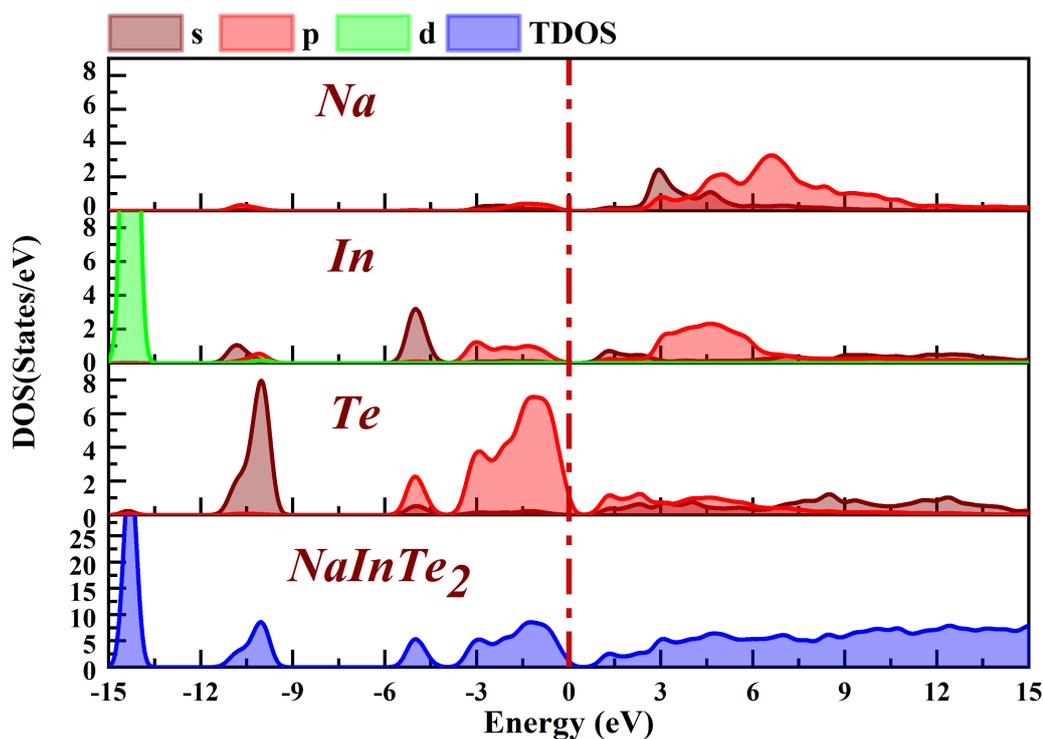


FIGURE 4.7 – Diagrammes des densités d'états totale et partielle (TDOS et PDOS) de composé  $\text{NaInTe}_2$  à l'aide de l'approximation GGA-PBE.

### 4.5.3 Analyse de la population de Mulliken

Le tableau (4.5) montre que l'atome de Na transfère une charge de  $(0,22e)$ ;  $(0,18e)$  et  $(0,22e)$  vers l'atome de Te, pour les composés  $\text{NaAlTe}_2$ ,  $\text{NaGaTe}_2$  et  $\text{NaInTe}_2$ , respectivement. L'atome Al, transfère une charge de  $(0,07e)$  vers Te, l'atome Ga transfère une charge de  $(0,22e)$  vers Te et l'atome In transfère une charge de  $(0,28e)$  vers Te pour les composés  $\text{NaAlTe}_2$ ,  $\text{NaGaTe}_2$  et  $\text{NaInTe}_2$ , respectivement. Ce qui indique que la liaison B–Te a davantage de caractéristiques covalentes. Les populations de liaison Na–Te égal de 0,02; 0,07 et 0,02 pour  $\text{NaAlTe}_2$ ,  $\text{NaGaTe}_2$  et  $\text{NaInTe}_2$ , ce qui indique le caractère ionique de Na–Te. Les populations de liaison Al–Te, Ga–Te et In–Te sont respectivement de 0,23; 0,31 et 0,01  $\text{NaAlTe}_2$ ,  $\text{NaGaTe}_2$  et  $\text{NaInTe}_2$ , ce qui confirmant le caractère covalent de B–Te.

TABLEAU 4.5 – La charge des orbitales s, p, d, totale et la population de Mulliken du composé NaBTe<sub>2</sub> (B = Al, Ga, In).

Comp	Atomes						Population
		S	P	d	Total	Charge (e)	de liaison
NaAlTe <sub>2</sub>	Na	2,26	6,51		8,78	0,22	-0,02 Na - Te
	Al	1,21	1,72	10,00	2,93	0,07	0,23 Al - Te
	Te	1,63	4,52		6,15	-0,15	
NaGaTe <sub>2</sub>	Na	2,29	6,53		8,82	0,18	0,07 Na - Te
	Ga	1,46	1,76	10,00	13,22	-0,22	-0,31 Ga - Te
	Te	1,60	4,39		5,98	0,02	
NaInTe <sub>2</sub>	Na	2,27	6,50		8,78	0,22	-0,02 Na - Te
	In	1,60	1,69	9,99	13,28	-0,28	0,01 In - Te
	Te	1,50	4,47		5,97	0,03	

## 4.6 Propriétés élastiques des composés NaBTe<sub>2</sub>

### 4.6.1 Constantes élastiques

Pour connaître les propriétés mécaniques des matériaux ternaires NaBTe<sub>2</sub>, les constantes élastiques et les coefficients d'élasticité ont été calculés à l'aide de l'approximation GGA-PBE et de l'approche contrainte-déformation. La structure tétragonale contient six constantes élastiques indépendantes,  $C_{11}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  et  $C_{66}$ . Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau (4.6). Les matériaux étudiés sont mécaniquement stables selon les conditions de la stabilité mécanique de Born dans la phase tétragonale [79]. Les valeurs des constantes élastiques sont du même ordre des valeurs théoriques mentionnées dans la référence [24].

La comparaison des constantes élastiques calculées pour les composés NaBTe<sub>2</sub> montre une diminution des valeurs de ces constantes de Al → In → Ga. Cela indique que NaAlTe<sub>2</sub> est moins résistant à la déformation par cisaillement, en particulier au stress, que les deux autres composés. On note également que ces composés sont moins résistants au cisaillement qu'à la pression.

Les constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{33}$  expriment la résistance du matériau à la compression dans les directions principales [100], [010] et [001], tandis que les constantes élastiques  $C_{44}$

et  $C_{66}$  expriment la résistance à la déformation en cisaillement. A notre connaissance, les constantes élastiques  $C_{12}$  et  $C_{13}$  n'ont aucune signification physique.

On remarque que la constante élastique  $C_{33}$  est supérieure à la constante élastique  $C_{11}$ , ce qui indique que les composés  $\text{NaBTe}_2$  sont plus rigides selon la direction  $[001]$  par rapport aux deux directions principales  $[100]$  et  $[010]$ . On constate que les constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{33}$ , sont supérieures aux constantes élastiques  $C_{44}$  et  $C_{66}$ . Ceci indique que la résistance de ces composés à la contrainte de compression est supérieure à leur résistance à la contrainte de cisaillement.

TABLEAU 4.6 – Constantes élastiques calculées en utilisant l'approximation GGA-PBE ( $C_{ij}$  en unité GPa) pour  $\text{NaAlTe}_2$ ,  $\text{NaGaTe}_2$  et  $\text{NaInTe}_2$ .

	$C_{11}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$	$C_{12}$	$C_{23}$
$\text{NaAlTe}_2$	47,70	71,85	28,16	13,18	33,39	23,90
$\text{NaGaTe}_2$	34,84	71,15	10,39	13,50	22,69	11,48
$\text{NaInTe}_2$	46,91	67,42	23,73	12,82	28,16	21,92

## 4.6.2 Modules d'élasticités

Le tableau (4.7) montre les valeurs du module d'élasticité de nos composés ternaires  $\text{NaBTe}_2$  dans la phase tétragonale du groupe d'espace ( $I4/mcm$  N0 :140) calculées à l'aide de l'approximation (GGA-PBE). Les faibles valeurs  $B$  et  $G$  indiquent une faible résistance à l'usure et à la pression de tous les matériaux. Ceci est souvent révélateur d'une faible rigidité. L'approximation de Voigt-Reuss-Hill (VRH), est utilisée pour estimer les modules de compression  $B$  et  $G$ . On peut voir que ces unités ( $B$ ,  $G$ ,  $E$ ,  $\nu$ ) diminue au passage d'un matériau à un autre ce qui est cohérent avec le fait que le module de compression est inversement proportionnel à la taille de la maille primitif.

Le matériau est défini comme dur ou mou par le module de Young ( $E$ ), si sa valeur est grande, alors le matériau est solide. D'après les résultats obtenus, il ressort que les composés étudiés ont un petit module d'Young. Cela signifie que ces composés se comportent comme des matériaux mous. On constate que les valeurs sont très proches entre le module d'Young des deux composés  $\text{NaAlTe}_2$  et  $\text{NaInTe}_2$  et supérieures à la valeur du module d'Young du composé  $\text{NaGaTe}_2$ . Le coefficient de Poisson  $\nu$  indique le type de liaison entre niveaux atomiques adjacents : pour les composés covalentes, sa valeur est  $\nu = 0,1$  ; tandis que pour

les composés ioniques, sa valeur est  $\nu = 0,25$  [38, 82]. Les composés ternaire NaAlTe<sub>2</sub>, NaGaTe<sub>2</sub> et NaInTe<sub>2</sub> ont un coefficient de Poisson de 0,15 ; 0,15 et 0,14 , respectivement. ce qui signifie qu'elles sont des composés covalents.

Le matériau peut également être défini comme ductile ou fragile par le module de Poisson  $\nu$  selon le critère proposé par Franstsevich [83]. Si  $\nu$  est inférieur à 0.33, le matériau a un caractère ductile. Les matériaux étudiés sont des matériaux ductiles. Le rapport  $B/G$  donne également une idée de la ductilité et de la fragilité du matériau selon le critère de Pugh [78], si ce rapport est supérieur à 1,75 alors le matériau est ductile et s'il est inférieur à 1,75 le matériau est fragile ( $\text{fragile} < 1,75 < \text{ductile}$ ). Les composés NaAlTe<sub>2</sub>, NaGaTe<sub>2</sub> et NaInTe<sub>2</sub> ont des valeurs égales à 2,10 ; 2,12 et 2,00 , respectivement. Ce sont donc des matériaux ductiles.

En utilisant l'indice universel d'anisotropie  $A^U$  défini dans la référence [37], le degré d'anisotropie élastique peut être estimé. Un cristal est isotrope si la valeur d'universel d'anisotropie  $A^U$  est nulle, et le cristal est anisotrope si la valeur d'universel d'anisotropie  $A^U$  est différente de 0. Les propriétés élastiques de tous les cristaux connus sont anisotropes. Les températures de Debye ont été calculées à température nulle et basse pression. Il n'y a pas de résultats expérimentaux concernant les propriétés élastiques de ces composés.

TABLEAU 4.7 – Module de compression  $B$ (GPa), Module de cisaillement  $G$ (GPa), module de Young  $E$ (GPa), rapport de Poisson ( $\nu$ ), température de Debye  $T_D$ (K) et hardness ( $H_m$ ) calculés par l'approximation GGA-PBE

NaAlTe <sub>2</sub>	$B_V$	$B_R$	$B_H$	$G_V$	$G_R$	$G_H$	$H_m$
	36,62	36,25	36,44	19,63	14,99	17,31	2,97
	$E_H$	$\nu_H$	$B_H/G_H$	$T_D(K)$	$A^U$	$V_m$	/
	44,83	0,15	2,10	249,33	1,56	2170,27	/
NaGaTe <sub>2</sub>	$B_V$	$B_R$	$B_H$	$G_V$	$G_R$	$G_H$	$H_m$
	25,79	24,88	25,34	13,20	10,60	11,90	2,24
	$E_H$	$\nu_H$	$B_H/G_H$	$T_D(K)$	$A^U$	$V_m$	/
	30,86	0,15	2,12	234,98	1,26	1688,13	/
NaInTe <sub>2</sub>	$B_V$	$B_R$	$B_H$	$G_V$	$G_R$	$G_H$	$H_m$
	33,91	33,54	33,73	18,00	15,69	16,85	3,08
	$E_H$	$\nu_H$	$B_H/G_H$	$T_D(K)$	$A^U$	$V_m$	/
	43,36	0,14	2,00	161,28	0,74	1964,46	/

### 4.6.3 Représentation de l'anisotropie

La visualisation de la dépendance du module  $B$  et du module  $E$  de Young aux directions cristallographiques est un outil efficace pour quantifier l'anisotropie élastique dans les matériaux. Les diagrammes tridimensionnels de variation des modules  $B$  et  $E$  avec directions cristallographiques ainsi que leurs sections transversales (représentation bidimensionnelle) dans les plans  $ab$ -,  $ac$ - et  $bc$  pour les composés NaBTe<sub>2</sub> ( $B = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ) sont illustrés aux figures (4.8) et (4.9).

Le tracé du module de Young est illustré sur la figure 4.8. Cette figure montre que les trois composés possèdent un comportement anisotrope de module de Young  $E$ . Les surfaces de module de Young  $E$  des trois composés sont déformés de la sphère idéale. Ce qui indique un caractère anisotrope de ces modules. 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 trois 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 59GPa, de 75GPa et de 47GPa pour le composé

NaAlTe<sub>2</sub>, NaGaTe<sub>2</sub> et NaInTe<sub>2</sub> respectivement. Par contre la valeur minimale situant dans le plan (ab) est de 30GPa lorsque la contrainte est appliquée dans les directions principales [100] et [010] pour les trois 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 confirment la valeur de l'indice d'anisotropie universel  $A^U$  des trois composés.

A partir de la figure 4.9, on peut observer une similarité d'anisotropie du module de compressibilité B dans la direction [001] pour les trois composés NaAlTe<sub>2</sub>, NaGaTe<sub>2</sub> et NaInTe<sub>2</sub>. 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 4.9). 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 140GPa pour NaAlTe<sub>2</sub>, 110GPa pour NaGaTe<sub>2</sub> et 130GPa pour NaInTe<sub>2</sub>. 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 100Gpa et 68Gpa et 90Gpa pour NaAlTe<sub>2</sub>, NaGaTe<sub>2</sub> et NaInTe<sub>2</sub>, respectivement. On note, aussi, que le degré d'anisotropie pour les composés NaAlTe<sub>2</sub> et NaInTe<sub>2</sub> est plus élevé que pour le composé NaGaTe<sub>2</sub>, 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 trois composés.

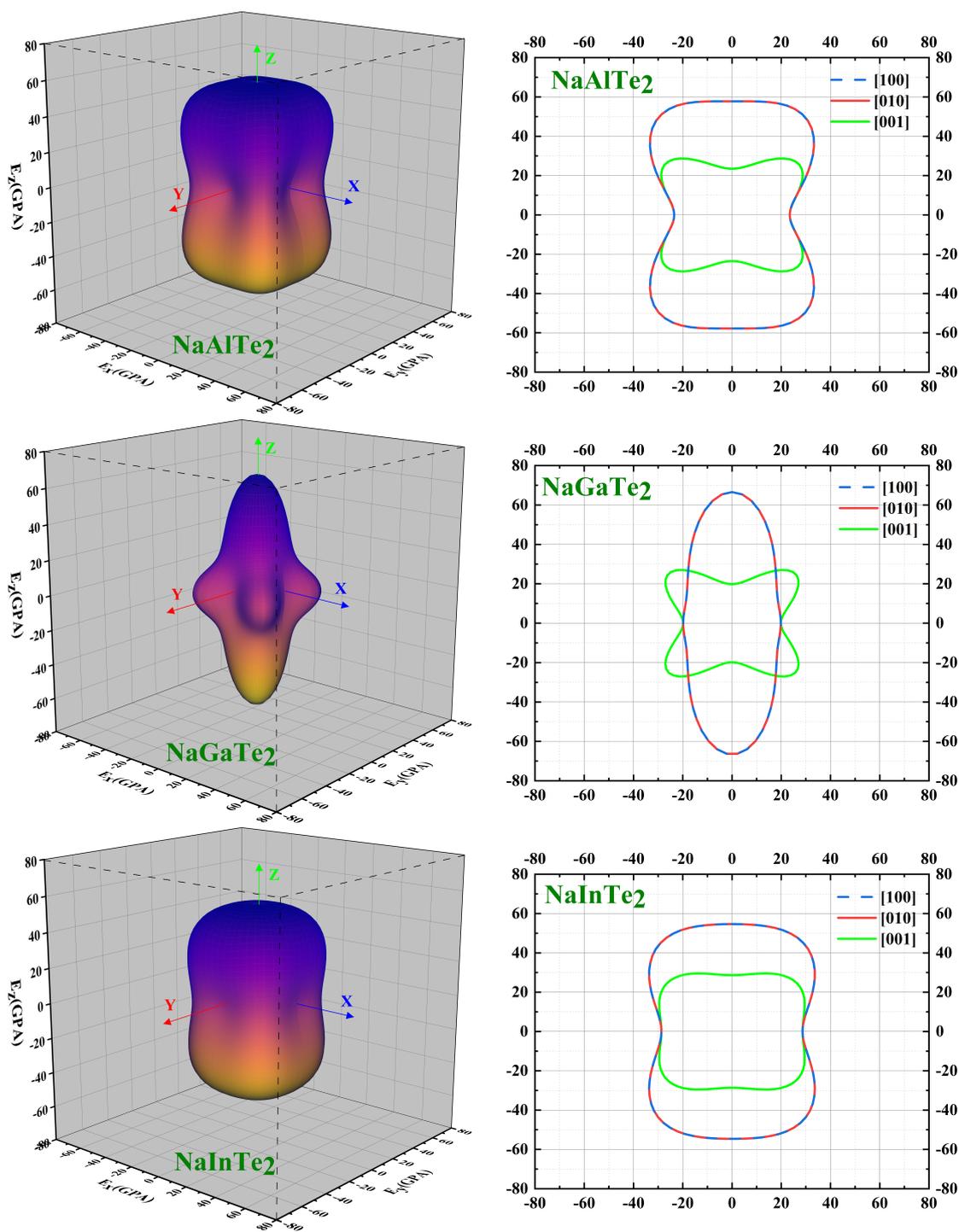


FIGURE 4.8 – Le tracé du module de Young  $E$  en 3D et les intersections de la surface avec les plans  $(xy)$ ,  $(xz)$  et  $(yz)$  pour les composés  $\text{NaBTe}_2$

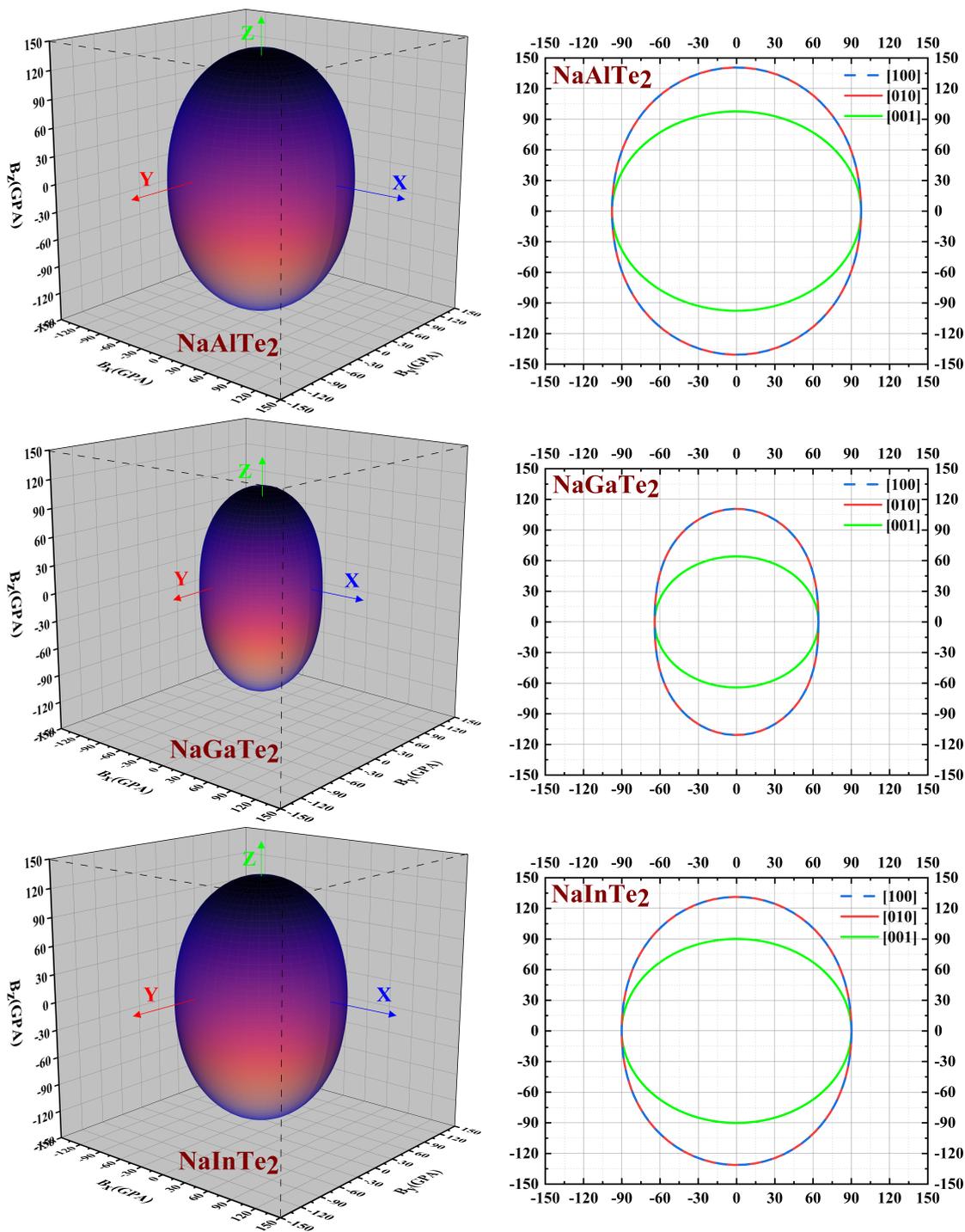


FIGURE 4.9 – Le tracé de module de compressibilité  $B$  en 3D et les intersections de la surface avec les plans  $(xy)$ ,  $(xz)$  et  $(yz)$  pour les composés  $\text{NaBTe}_2$

## 4.7 Propriétés optiques des composés NaBTe<sub>2</sub>

### 4.7.1 Fonctions diélectriques

La figure (4.10) montre la fonction diélectrique des composés NaBTe<sub>2</sub> à pression nulle. C'est une fonction importante en physique du solide, où  $\varepsilon_1(\omega)$  représente la partie réelle et  $\varepsilon_2(\omega)$  la partie imaginaire pour une gamme d'énergie comprise entre 0 eV et -12 eV. Les valeurs de la partie réelle minimale  $\varepsilon_1(0)$  calculées pour les composés NaAlTe<sub>2</sub>, NaGaTe<sub>2</sub> et NaInTe<sub>2</sub> sont, respectivement à 7,89; 10,43 et 10,02 dans la direction [100] et 9,41; 13,29 et 12,87 dans la direction [001]. Les pics les plus élevés de la fonction diélectrique de la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$ , calculés, pour NaAlTe<sub>2</sub>, NaGaTe<sub>2</sub> et NaInTe<sub>2</sub> sont, respectivement, 13,28 (2,54 eV); 12,82 (1,41 eV) et 15,62 (1,57 eV) dans la direction [100] et 19,41 (2,76 eV); 18,92 (1,73 eV) et 24,73 (1,89 eV) dans la direction [001].

La valeur de la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  variée sans changement de forme en passant du cation (Al → Ga → In). Où il est la plus grande valeur dans le composé NaInTe<sub>2</sub> puis les composés NaAlTe<sub>2</sub> et NaGaTe<sub>2</sub> respectivement. Ce ci peuvent être en raison de la transition interbande. Chaque pic de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  correspond à la transition électronique, c'est-à-dire que la partie imaginaire est associée à la structure de bande. L'amplitude (énergie) des principaux pics calculés pour les composés NaAlTe<sub>2</sub>, NaGaTe<sub>2</sub> et NaInTe<sub>2</sub> sont, respectivement à 12,67 (4,08 eV); 10,06 (4,33 eV); 10,82 (1,73 eV) où la lumière est polarisée dans la direction [100] et à 19,62 (3,66 eV), 17,23 (2,71 eV); 25,29 (2,41 eV) où la lumière est polarisée suivant la direction [001].

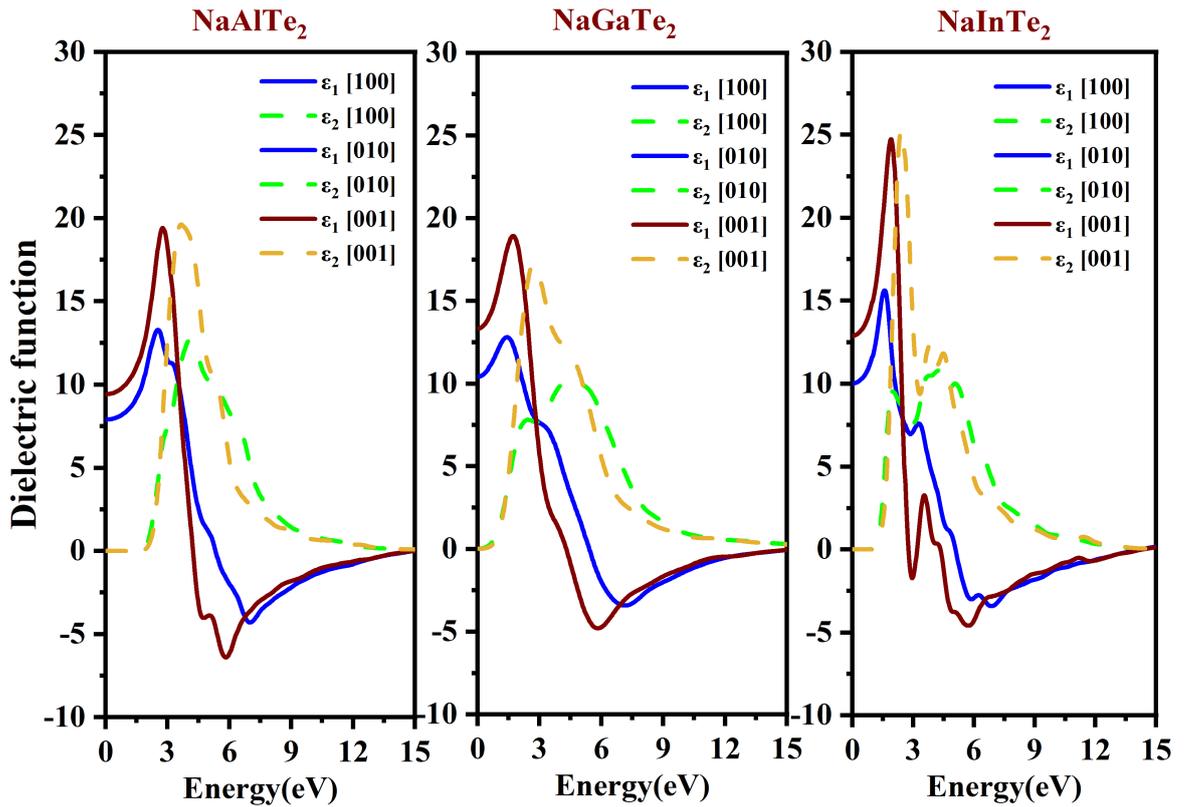


FIGURE 4.10 – Variation de la fonction diélectrique pour les composés  $\text{NaBTe}_2$  en fonction de l'énergie du photon incident.

#### 4.7.2 Coefficient d'absorption

La figure (4.11) montre les spectres d'absorption  $\alpha(\omega)$  linéaire calculée des composés  $\text{NaAlTe}_2$ ,  $\text{NaGaTe}_2$  et  $\text{NaInTe}_2$  le long des directions  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$  dans la structure tétragonale. Le bord d'absorption est à environ de 1,93 eV ; 0,81 eV et 1,29 eV correspondant à l'écart de l'énergie  $Z^{\text{Valence}} - Z^{\text{Conduction}}$ . Le coefficient d'absorption augmente jusqu'à atteindre des valeurs approximativement égales à  $2,65 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2,46 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  et  $2,33 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui correspond à une énergie de 6,93 eV ; 7,18 eV et 6,86 eV 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  $2,64 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2,37 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  et  $2,52 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  qui correspondent aux énergies 5,81 eV ; 5,88 eV et 5,74 eV pour les trois composés étudiés  $\text{NaAlTe}_2$ ,  $\text{NaGaTe}_2$  et  $\text{NaInTe}_2$ , respectivement. Le coefficient d'absorption  $\alpha$  diminue en remplaçant le cation Al par Ga puis par In.

Les trois composés étudiés ont une faible absorption dans le domaine visible par rap-

port au domaine infrarouge (IR). On note que ces composés sont caractérisés par un grand coefficient d'absorption dans le domaine proche d'ultra-violet.

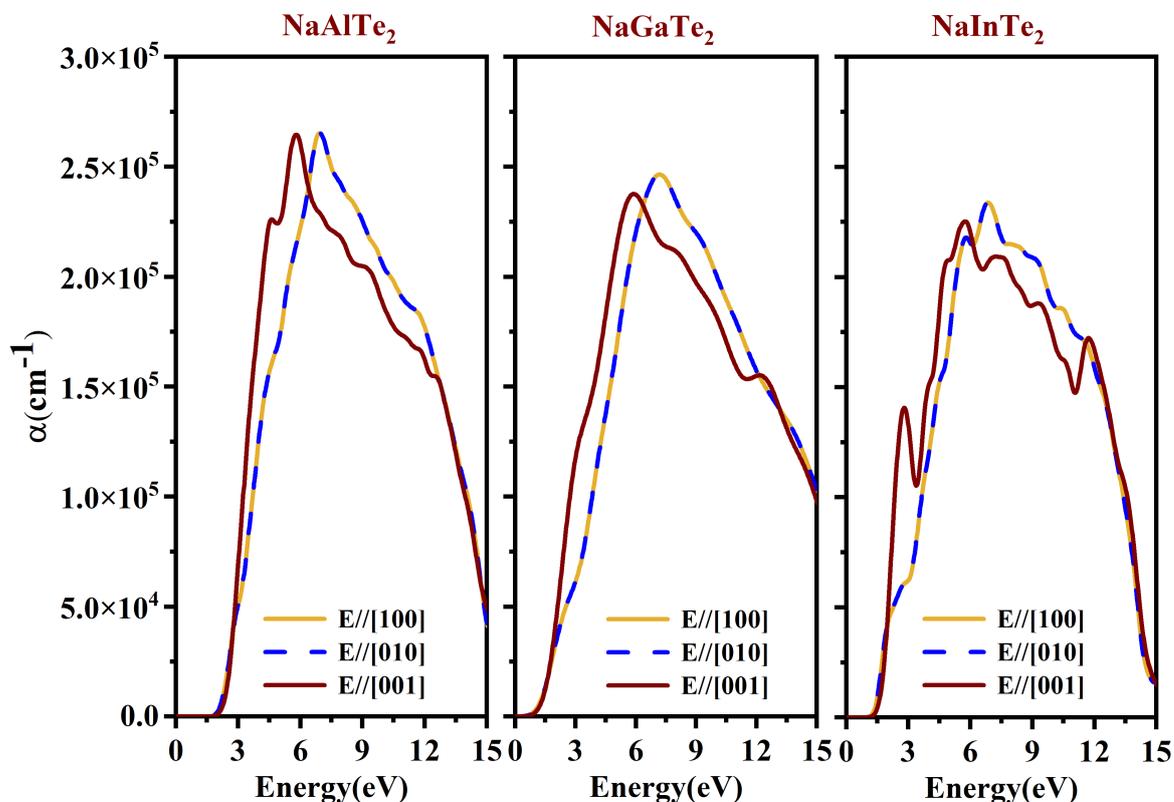


FIGURE 4.11 – Variation du coefficient d'absorption pour les composés  $\text{NaBTe}_2$  en fonction de l'énergie du photon incident.

### 4.7.3 L'indice de réfraction

La figure (4.12) montre les spectres d'indice de réfraction et le coefficient d'extinction des composés  $\text{NaBTe}_2$ . Les valeurs d'indice de réfraction statique  $n(\omega = 0)$  sont égales à 2,80; 3,23 et 3,16 dans la direction de polarisation [100]. Dans le cas où la direction [001] est 3,06; 3,65 et 3,58 pour les trois matériaux étudiés  $\text{NaAlTe}_2$ ,  $\text{NaGaTe}_2$  et  $\text{NaInTe}_2$ , respectivement. Il augmente avec l'augmentation d'énergie pour atteindre la valeur maximale qui est égale à 3,69 (2,60 eV); 3,62 (1,52 eV) et 4,00 (1,64 eV) dans la direction de polarisation [100] et à 4,52 (2,89 eV); 4,45 (1,87 eV) et 5,13 (1,99 eV) dans la direction de polarisation [001] pour les trois matériaux étudiés  $\text{NaBTe}_2$ . Il diminue ensuite à un niveau minimum à environ 0,28.

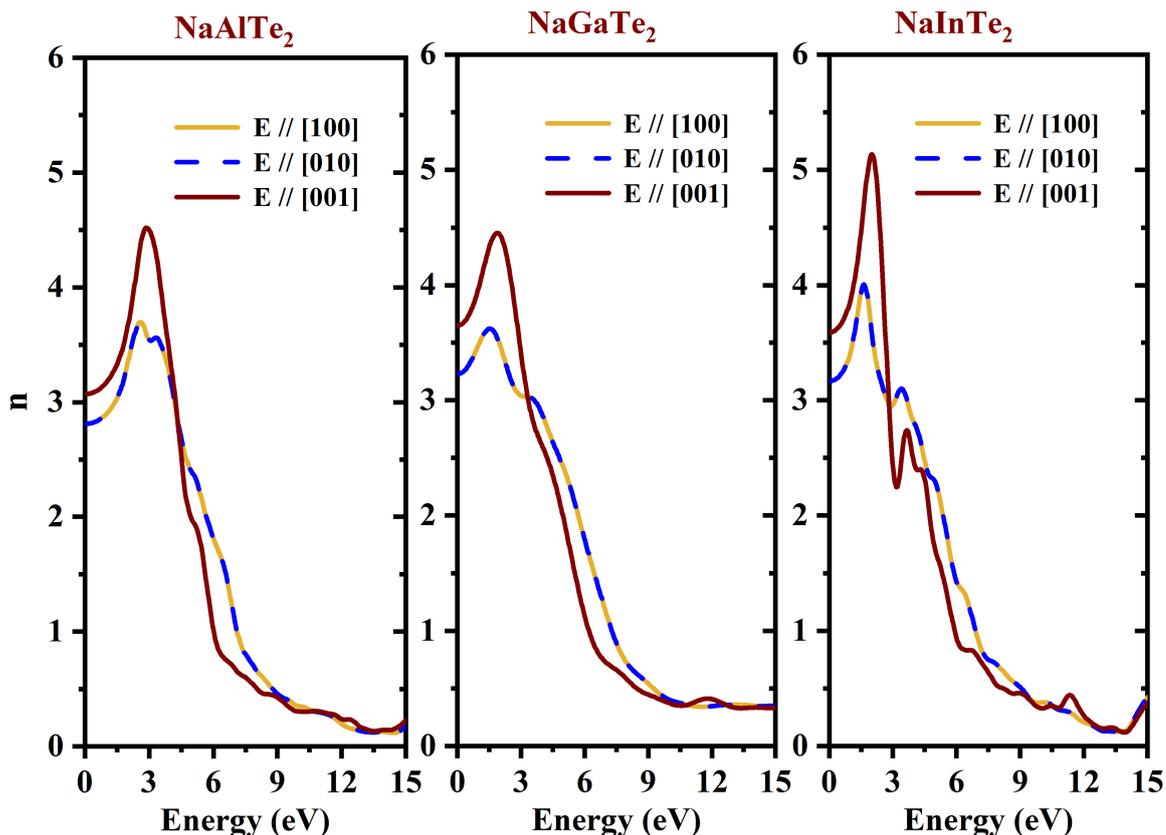


FIGURE 4.12 – Variation de l'indice de réfraction pour les composés  $\text{NaBTe}_2$  en fonction de l'énergie du photon incident.

#### 4.7.4 La réflectivité

L'évolution des courbes de la réflectivité  $R(\omega)$  avec l'augmentation de l'énergie des photons incidents suivant les axes [001], [100] et [010] pour les quatre composés tétragonaux  $\text{NaAlTe}_2$ ,  $\text{NaGaTe}_2$  et  $\text{NaInTe}_2$ . La Figure (4.13) ou le spectre de réflectivité des composés tétragonale  $\text{NaBTe}_2$ , montre que la valeur initiale  $R(0)$  égale 0,22 (0,25); 0,27 (0,32) et 0,27 (0,31) respectivement, pour les ondes lumineuses incidentes suivant [100] ([001]). Elle augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons incidents pour atteindre une valeur maximale à environ 13,13 eV (13,41 eV); 9,68 eV (6,44 eV) et 12,88 eV (13,84 eV) pour [100] ([001]) respectivement dans les composés  $\text{NaAlTe}_2$ ,  $\text{NaGaTe}_2$  et  $\text{NaInTe}_2$ , puis elle diminue à des basses valeurs à environ une énergie de 15 eV.

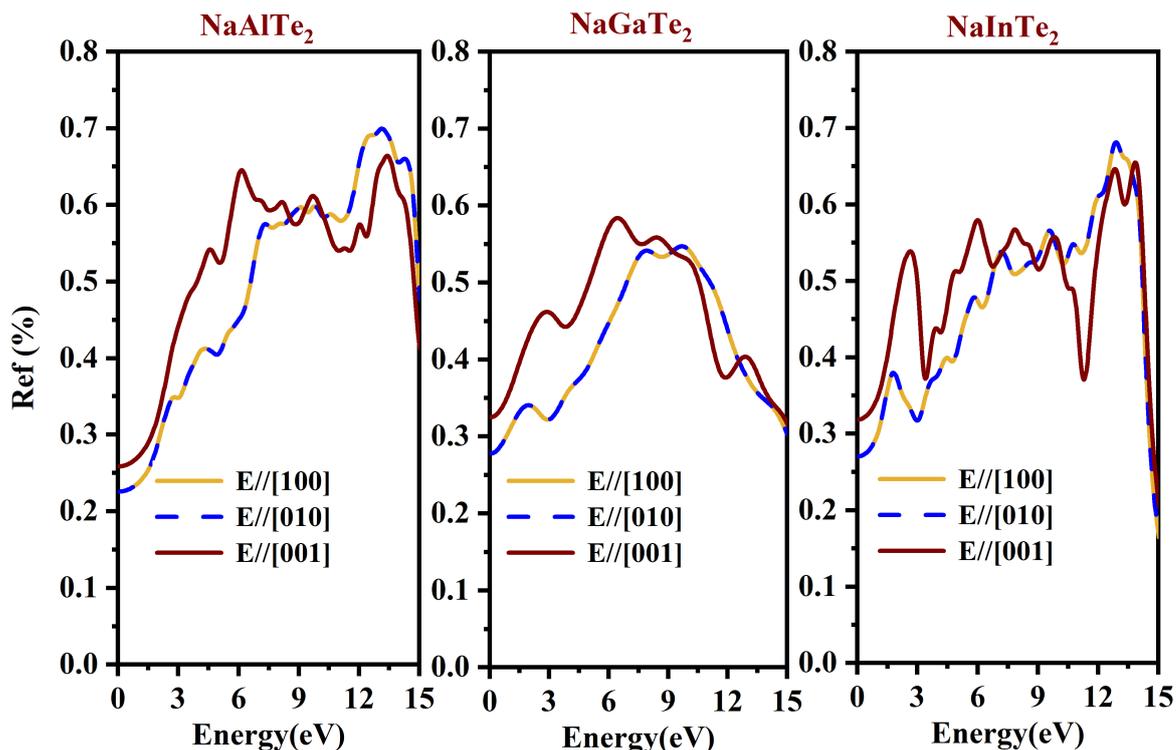


FIGURE 4.13 – Variation de la réflectivité pour les composés  $\text{NaBTe}_2$  en fonction de l'énergie du photon incident.

#### 4.7.5 La fonction de perte d'énergie

La fréquence de plasma coïncide avec les pics principaux de la fonction ELF. A partir des Figures (4.14), on constate qu'il y'a un pic principal qui correspond à 15,45 (14,99 eV) 10,94 (14,89 eV); 4,84 (15,97 eV) et 4,56 (16,25 eV); 16,41 (14,22 eV) et 15,55 (14,32 eV) pour les ondes lumineuses incidentes suivant [100] ([001]), respectivement dans les composés tétragonale  $\text{NaAlTe}_2$ ,  $\text{NaGaTe}_2$  et  $\text{NaInTe}_2$ .

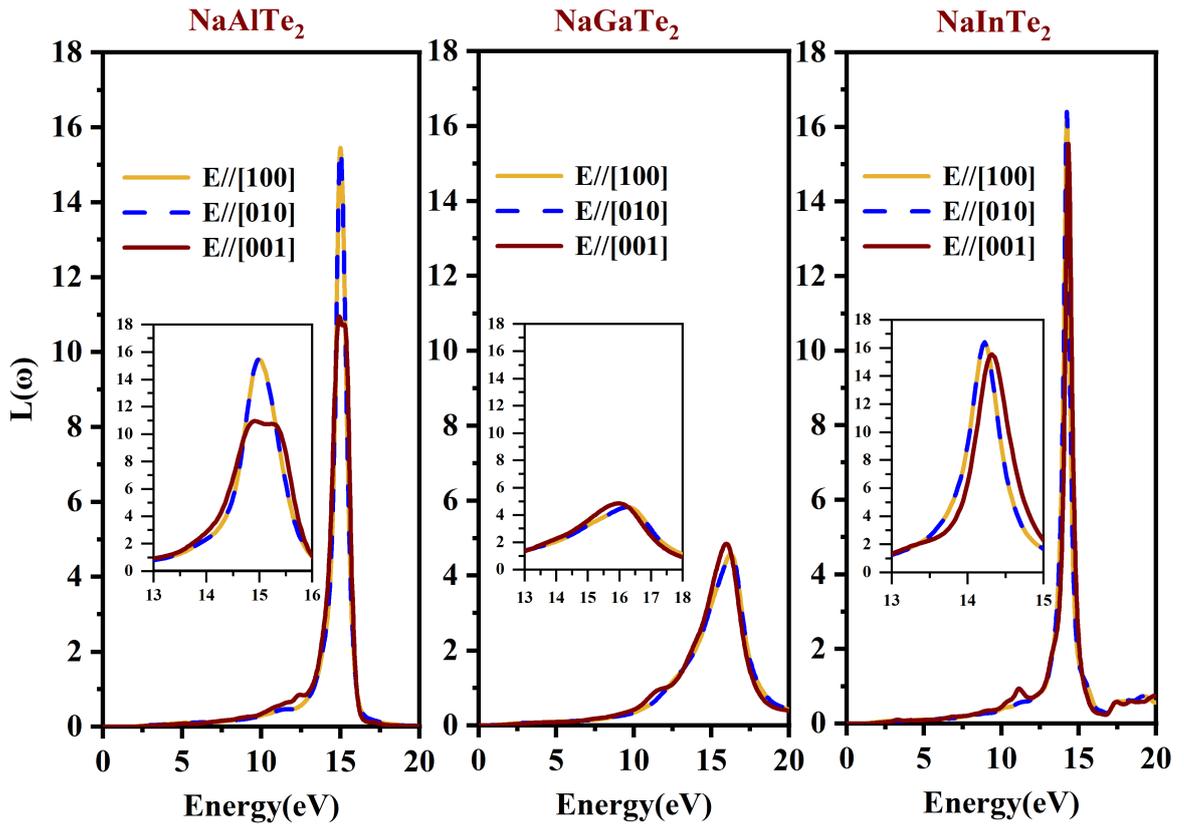


FIGURE 4.14 – Variation de la fonction de perte d'énergie pour les composés  $\text{NaBTe}_2$  en fonction de l'énergie du photon incident.

## 4.8 Conclusion

En résumé, sur la base du premier principe, nous avons étudié pour la première fois les résultats d'une étude théorique sur les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés tétragonale ternaires  $\text{NaAlTe}_2$ ,  $\text{NaGaTe}_2$  et  $\text{NaInTe}_2$ . L'énergie de corrélation d'échange a été traitée par la fonction GGA-PBE. Les paramètres structuraux obtenus sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. L'analyse de la structure électronique suggère que  $\text{NaBTe}_2$  sont des matériaux de bande directe. Les constantes élastiques prévues  $C_{ij}$  révèlent que les matériaux  $\text{NaBTe}_2$  sont mécaniquement stables. Les paramètres élastiques prédits montrent que  $\text{NaAlTe}_2$ ,  $\text{NaGaTe}_2$  et  $\text{NaInTe}_2$  sont des matériaux fragiles, les composés  $\text{NaBTe}_2$  ( $B = \text{Al, Ga, In}$ ) ont une absorption importante dans la gamme ultra-violet.

# CHAPITRE 5

## ÉTUDE DES COMPOSÉS $ABO_2$ DE PHASE HÉXAGONALE

### 5.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons et discuterons les résultats obtenus dans l'étude des composés hexagonaux  $ABO_2$  ( $A = Na, K$ ;  $B = Ga, In$ ), qui incluent à la fois des propriétés structurales (paramètres de réseau et positions atomiques), électroniques (structures de bande et densité d'état), mécaniques (constantes élastiques  $C_{ij}$  et paramètres d'élasticité) et optique (fonction diélectrique, coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, la réflectivité et perte d'énergie) et comparés aux résultats expérimentaux disponibles. Les propriétés physiques de ces composés ont été calculées à pression nulle (équilibre hydrostatique).

### 5.2 Structure cristalline des composés $ABO_2$

Les composés  $ABO_2$  ( $A = Na, K$ ;  $B = In, Ga$ ) se cristallisent dans le groupe spatial  $R\bar{3}m$  du système hexagonal [27, 84, 85] avec seize unités de formule  $ABO_2$  dans la cellule conventionnelle comme il est illustré à la figure (5.1).

Les atomes sont arrangés selon une symétrie octaédrique dans un réseau hexagonal. Dans un arrangement octaédrique, il y a six atomes disposés de manière à former les sommets d'un octaèdre régulier. Dans une structure hexagonale, les atomes supplémentaires sont disposés autour de cet octaèdre de manière à respecter la symétrie hexagonale.

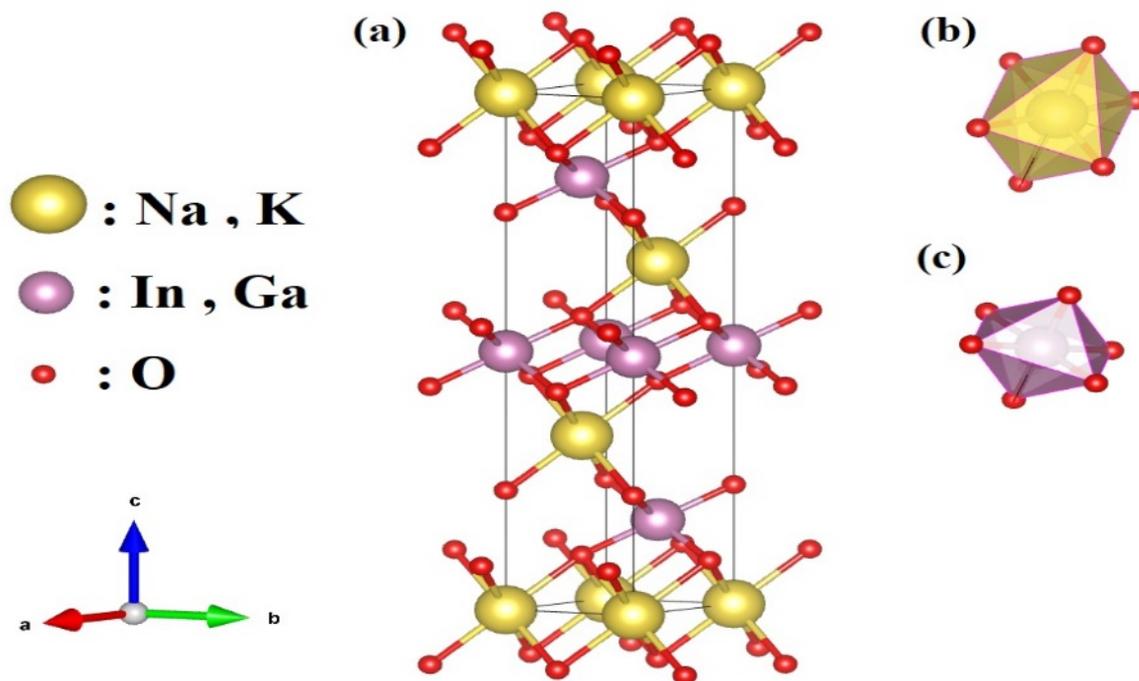


FIGURE 5.1 – a) Maille conventionnelle des composés  $ABO_2$ , b) Octaédrale  $AO_6$ , c) Octaédrale  $BO_6$ .

## 5.3 Méthode de calcul et les paramètres de convergence

### 5.3.1 Détail du calcul

Les calculs théoriques ont été effectués en utilisant la théorie de la fonction de densité (DFT) implanté au code CASTEP. En utilisant la méthode des pseudo potentiels et des ondes planes. Pour traiter l'interaction des électrons de valence avec les ions, le pseudo potentiel de Vanderbilt ultra-soft a été utilisé [68]. Les configurations atomiques des électrons de valence sont exprimées par des états.  $(3s^2)(3p^6)(4s^1)$  pour l'atome de potassium (K),  $(2s^2)(2p^6)(3s^1)$  pour le sodium (Na),  $(4d^{10})(5s^2)(5p^1)$  pour l'indium (In),  $(3d^{10})(4s^2)(4p^1)$  pour le gallium (Ga) et  $(2s^2)(2p^4)$  pour l'oxygène (O). Pour traiter l'énergie d'échange et de corrélation, l'approximation généralisée du gradient GGA-PBE proposée par Perdew-Burke-Ernzerhof [81] a été utilisée. Les paramètres de réseau et les coordonnées atomiques sont optimisés à l'aide du code CASTEP La relaxation structurale a été traitée à l'aide de l'algorithme BFGS, jusqu'à ce que l'énergie totale se rapproche de  $5 \times 10^6$  eV

### 5.3.2 Choix des paramètres de convergence $E_{cut}$ et $N_{kpt}$

Pour les matériaux  $ABO_2$  ( $A = Na, K; B = In, Ga$ ) la convergence par rapport à la taille de base et la variation relative de l'énergie  $\left(\frac{E_f - E_i}{E_f} \leq 10^{-6}\right)$  pour le choix de  $E_{cut}$  doit être désigné soigneusement pour obtenir une bonne représentation de la fonction d'onde. Pour obtenir les bonnes valeurs de  $E_{cut}$  et le nombre de points  $k$  assurant la convergence de l'énergie totale du système avec précision, on fixe la valeur de  $N_{kpt}$  égale à  $12 \times 12 \times 2$  et on varie les valeurs  $E_{cut}$  allant de 200 eV à 900 eV, pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale. On a montré que l'énergie totale converge dans les limites de 500 eV, pour les composés (Figures (5.2)).

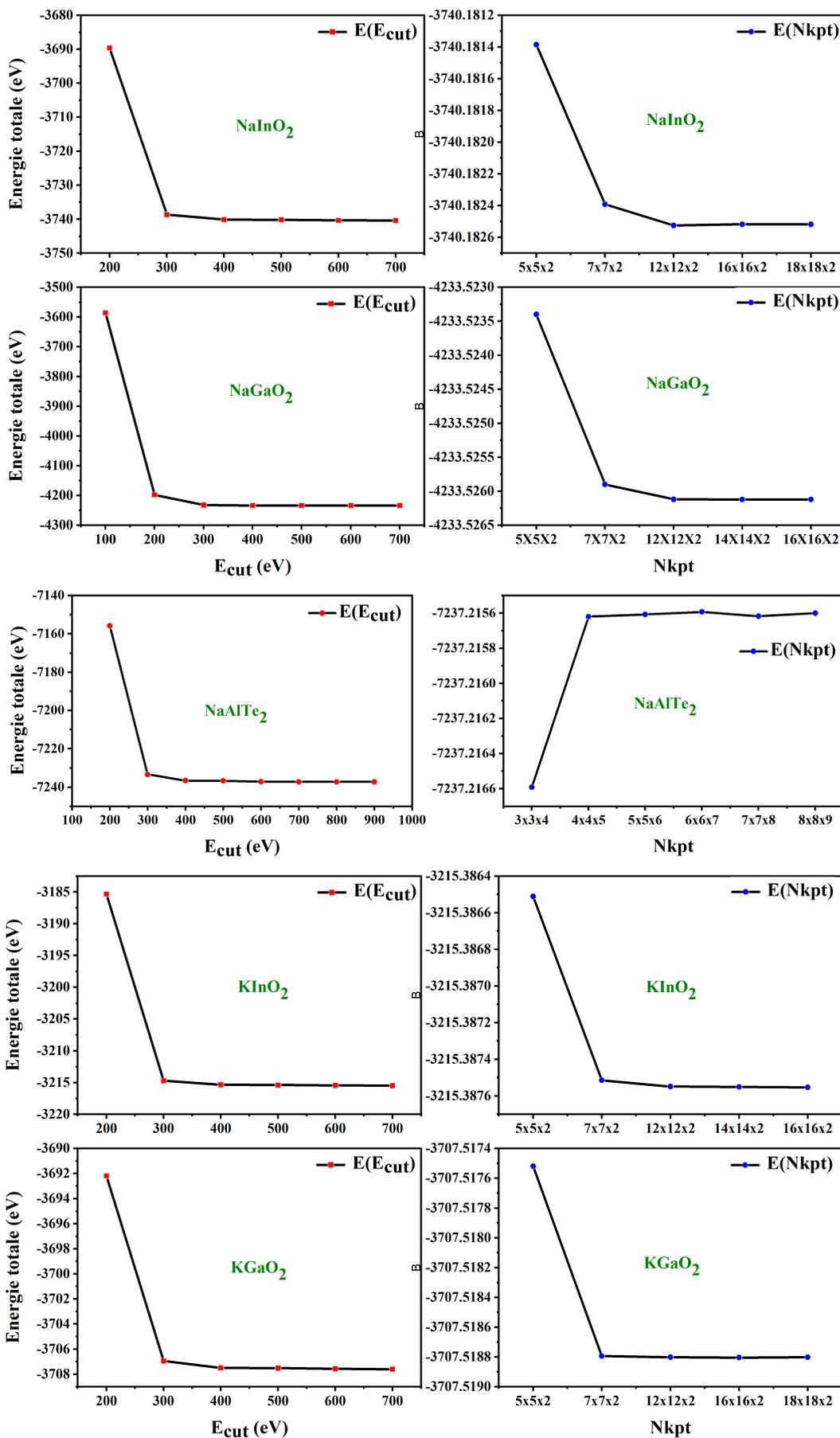


FIGURE 5.2 – Energie totale en fonction de l'énergie de coupure  $E_{cut}$  et  $N_{kpt}$ .

## 5.4 Propriétés structurales des composés $ABO_2$

Nos résultats des Tableaux (5.1) et (5.2) montrent des déviations, par rapport aux résultats expérimentaux des paramètres du réseau (a, b et V), de l'ordre de (2,16% ; 1,77% ; 6,38%), (1,00% ; 0,93% ; 3.12%) et (2,43% ; 0,21% ; 5.42%) pour  $NaInO_2$ ,  $NaGaO_2$  et  $KInO_2$ , respectivement. De plus, les position atomique (x, y et z) de  $NaInO_2$ ,  $NaGaO_2$  et  $KInO_2$  sont respectivement égale les déviations (0% ; 0% ; 3,34%), (0% ; 0% ; 0,80%) et (0% ; 0% ; 0,26%) pour l'atome d'Oxygène, par rapport aux résultats expérimentaux. Ce qui montre la validité de notre simulation.

TABLEAU 5.1 – Paramètres de réseau optimisés (a, et c, en Å) et volume unitaire de cellule (V, en Å<sup>3</sup>) comparés aux données expérimentales disponibles pour les composés  $NaInO_2$ ,  $NaGaO_2$ ,  $KInO_2$  et  $KGaO_2$ .

		a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
$NaInO_2$	<b>Exp</b> [84]	3,23	16,35	148,21
	<b>Cal</b>	3,30	16,64	157,68
	<b>d(%)</b>	2,16	1,77	6,38
$NaGaO_2$	<b>Exp</b> [27]	3,00	16,06	125,17
	<b>Cal</b>	3,03	16,21	129,08
	<b>d(%)</b>	1,00	0,93	3,12
$KInO_2$	<b>Exp</b> [85]	3,29	18,29	172,07
	<b>Cal</b>	3,37	18,33	181,40
	<b>d(%)</b>	2,43	0,21	5,42
$KGaO_2$	<b>Exp</b>	/	/	/
	<b>Cal</b>	3,10	17,98	149,89

TABLEAU 5.2 – Coordonnées atomiques calculées et expérimentales (x, y, z) pour NaInO<sub>2</sub>, NaGaO<sub>2</sub>, KInO<sub>2</sub> et KGaO<sub>2</sub>. W.P. : Positions de Wyckoff.

System	Atom	W.P	X		Y		Z	
			Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal
ABO <sub>2</sub>	A	4a	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
	B	4a	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,50000	0,50000
NaInO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	O	8h	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,23100	0,23872
NaGaO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	O	8h	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,23100	0,23287
KInO <sub>2</sub> <sup>c</sup>	O	8h	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,23100	0,23039
KGaO <sub>2</sub>	O	8h	/	0,00000	/	0,00000	/	0,22513

a : [84] ,b : [27] ,c : [85]

On peut déterminer la stabilité de ces composés ABO<sub>2</sub> à partir de l'énergie de cohésion qui est exprimée par la relation suivante :

$$E_{coh} = \frac{1}{N} [E_{tot}(ABO_2) - E_{tot}(A) - E_{tot}(B) - 2E_{tot}(O)]$$

$E_{tot}(ABO_2)$  : représente l'énergie totale des composés NaInO<sub>2</sub>, NaGaO<sub>2</sub>, KInO<sub>2</sub> et KGaO<sub>2</sub>

$E_{tot}(A)$  et  $E_{tot}(B)$  sont les énergies totales calculées pour les atomes Na, K, Ga et In isolés dans leurs structures cristallines les plus stables. Les valeurs de l'énergie de cohésion calculées sont données dans le tableau (5.3).

TABLEAU 5.3 – l'énergie de cohésion pour les composés ABO<sub>2</sub>

Composés	Energie de système (eV)	Energie de A (eV)	Energie de B (eV)	Energie de O (eV)	Energy de cohésion (eV)
NaInO <sub>2</sub>	-4233,50	-1302,95	-2049,95	-429,637	-5,332
NaGaO <sub>2</sub>	-3740,54	-1302,95	-1558,22	-429,637	-5,024
KInO <sub>2</sub>	-3708,05	-778,206	-2049,95	-429,637	-5,155
KGaO <sub>2</sub>	-3215,40	-778,206	-1558,22	-429,637	-4,924

Les résultats confirment la stabilité de tous les composés en phase hexagonal et le NaInO<sub>2</sub> est le plus stable. Par conséquent, nous pouvons conclure que le composé KGaO<sub>2</sub> pourrait être synthétisé en phase hexagonal.

## 5.5 Propriétés électroniques

### 5.5.1 Bandes d'énergie

Les structures de bandes électroniques calculées des composés  $ABO_2$  à partir de l'optimisation géométrique des données expérimentales et théoriques avec l'approximation GGA-PBE sont représentées sur les figures (5.3).

Les figures (5.3) montrent que les bandes proches au niveau de Fermi sont très ovales avec peu de dispersion. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont tous les deux situés au point G. Donc, ils sont des semiconducteurs à gap direct.

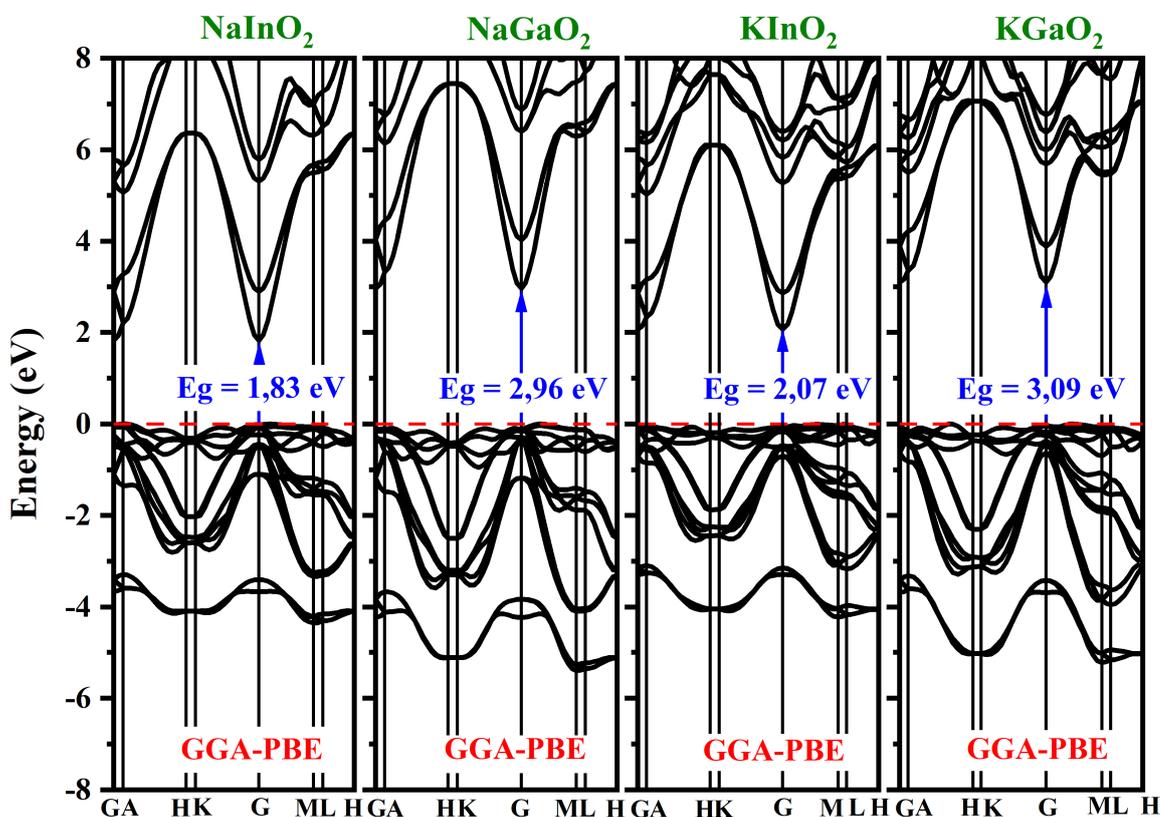


FIGURE 5.3 – Structures de bande des composés  $ABO_2$  calculées en utilisant l'approximation GGA-PBE.

TABLEAU 5.4 – Gap calculé par l'approximation GGA-PBE

Compo	Gap (eV)	
	EXP	GGA-PBE
$NaInO_2^a$	3,85 ; 3,9	
		1,83
$NaGaO_2^b$	5,39	
		2,96
$KInO_2$	/	
		2,07
$KGaO_2$	/	
		3,09

a : [84, 86–90] , b : [27]

### 5.5.2 Densité d'états électronique

Les figures (5.4),(5.5),(5.6) et (5.7) représentent les densités d'état totales et partielles (DOS et PDOS) des composés  $ABO_2$  dans le système hexagonal. Nous donnons une description détaillée des spectres DOS de  $NaInO_2$ . Les bandes de valence sont constituées de quatre régions principales :  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  et  $V_4$ . La région  $V_4$ , situé approximativement entre -21 eV et -20 eV, est dû aux états Na (p) avec une forte contribution. La région  $V_3$  résulte d'un mélange des états In (d) avec une petite contribution et O(s). La région  $V_2$ , dont la gamme d'énergie est de -13 à -11 eV. Ceci principalement résulte des états In (d) avec une forte contribution hybridée avec les états O (s). La région  $V_1$ , située environ -5 à 0 eV, est principalement formé par l'hybridation avec une petite contribution des orbitales In (s, p) et forte contribution des orbitales O (p). La région de conduction (BC) résulte des états s et p anti-liaison de tous les atomes constituant les composés.

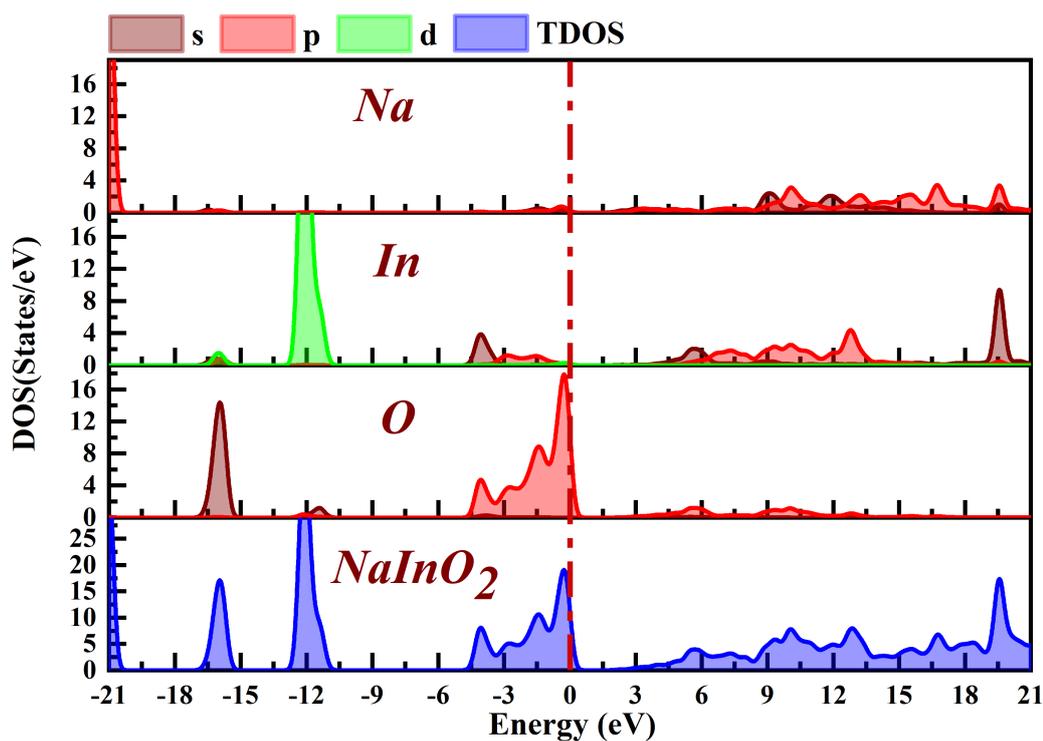


FIGURE 5.4 – Diagrammes des densités d'états totale et partielle (TDOS et PDOS) de composé  $NaInO_2$  à l'aide de l'approximation GGA-PBE.

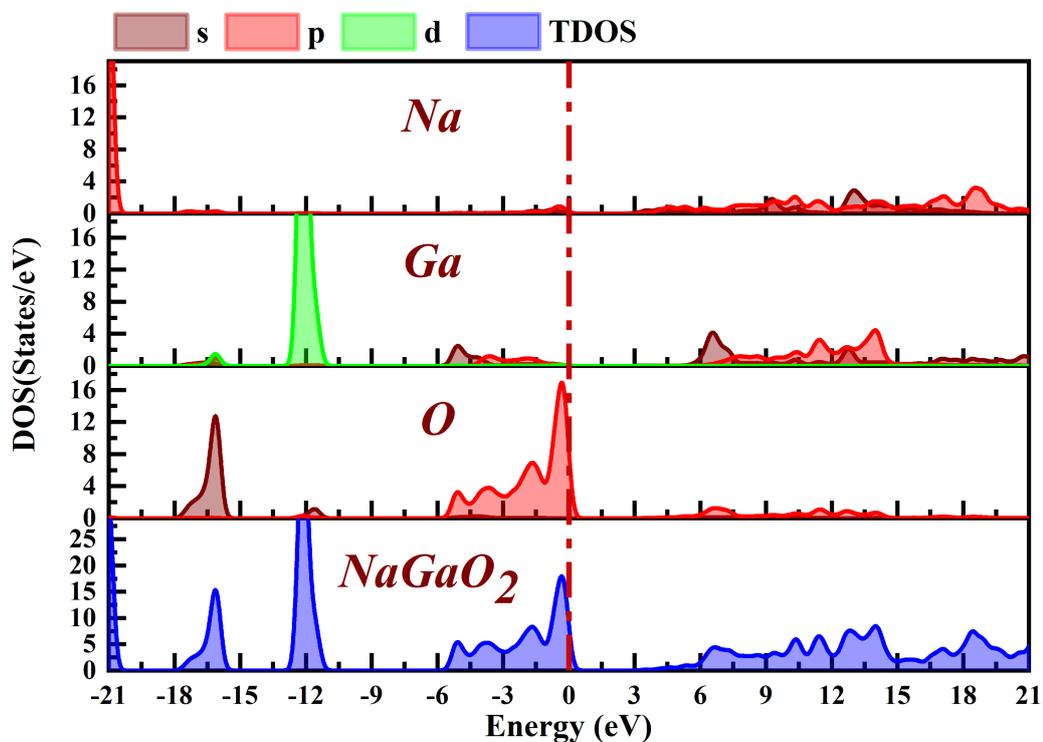


FIGURE 5.5 – Diagrammes des densités d'états totale et partielle (TDOS et PDOS) de composé  $NaGaO_2$  à l'aide de l'approximation GGA-PBE.

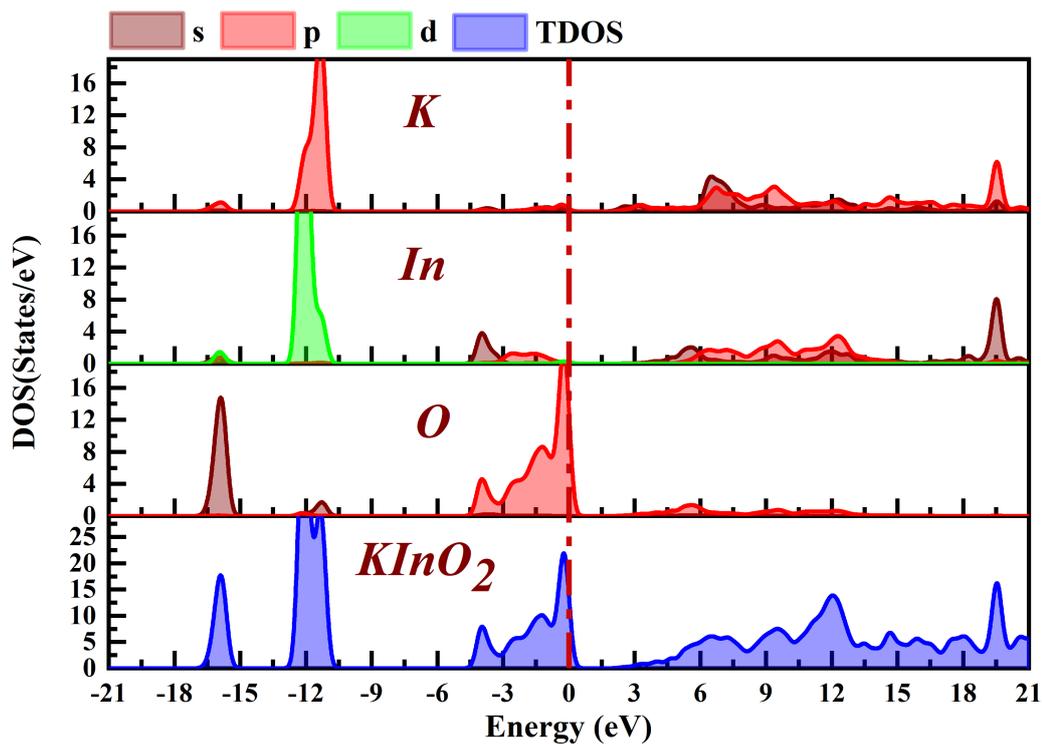


FIGURE 5.6 – Diagrammes des densités d'états totale et partielle (TDOS et PDOS) de composé  $KInO_2$  à l'aide de l'approximation GGA-PBE.

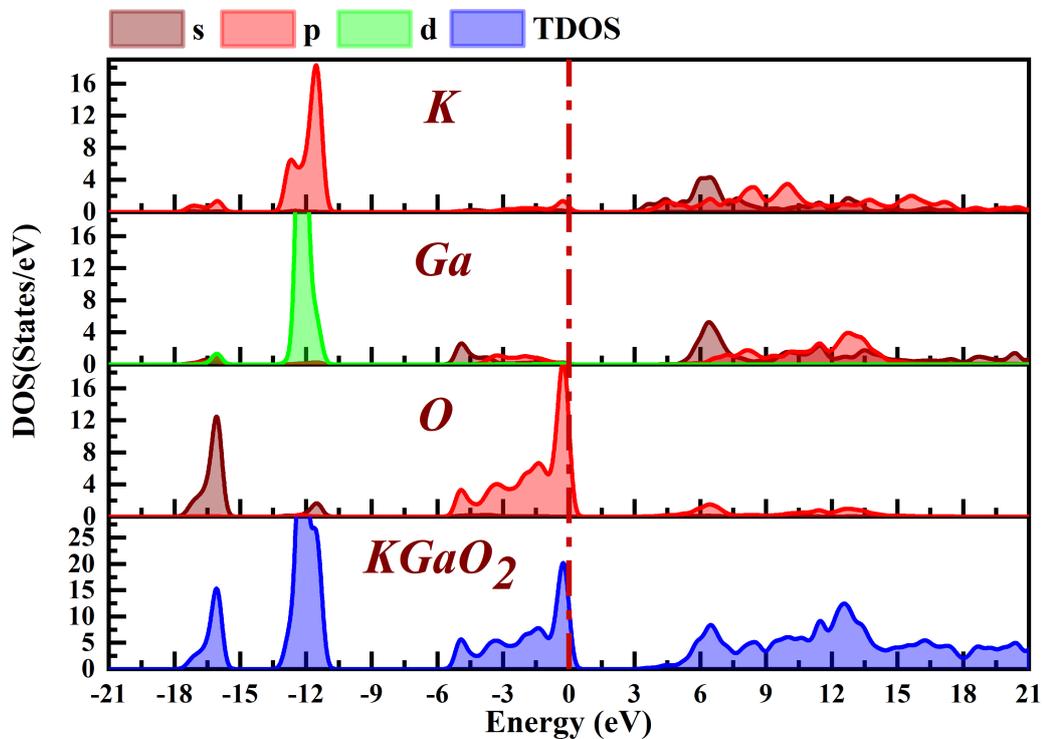


FIGURE 5.7 – Diagrammes des densités d'états totale et partielle (TDOS et PDOS) de composé  $KGaO_2$  à l'aide de l'approximation GGA-PBE.

### 5.5.3 Analyse de la population de Mulliken

Le tableau (5.5) montre que l'atome de Na transfère une charge de 0,69(0,59) vers l'atome de O et l'atome de K transfère une charge de 1,01(0,89) vers l'atome de O, 0,87e(0,85e) et 0,99e(0,98e) de la charge totale transférée pour les composés  $NaInO_2$  ( $NaGaO_2$ ) et  $KInO_2$  ( $KGaO_2$ ), respectivement. L'atome In, transfère une charge de 1,06e(0,97e) vers O et l'atome Ga, transfère une charge de 1,11e(1,06e) vers O pour les composés  $NaInO_2$ ( $KInO_2$ ) et  $NaGaO_2$ ( $KGaO_2$ ), respectivement. Ce qui indique que la liaison B–O a davantage de caractéristiques covalentes. Les populations de liaison Na–O et K–O sont respectivement de 0,26(0,24) et 0,02(0,10) pour  $NaInO_2$ ( $NaGaO_2$ ) et  $KInO_2$ ( $KGaO_2$ ), ce qui implique le caractère ionique de Na–O. Par contre les liaisons K–O sont anti-liantes pour les deux composés. Les populations de liaison In–O (G–O) sont respectivement de 0,78(0,88) et 0,70(0,71) pour  $NaInO_2$  ( $NaGaO_2$ ) et  $KInO_2$  ( $KGaO_2$ ), ce qui implique le caractère covalent de B–O.

TABLEAU 5.5 – La charge des orbitales s, p, d, totale et la population de Mulliken de composé  $ABO_2$  (A = Na, K ; B = In, Ga).

	Atomes	s	p	d	total	Charge	Population
$NaInO_2$	<b>O</b>	1,89	4,98		6,87	-0,87	/
	<b>In</b>	0,87	1,08	10,00	11,94	1,06	0,78In-O
	<b>Na</b>	2,25	6,06		8,31	0,69	0,26Na-O
$NaGaO_2$	<b>O</b>	1,87	4,98		6,85	-0,85	/
	<b>Ga</b>	0,73	1,16	10,00	11,89	1,11	0,88Ga-O
	<b>Na</b>	2,24	6,17		8,41	0,59	0,24Na-O
$KInO_2$	<b>O</b>	1,92	5,07		6,99	-0,99	/
	<b>In</b>	0,94	1,10	10,00	12,03	0,97	0,70In-O
	<b>K</b>	1,99	6,00		7,99	1,01	0,02K-O
$KGaO_2$	<b>O</b>	1,90	5,07		6,98	-0,98	/
	<b>Ga</b>	0,80	1,14	10,00	11,94	1,06	0,71Ga-O
	<b>K</b>	1,32	6,78		8,11	0,89	-0,10 K-O

## 5.6 Propriétés élastiques des composés $ABO_2$

### 5.6.1 Constantes élastiques

La structure hexagonale contient six constantes élastiques indépendantes,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  et  $C_{14}$ . Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau (5.6). Les matériaux étudiés sont mécaniquement stables selon les conditions de la stabilité mécanique de Born dans la phase hexagonale [36].

On remarque que la constante élastique  $C_{33}$  est supérieure à la constante élastique  $C_{11}$ , ce qui indique que le composé  $KGaO_2$  est plus rigides selon la direction [001] par rapport aux deux directions principales [100] et [010]. On constate que les constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{33}$ , sont supérieures aux constante élastique  $C_{44}$ . Ceci indique que la résistance de ces composés à la contrainte de compression est supérieure à leur résistance à la contrainte de cisaillement.

TABLEAU 5.6 – Constantes élastiques calculées en utilisant l'approximation GGA-PBE ( $C_{ij}$  en unité GPa) pour  $NaInO_2$ ,  $NaGaO_2$ ,  $KInO_2$  et  $KGaO_2$ .

Comp	$C_{11}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{14}$
$NaInO_2$	201,62	133,12	37,83	65,69	37,69	-2,87
$NaGaO_2$	249,10	198,39	55,24	93,30	42,47	-4,76
$KInO_2$	169,38	150,74	37,55	63,17	38,44	1,52
$KGaO_2$	192,79	213,48	48,72	93,00	42,84	-1,73

### 5.6.2 Modules d'élasticités

Le tableau (5.7) montre les valeurs du module d'élasticité de nos composés ternaires  $ABO_2$  dans la phase hexagonale, calculées à l'aide de l'approximation (GGA-PBE). Les faibles valeurs  $B$  et  $G$  indiquent une faible résistance à l'usure et à la pression de tous les matériaux. Ceci est souvent révélateur d'une faible rigidité. L'approximation de Voigt-Reuss-Hill (VRH), est utilisée pour estimer les modules de compression  $B$  et  $G$ . On peut voir que ces unités ( $B$ ,  $G$ ,  $E$ ,  $\nu$ ) diminue au passage d'un matériau à un autre ce qui est cohérent avec le fait que le module de compression est inversement proportionnel à la taille de la maille primitif.

Le matériau est défini comme dur ou mou par le module de Young  $E$ , si sa valeur est grande, alors le matériau est solide. D'après les résultats obtenus, il ressort que les composés étudiés ont un petit module d'Young  $E$ . Cela signifie que ces composés se comportent comme des matériaux mous. Le coefficient de Poisson  $\nu$  indique le type de liaison entre niveaux atomiques adjacents : pour les composés covalentes, sa valeur est  $\nu = 0,1$  ; tandis que pour les composés ioniques, sa valeur est  $\nu = 0,25$  [38, 82]. Les composés ternaire  $NaInO_2$ ,  $NaGaO_2$ ,  $KInO_2$  et  $KGaO_2$  ont un coefficient de Poisson de 0,25 ; 0,24 ; 0,26 et 0,27 , respectivement. ce qui signifie qu'elles sont des composés ioniques.

Le matériau peut également être défini comme ductile ou fragile par le module de Poisson  $\nu$  selon le critère proposé par Franstsevich [83]. Si  $\nu$  est inférieur à 0,33 , le matériau a un caractère ductile. Les matériaux étudiés sont des matériaux ductiles. Le rapport  $B/G$  donne également une idée de la ductilité et de la fragilité du matériau selon le critère de Pugh [78], si ce rapport est supérieur à 1,75 alors le matériau est ductile et s'il est inférieur à 1,75 le matériau est fragile ( $\text{fragile} < 1,75 < \text{ductile}$ ). Les composés  $NaInO_2$ ,  $NaGaO_2$ ,  $KInO_2$  et  $KGaO_2$  ont des matériaux ductiles.

En utilisant l'indice universel d'anisotropie  $A^U$  défini dans la référence [37], le degré d'anisotropie élastique peut être estimé. Un cristal est isotrope si la valeur d'universel d'anisotropie  $A^U$  est nulle, et le cristal est anisotrope si la valeur d'universel d'anisotropie  $A^U$  est différente de 0. Les propriétés élastiques de tous les cristaux connus sont anisotropes. Les températures de Debye ont été calculées à température nulle et basse pression. Il n'y a pas de résultats expérimentaux concernant les propriétés élastiques de ces composés.

TABLEAU 5.7 – Module de compression  $B$ (GPa), Module de cisaillement  $G$ (GPa), module de Young  $E$ (GPa), rapport de Poisson ( $\nu$ ) et température de Debye  $T_D$ (K) calculés par l'approximation GGA-PBE

NaInO <sub>2</sub>	$B_V$	$B_R$	$B_H$	$G_V$	$G_R$	$G_H$
	90,94	85,54	88,24	55,07	50,39	52,73
	$E_H$	$\nu$	$B_H/G_H$	$T_D(K)$	$A^U$	$V_m$
	131,92	0,25	1,76	433,97	0,52	3443,09
NaGaO <sub>2</sub>	$B_V$	$B_R$	$B_H$	$G_V$	$G_R$	$G_H$
	117,01	112,98	114,99	72,23	68,38	70,31
	$E_H$	$\nu$	$B_H/G_H$	$T_D(K)$	$A^U$	$V_m$
	175,22	0,24	1,75	568,52	0,31	4219,60
KInO <sub>2</sub>	$B_V$	$B_R$	$B_H$	$G_V$	$G_R$	$G_H$
	85,51	84,41	84,96	48,94	46,72	47,83
	$E_H$	$\nu$	$B_H/G_H$	$T_D(K)$	$A^U$	$V_m$
	120,82	0,26	1,77	407,96	0,24	3391,49
KGaO <sub>2</sub>	$B_V$	$B_R$	$B_H$	$G_V$	$G_R$	$G_H$
	106,27	105,91	106,09	57,49	54,13	55,81
	$E_H$	$\nu$	$B_H/G_H$	$T_D(K)$	$A^U$	$V_m$
	142,46	0,27	1,90	490,142	0,31	3823,64

### 5.6.3 Représentation de l'anisotropie

La visualisation de la dépendance du module  $B$  et du module  $E$  de Young aux directions cristallographiques est un outil efficace pour quantifier l'anisotropie élastique dans les matériaux. Les diagrammes tridimensionnels de variation des modules  $B$  et  $E$  avec directions cristallographiques ainsi que leurs sections transversales (représentation bidimensionnelle) dans les plans (xy), (xz) et (yz) pour les composés  $ABO_2$  sont illustrés aux figures (5.8), (5.9), (5.10) et (5.11). Les quatre surfaces 3D et leurs sections montrent que les composés étudiés présentent une anisotropie élastique très élevée.

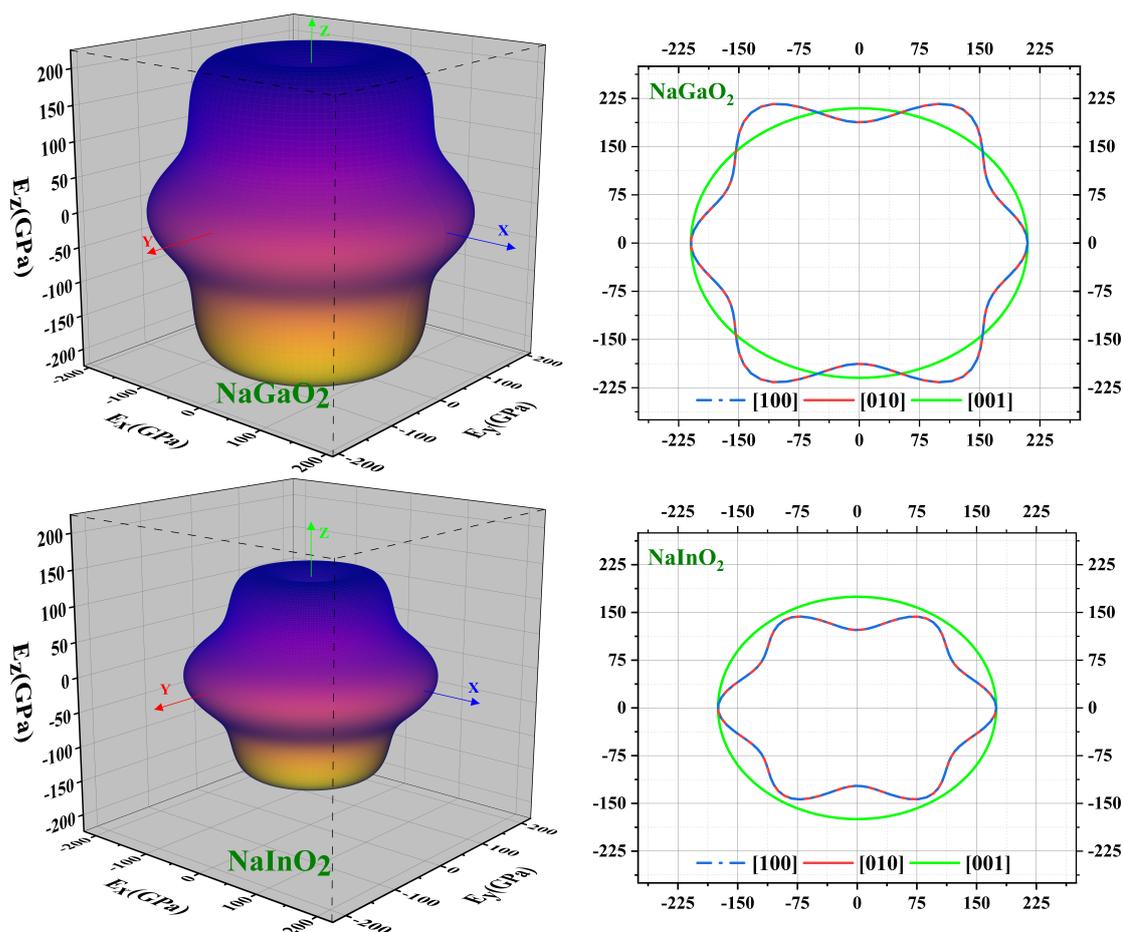


FIGURE 5.8 – Le tracé du module de Young  $E$  en 3D et les intersections de la surface avec les plans  $(xy)$ ,  $(xz)$  et  $(yz)$  pour les composés  $NaGaO_2$  et  $NaInO_2$

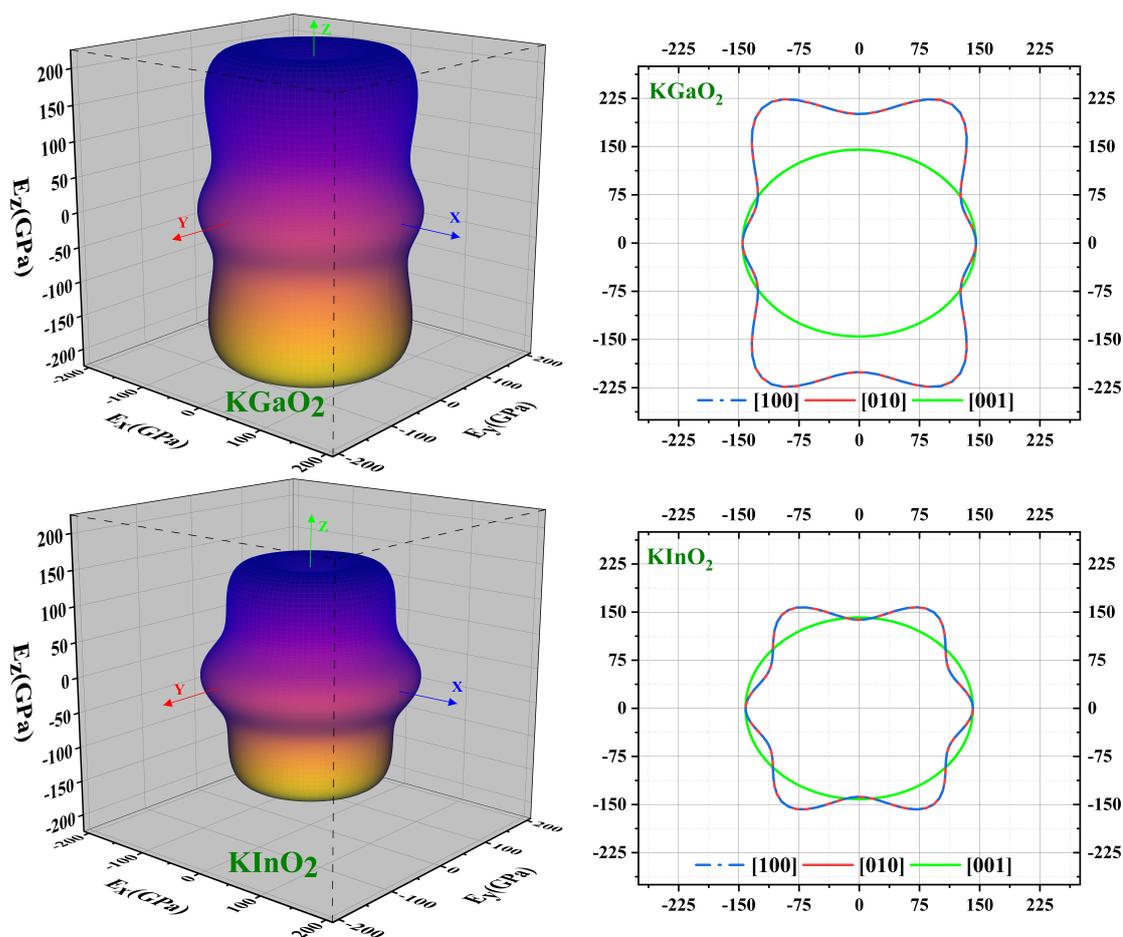


FIGURE 5.9 – Le tracé du module de Young  $E$  en 3D et les intersections de la surface avec les plans  $(xy)$ ,  $(xz)$  et  $(yz)$  pour les composés  $KGaO_2$  et  $KInO_2$

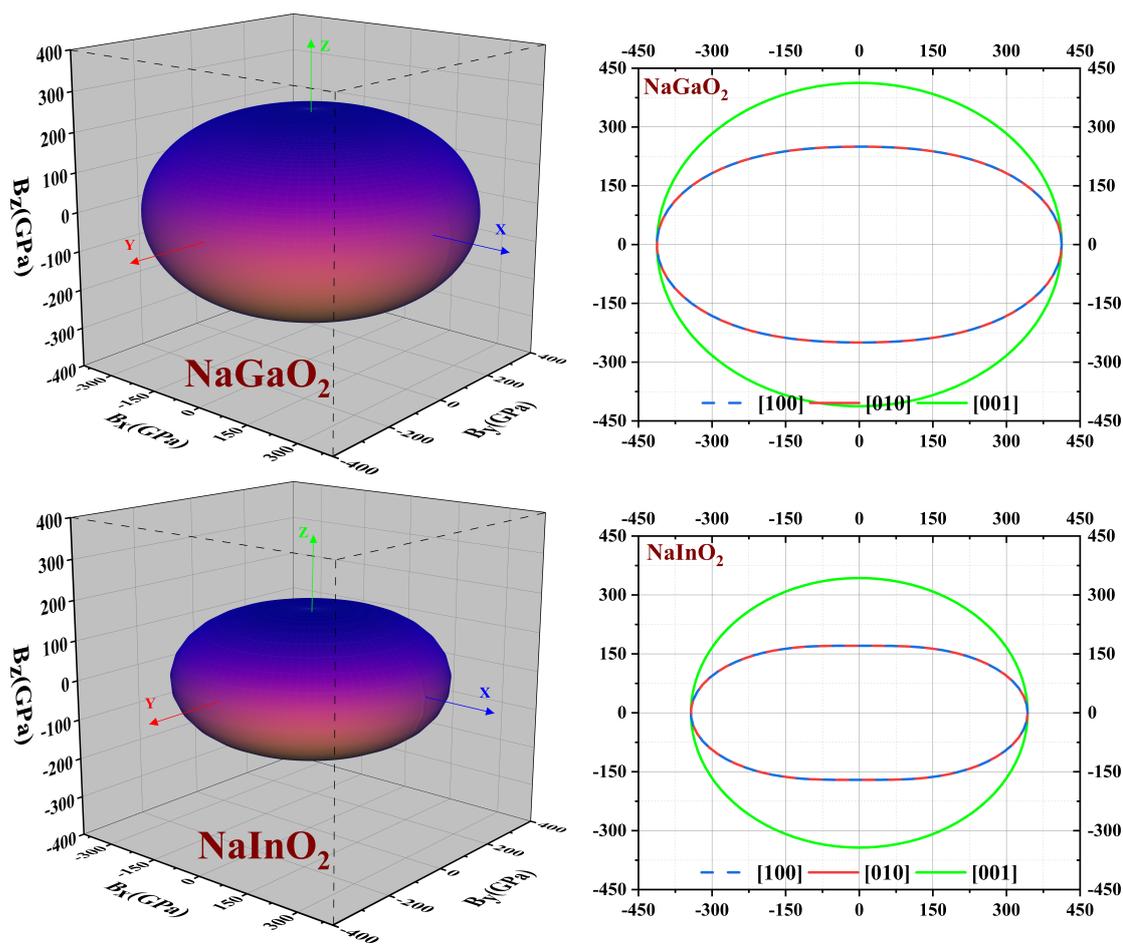


FIGURE 5.10 – Le tracé de module de compressibilité  $B$  en 3D et les intersections de la surface avec les plans  $(xy)$ ,  $(xz)$  et  $(yz)$  pour les composés  $NaGaO_2$  et  $NaInO_2$

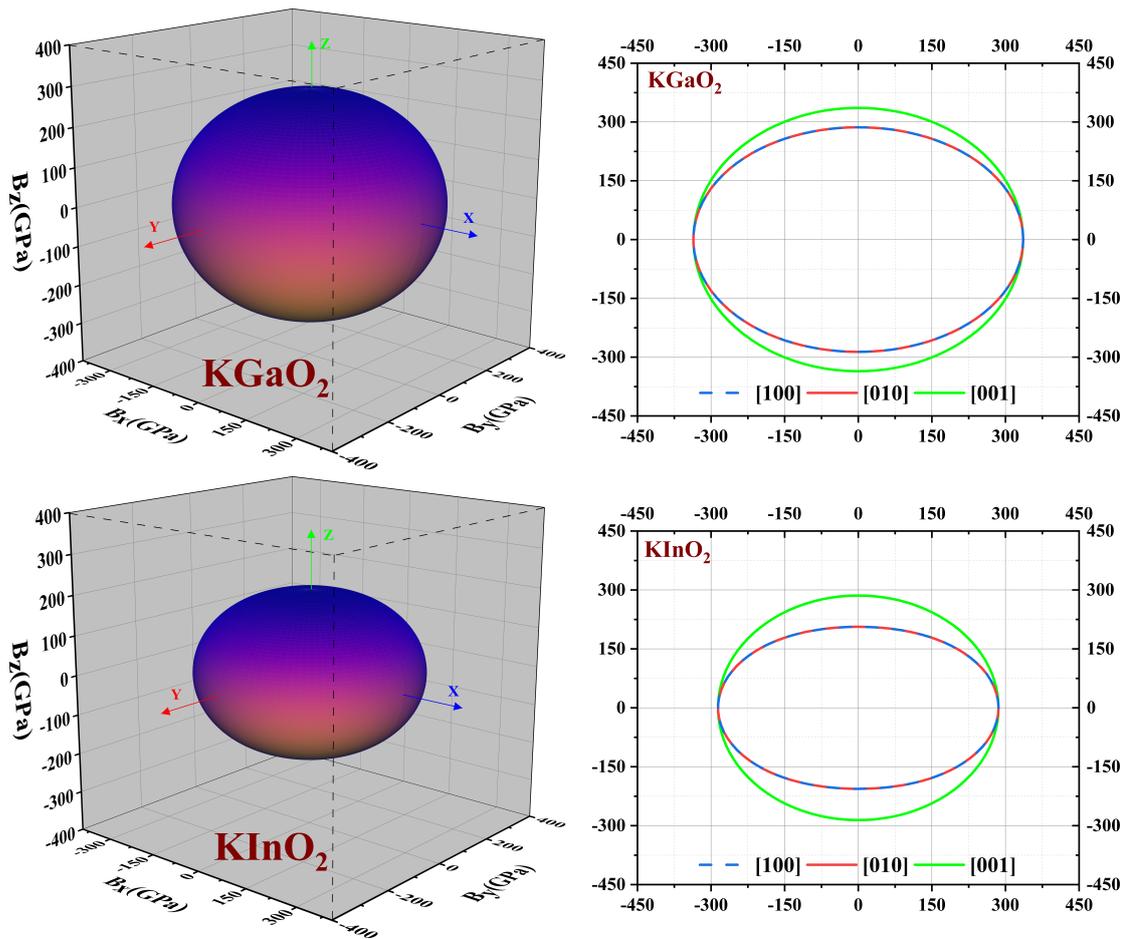


FIGURE 5.11 – Le tracé de module de compressibilité  $B$  en 3D et les intersections de la surface avec les plans  $(xy)$ ,  $(xz)$  et  $(yz)$  pour les composés  $KGaO_2$  et  $KInO_2$

## 5.7 Propriétés optiques des composés $ABO_2$

L'étude des propriétés optiques des matériaux nous permet de connaître les domaines de leurs applications dans les dispositifs électroniques et optiques. Dans ce travail, l'approximation GGA-PBE a été utilisée pour calculer le coefficient d'isolement, le coefficient d'absorption, la réflectivité, l'indice de réfraction et perte d'énergie en fonction de l'énergie de la lumière incidente dans les trois directions  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$ .

### 5.7.1 Fonctions diélectriques

La connaissance de la fonction diélectrique complexe est essentielle, car elle permet de connaître d'autres propriétés optiques, on peut tirer des informations sur l'absorption dans le matériau de la partie imaginaire de cette fonction diélectrique qui se présente sous la forme

de pics associés aux transitions électroniques entre les bandes de valence (BV) et la bande de conduction (BC).

La figure (5.12) montre les courbes de la fonction diélectrique (la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  et la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$ ), dans une période d'énergie allant de 0 eV à 15 eV, pour les composés  $ABO_2$ , à différentes polarisations optiques  $E// [010]$ ,  $E// [100]$  et  $E// [001]$ .

Les propriétés optiques sont identiques selon les axes  $E// [100]$  et  $E// [010]$  pour les quatre matériaux étudiés du fait des courbes optiques identiques de la fonction diélectrique. Par contre, on constate que les courbes optiques sont différentes dans tous les composés étudiés au rayonnement incident avec une polarisation  $E// [001]$ , ce qui indique une anisotropie optique importante.

La constante diélectrique  $\varepsilon_1(0)$  peut être calculée à partir de la partie réelle de la courbe de la fonction diélectrique, et les valeurs calculées de  $\varepsilon_1(0)$  sont de l'ordre de 4,33 (3,91); 4,01 (3,60); 4,13 (3,58) et 4,67 (3,50) pour les composés  $NaInO_2$ ,  $NaGaO_2$ ,  $KInO_2$  et  $KGaO_2$  dans les directions  $[100]$  et  $([001])$ , respectivement. On peut voir sur ces figures que  $\varepsilon_1(\omega)$  augmente lentement avec l'augmentation du photon incident atteignant une énergie maximale d'environ 2,56 eV (2,28 eV); 7,09 eV (3,63 eV); 2,83 eV (2,59 eV) et 3,93 eV (4,11 eV) dans les directions  $[100]$  et  $([001])$ , respectivement pour les composés  $NaInO_2$ ,  $NaGaO_2$ ,  $KInO_2$  et  $KGaO_2$ .

La figure (5.12) montre les courbes de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  pour les quatre composés étudiés, on note qu'il existe un pic d'absorption très important situé 7,12 eV (12,72 eV); 8,25 eV (13,08 eV); 6,82 eV (7,69 eV) et 8,04 eV (13,22 eV) dans les directions  $[100]$  et  $([001])$ , respectivement pour les composés  $NaInO_2$ ,  $NaGaO_2$ ,  $KInO_2$  et  $KGaO_2$ . cela est dû au passage des électrons de l'espace occupé des états de la bande de valence vers les états électroniques inoccupés de la bande de conduction.

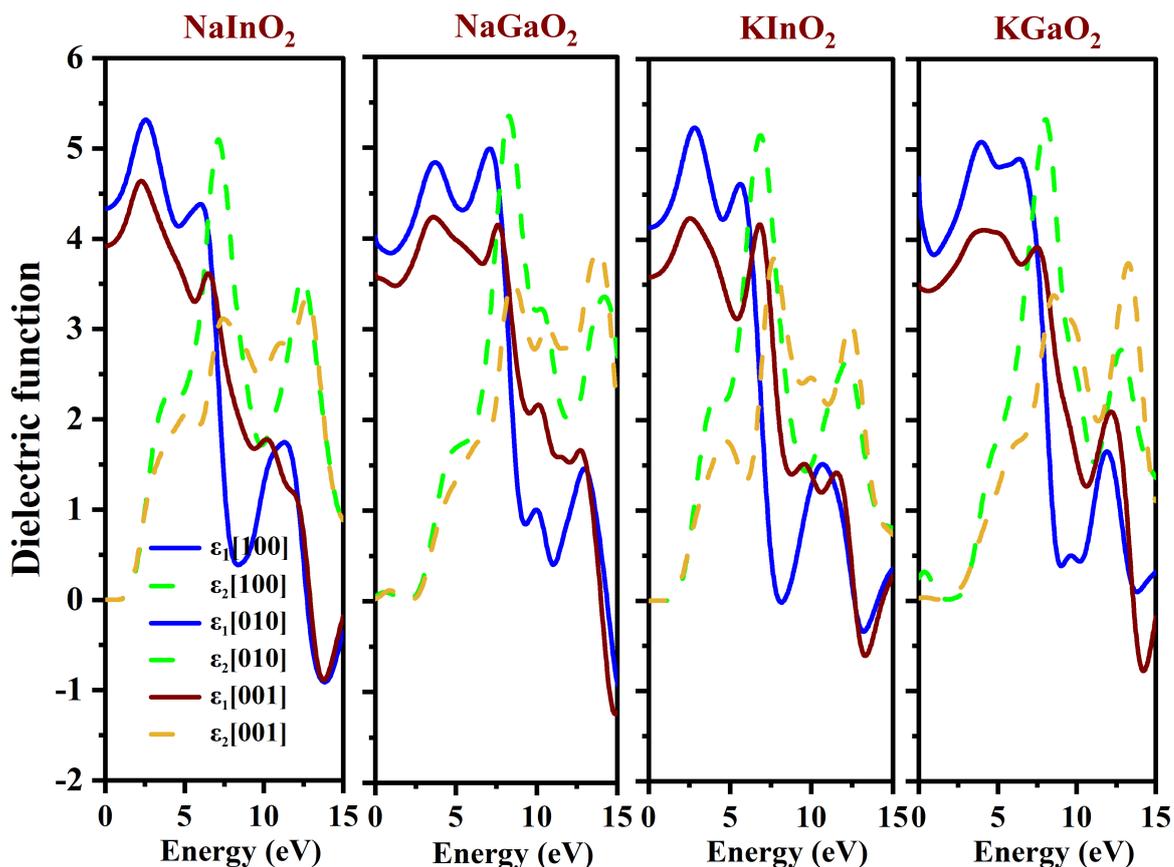


FIGURE 5.12 – Variation de la fonction diélectrique pour les composés  $ABO_2$  en fonction de l'énergie du photon incident.

### 5.7.2 Coefficient d'absorption

La figure (5.13) montre les bords d'absorption est à environ de 1,86 eV ; 2,98 eV ; 2,09 eV et 3,14 eV. Le coefficient d'absorption augmente jusqu'à atteindre des valeurs approximativement égales à  $2,84 \times 10^5$ ,  $3,33 \times 10^5$ ,  $2,27 \times 10^5$  et  $2,25 \times 10^5$ , ce qui correspond à une énergie de 13,30 eV ; 15,09 eV ; 12,81 eV et 13,36 eV 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  $2,85 \times 10^5$ ,  $3,44 \times 10^5$ ,  $2,54 \times 10^5$  et  $3,00 \times 10^5$  qui correspondent aux énergies 13,38 eV ; 14,57 eV ; 12,95 eV et 13,87 eV pour les matériaux étudiés  $NaInO_2$ ,  $NaGaO_2$ ,  $KInO_2$  et  $KGaO_2$ , respectivement. Le coefficient d'absorption diminue en remplaçant le cation Na par K. et augmente pour remplaçant le cation In par Ga. Ces composés sont caractérisés par un grand coefficient d'absorption dans le domaine d'ultra-violet.

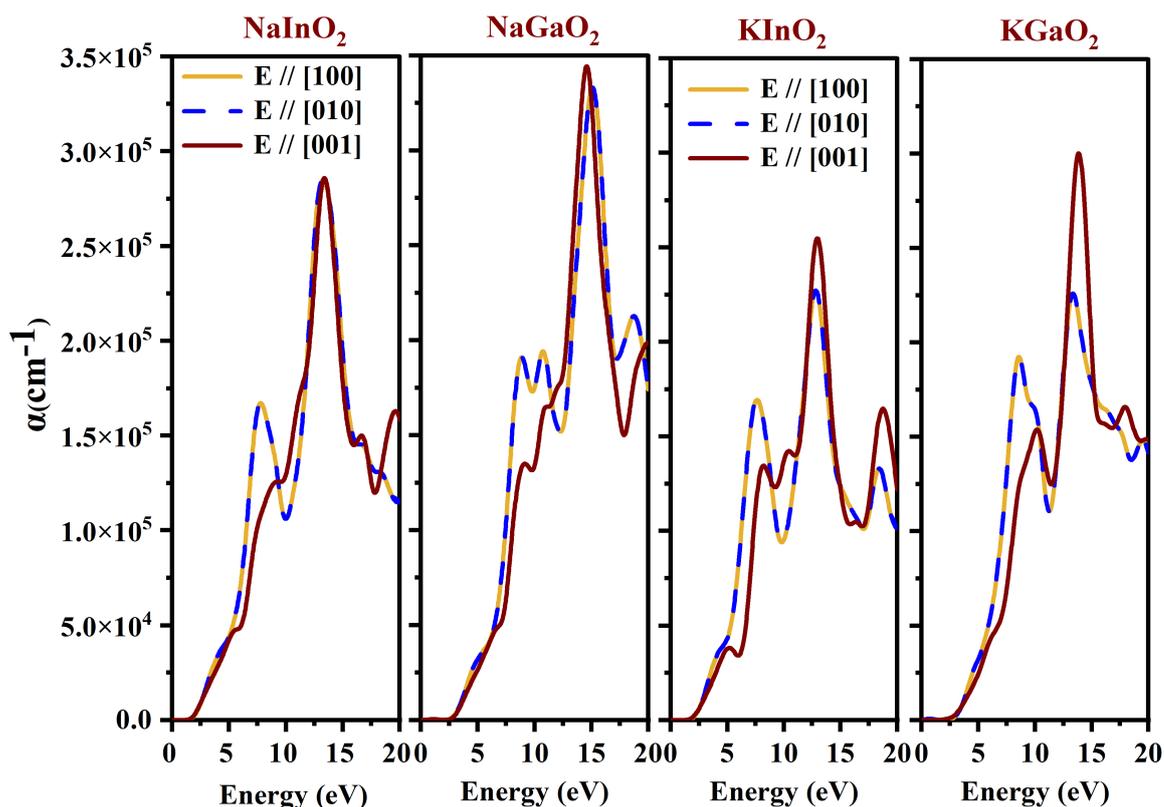


FIGURE 5.13 – Variation du coefficient d'absorption pour les composés  $ABO_2$  en fonction de l'énergie du photon incident.

### 5.7.3 L'indice de réfraction

L'indice de réfraction complexe  $N(\omega)$  est obtenu par la fonction diélectrique qui montre l'interaction de la lumière avec le milieu. La figure (5.14) montre les courbes de dispersion obtenues, les valeurs calculées de l'indice de réfraction statique  $n(\omega = 0)$  pour les composés  $NaInO_2$ ,  $NaGaO_2$ ,  $KInO_2$  et  $KGaO_2$  égales à 2,08 ; 2,00 ; 2,03 et 2,16 dans la direction de polarisation [100] et 1,97 ; 1,89 ; 1,89 et 1,87 dans la direction de polarisation [001]. Les valeurs augmentent avec l'augmentation de l'énergie pour atteindre une valeur maximale de 2,31 (2,63 eV) ; 2,35 (7,41 eV) ; 2,30 (2,91 eV) et 2,31 (6,68 eV) dans la direction de la polarisation [100] et à 2,16 (2,32 eV) ; 2,12 (7,77 eV) ; 2,12 (6,98 eV) et 2,06 (7,70 eV) dans la direction de polarisation [001] des quatre matériaux  $NaInO_2$ ,  $NaGaO_2$ ,  $KInO_2$  et  $KGaO_2$ .

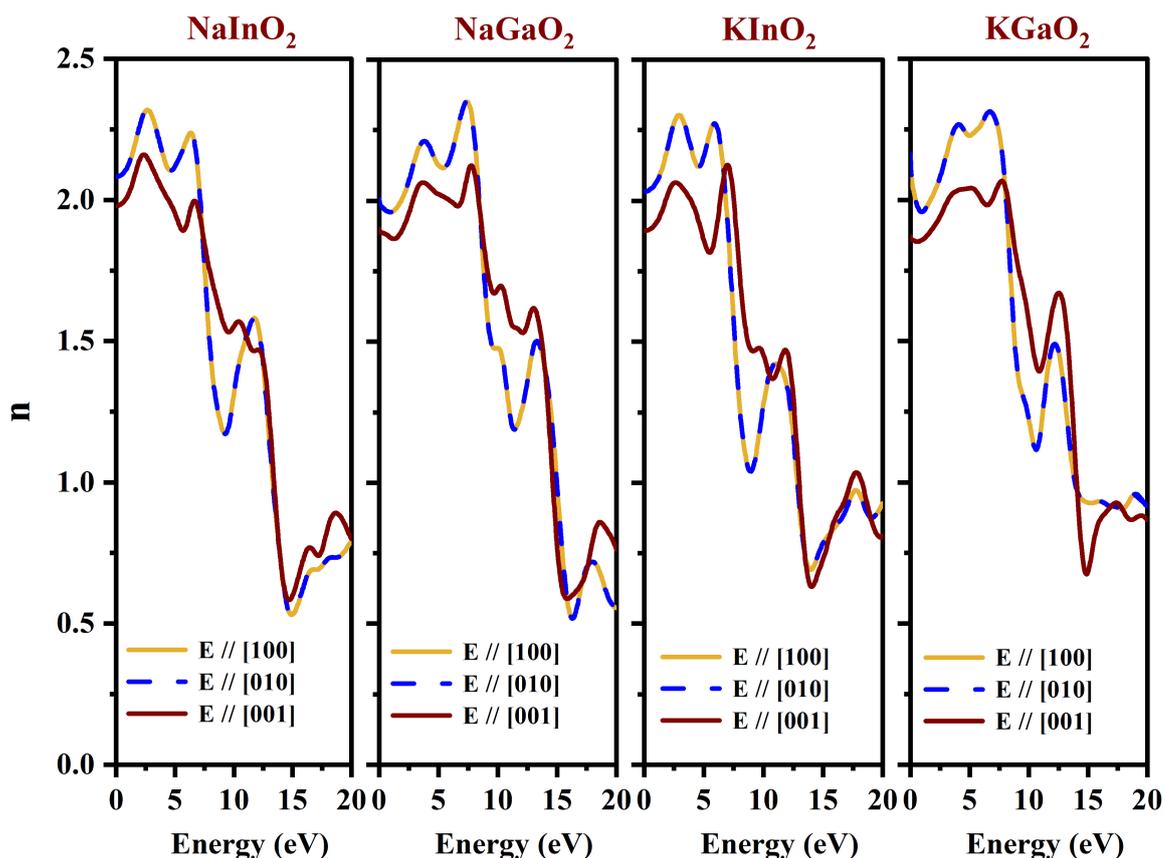


FIGURE 5.14 – Variation de l'indice de réfraction pour les composés  $ABO_2$  en fonction de l'énergie du photon incident.

### 5.7.4 La réflectivité

L'évolution des courbes de la réflectivité  $R(\omega)$  avec l'augmentation de l'énergie des photons incidents suivant les axes [001], [100] et [010] pour les quatre composés hexagonaux  $NaInO_2$ ,  $NaGaO_2$ ,  $KInO_2$  et  $KGaO_2$ .

La Figure (5.15) ou le spectre de réflectivité des composés hexagonaux  $NaInO_2$ ,  $NaGaO_2$ ,  $KInO_2$  et  $KGaO_2$ , montre que la valeur initiale  $R(0)$  égale 0,12(0,10); 0,11(0,09); 0,11(0,09) et 0,13(0,09), respectivement, pour les ondes lumineuses incidentes suivant [100] ([001]). Elle augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons incidents pour atteindre une valeur maximale pour [100] ([001]) respectivement à environ 14,23 eV (13,99 eV); 15,77 eV (15,05 eV); 7,40 eV (13,42 eV) et 8,38 eV (14,21 eV), dans les composés  $ABO_2$ , puis elle diminue à des basses valeurs à environ une énergie de 20 eV

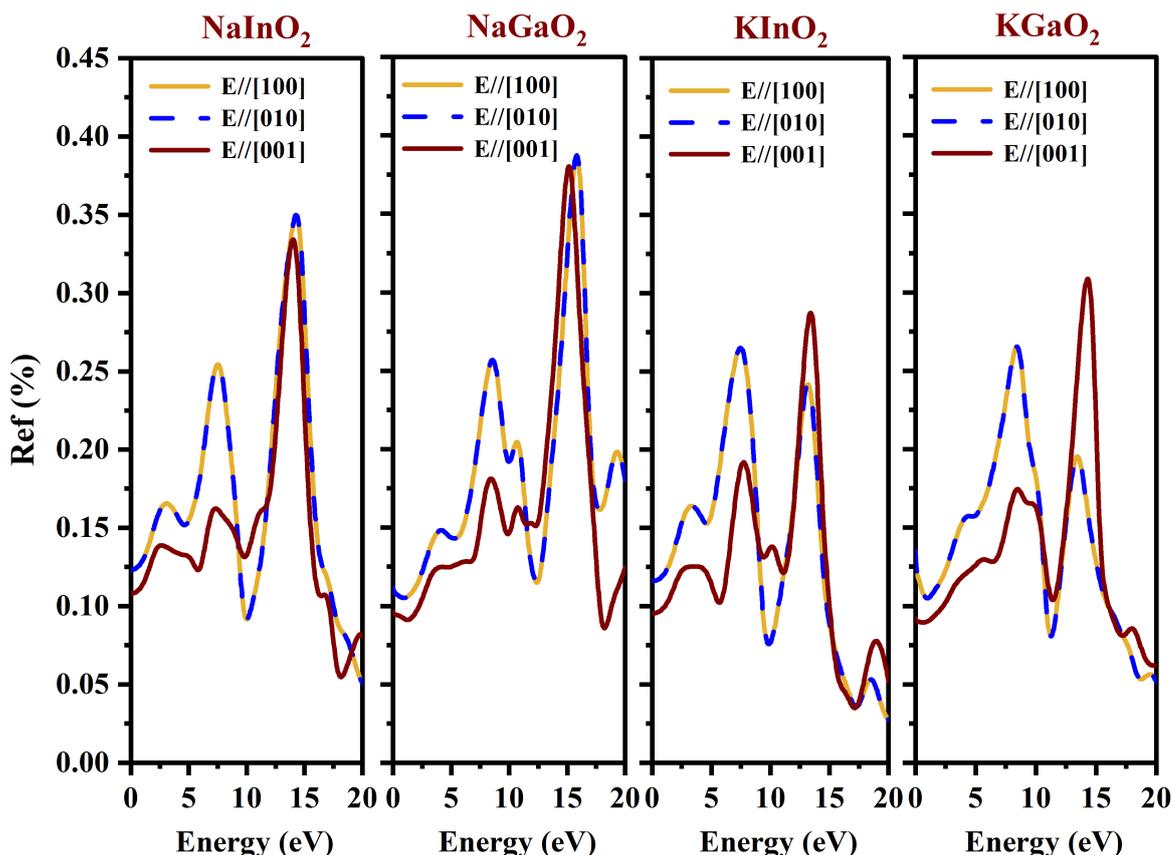


FIGURE 5.15 – Variation de la réflectivité pour les composés  $ABO_2$  en fonction de l'énergie du photon incident.

### 5.7.5 La fonction de perte d'énergie

D'après la figure (5.16), on peut voir que le spectre de la fonction de perte d'énergie ne perd pas d'énergie dans une plage inférieure à la bande interdite du matériau dans tous les composés étudiés. La perte d'énergie augmente progressivement jusqu'au pic maximal du spectre ELF. Les pics dominants des spectres de fonction  $L(\omega)$  expriment la propriété la plus importante associée à la résonance plasma et à la fréquence plasma.

La fréquence de plasma coïncide avec les pics principaux de la fonction ELF. A partir des Figures (5.16), on constate qu'il y'a un pic principal qui correspond à 2,27 (25,93 eV); 1,88 (20,56 eV); 2,92 (34,02 eV) et 7,74 (38,42 eV) pour les ondes lumineuses incidentes suivant [100] et correspond à 1,92 (25,82 eV); 2,32 (26,72 eV); 2,11 (33,50 eV) et 3,29 (37,80 eV) pour les ondes lumineuses incidentes suivant [001], respectivement dans les composés hexagonale  $NaInO_2$ ,  $NaGaO_2$ ,  $KInO_2$  et  $KGaO_2$ .

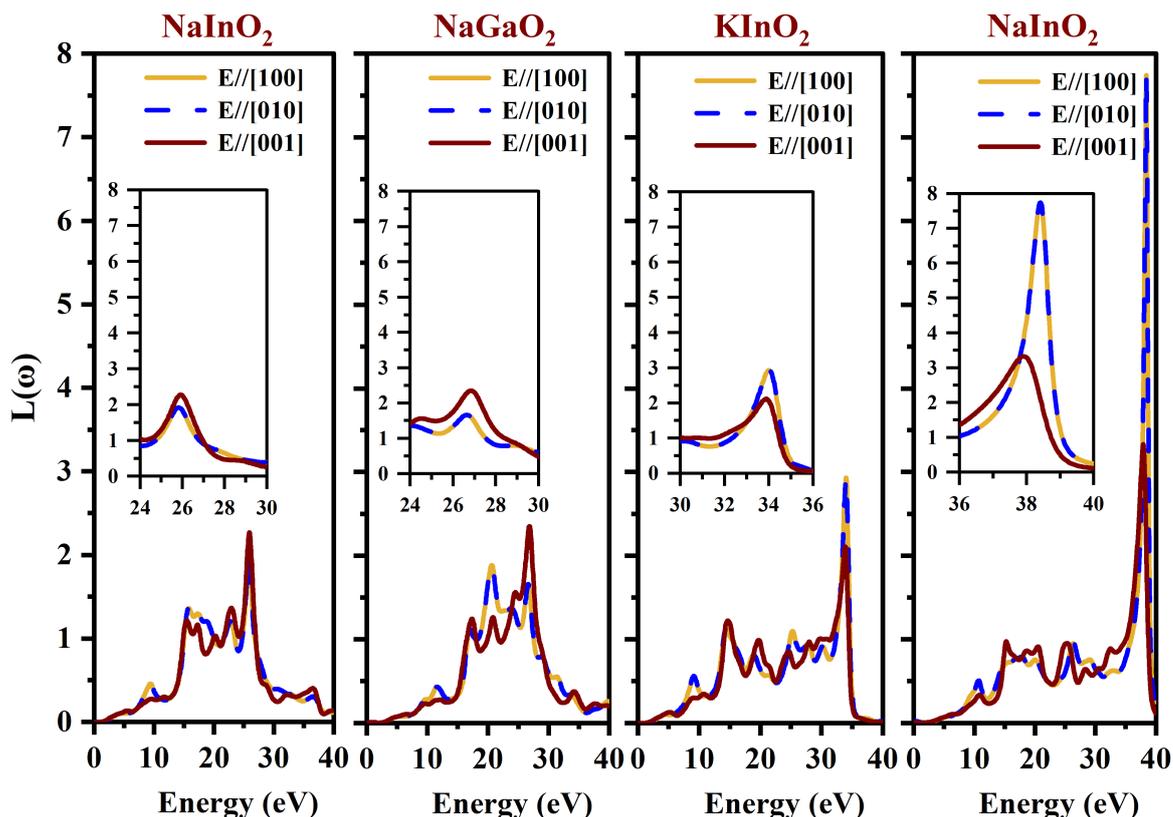


FIGURE 5.16 – Variation de la fonction de perte d'énergie pour les composés  $ABO_2$  en fonction de l'énergie du photon incident.

## 5.8 Conclusion

En résumé, sur la base des premiers principes, nous avons étudié pour la première fois les résultats d'une étude théorique sur les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés hexagonale ternaires  $NaInO_2$ ,  $NaGaO_2$ ,  $KInO_2$  et  $KGaO_2$ . L'énergie de corrélation d'échange a été traitée par la fonction GGA-PBE. Les paramètres structuraux obtenus sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. L'analyse de la structure électronique suggère que  $ABO_2$  sont des matériaux de bande directe. Les constantes élastiques prévues  $C_{ij}$  révèlent que les matériaux  $ABO_2$  sont mécaniquement stables. Les paramètres élastiques prédits montrent que  $NaInO_2$ ,  $NaGaO_2$ ,  $KInO_2$  et  $KGaO_2$  sont des matériaux ductiles., les composés  $NaInO_2$ ,  $NaGaO_2$ ,  $KInO_2$  et  $KGaO_2$  avec une absorption importante dans la gamme ultra-violet.

# CONCLUSION

Dans ce travail nous avons effectué une investigation des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des trois composés monoclinique  $\text{KGaQ}_2$  ( $Q = \text{S, Se, Te}$ ), deux composés tétragonaux  $\text{NaBTe}_2$  ( $B = \text{Al, Ga, In}$ ) et les composés hexagonaux  $\text{ABO}_2$  ( $A = \text{Na, K, B} = \text{Ga, In}$ ) à pression nulle. Le calcul ab-initio réalisé est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, combiné avec la méthode des pseudo-potentiels ultra-soft, l'énergie d'échange et de corrélation est calculée principalement à l'aide de l'approximation du gradient généralisée GGA-PBE, et dans certaines parties nous avons utilisé la fonctionnelle hybride HSE06 pour la comparaison entre les résultats des deux méthodes à cause de l'absence des données expérimentales ou théoriques dans la littérature. Ce calcul est mené à l'aide du code CASTEP.

Dans la première partie de cette étude nous avons enquêté les différentes propriétés physiques des quatre composés monocliniques  $\text{KGaQ}_2$  ( $Q = \text{S, Se, Te}$ ) à pression nulle, et les résultats obtenus peuvent être résumés dans les points suivants :

- ❖ Les paramètres structuraux  $a$  et  $c$  de la maille conventionnelle de la structure monoclinique calculés des trois composés sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature.
- ❖ Les positions atomiques calculées pour les trois composés synthétisés  $\text{KGaS}_2$ ,  $\text{KGaSe}_2$  et  $\text{KGaTe}_2$  sont en excellent accord avec les données expérimentales disponibles dans la littérature.
- ❖ L'étude des propriétés électroniques des composés monocliniques  $\text{KGaQ}_2$  ( $Q = \text{S, Se, Te}$ ) avec les approximations GGA-PBE et GGA-PBESOL à pression nulle, montre la nature semi-conductrice de ces composés.
- ❖ Les trois premiers composés synthétisés  $\text{KGaS}_2$ ,  $\text{KGaSe}_2$  et  $\text{KGaTe}_2$  possèdent des gaps directs de type Z-Z.
- ❖ Il y a une diminution des valeurs calculées des gaps dans les composés en allant de : S, Se, Te.
- ❖ Les constantes élastiques  $C_{ij}$ , les différents modules d'élasticité sont calculés à pression nulle pour les trois composés  $\text{KGaS}_2$ ,  $\text{KGaSe}_2$  et  $\text{KGaTe}_2$ .
- ❖ L'application des critères de stabilité mécanique de la phase monoclinique montrent

clairement la stabilité mécanique des trois composés monoclinique étudiés.

- ❖ L'étude des propriétés optiques des composés monoclinique  $\text{KGaQ}_2$  (Q= S, Se, Te) montrent clairement la présence de l'anisotropie optiques dans ces composés.
- ❖ Les constants diélectriques statiques  $\varepsilon_1(0)$  et les indices de réfraction statiques  $n(0)$  sont calculés pour les trois composés monoclinique.
- ❖ Les courbes tracées du coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  pour les trois composés montrent clairement que ces composés possèdent une faible absorption de la lumière visible, mais cette absorption devienne très importante dans le domaine du spectre de l'ultra-violet.
- ❖ Les courbes de la fonction de perte d'énergie de l'électron sont calculées et tracées, et les énergies du plasmon correspondantes à la résonance du plasma sont déterminées.

Dans la deuxième partie de cette étude nous avons étudié les différentes propriétés physiques pour les trois composés tétragonaux  $\text{NaBTe}_2$  (B = Al, Ga, In) à pression nulle. On peut faire un petit résumé des résultats obtenus dans cette partie de l'étude dans les points suivants :

- Les paramètres structuraux a et c de la maille conventionnelle et positions atomiques de la structure tétragonale calculés des trois composés sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature.
- L'étude les structures de bandes des composés tétragonaux  $\text{NaBTe}_2$  (B = Al, Ga, In) avec les approximations GGA-PBE et HSE06 à pression nulle, montre la nature semi-conductrice de ces composés.
- Les trois premiers composés synthétisés  $\text{NaAlTe}_2$ ,  $\text{NaGaTe}_2$  et  $\text{NaInTe}_2$  possèdent des gaps directs de type Z- Z.
- Il y'a une diminution des valeurs calculées des gaps dans les composés en allant de : Al ,In ,Ga.
- Les constants élastiques  $C_{ij}$  et les différents modules d'élasticité sont calculés a pression nulle pour les quatre composés tétragonaux  $\text{NaBTe}_2$  (B = Al, Ga, In). En basant sur les critères de stabilité mécanique de la phase tétragonale.
- Les courbes des deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, ainsi que les courbes de l'absorption et l'indice de réfraction ont des formes similaires.
- L'absorption dans les composés tétragonaux  $\text{NaBTe}_2$  (B = Al, Ga, In), reste toujours importante dans le domaine de l'ultraviolet.

---

La troisième partie on a étudié les différentes propriétés structurales, électroniques, élastiques, et optiques du composé hexagonale  $ABO_2$  ( $A = Na, K$ ;  $B = Ga, In$ ) à pression nulle, et on résume les résultats obtenus dans les points suivants :

- Les paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  de la structure hexagonale et les positions atomiques calculées avec l'approximation GGA-PBE sont en très bon accord avec les données expérimentales disponibles dans la littérature.
- Nous avons calculé les paramètres de maille  $a$  et  $c$ , et les positions atomiques de composé prédictibles  $KGaO_2$ .
- Nous pouvons conclure que le composé  $KGaO_2$  pourrait être synthétisé en phase hexagonal.
- Les quatre structures des bandes d'énergie du composé hexagonale  $ABO_2$  calculées avec l'approche GGA-PBE, montrent formellement la nature semiconductrice de ce composé, qui possède un gap direct de type (G- G).
- Les constants élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{33}$ , et  $C_{44}$  de la phase hexagonale du composé  $ABO_2$  ( $A = Na, K$ ;  $B = Ga, In$ ) à pression nulle sont calculés.
- Les différents modules d'élasticités sont aussi calculés à pression nulle.
- Toutes les propriétés optiques (fonction diélectrique, absorption, indice de réfraction, la fonction de perte d'énergie de l'électron ELF) sont calculées et discutées à pression nulle.
- Les différentes courbes optiques calculées avec la GGA-PBE et tracées montrent l'existence d'une anisotropie optique dans le matériau.
- La courbe de l'absorption montre que le composé hexagonale  $ABO_2$  possède une faible absorption de la lumière dans le visible, mais cette absorption devient plus importante dans le domaine de l'ultraviolet.

# BIBLIOGRAPHIE

- [1] K. Hoang and S. D. Mahanti, "Atomic and electronic structures of iv-vi<sub>2</sub> ternary chalcogenides," *Journal of Science : Advanced Materials and Devices*, vol. 1, no. 1, pp. 51–56, 2016.
- [2] F. Q. Huang, B. Deng, D. E. Ellis, and J. A. Ibers, "Preparation, structures, and band gaps of rbins<sub>2</sub> and rbinse<sub>2</sub>," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, no. 6, pp. 2128–2132, 2005.
- [3] A. Uruno, A. Usui, and M. Kobayashi, "Structural and optical properties of agalte<sub>2</sub> layers grown on sapphire substrates by closed space sublimation method," *Journal of Applied Physics*, vol. 116, no. 18, p. 183504, 2014.
- [4] Y. Cui, P. Bhattacharya, V. Buliga, E. Tupitsyn, E. Rowe, B. Wiggins, D. Johnstone, A. Stowe, and A. Burger, "Defects in 6liinse<sub>2</sub> neutron detector investigated by photo-induced current transient spectroscopy and photoluminescence," *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 9, p. 092104, 2013.
- [5] T. Ma, H. Zhang, J. Zhang, Z. Lei, C. Zhu, and C. Yang, "Preparation and optical properties of liinse<sub>2</sub> crystals," *Journal of Crystal growth*, vol. 448, pp. 122–127, 2016.
- [6] S. Shim, W. B. Park, M. Kim, J.-W. Lee, S. P. Singh, and K.-S. Sohn, "Cyan-light-emitting chalcogenometallate phosphor, kgas<sub>2</sub> : Eu<sup>2+</sup>, for phosphor-converted white light-emitting diodes," *Inorganic Chemistry*, vol. 60, no. 8, pp. 6047–6056, 2021.
- [7] P. Lemoine, D. Carre, and M. Guittard, "Structure du sulfure de gallium et de potassium, kgas<sub>2</sub>," *Acta Crystallographica Section C : Crystal Structure Communications*, vol. 40, no. 6, pp. 910–912, 1984.
- [8] J. Weis, H. Schäfer, and G. Schoen, "New ternary element (i)/element (iii)-tellurides and selenides," *Z. Naturforsch., b;(Germany, Federal Republic of)*, vol. 31, no. 10, 1976.
- [9] J. Kim and T. Hughbanks, "Synthesis and structures of ternary chalcogenides of aluminum and gallium with stacking faults : Kmq<sub>2</sub> (m= al, ga ; q= se, te)," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 149, no. 2, pp. 242–251, 2000.

- 
- [10] K. Feng, D. Mei, L. Bai, Z. Lin, J. Yao, and Y. Wu, "Synthesis, structure, physical properties, and electronic structure of  $\text{kgase}_2$ ," *Solid state sciences*, vol. 14, no. 8, pp. 1152–1156, 2012.
- [11] A. Benmakhlouf, A. Bentabet, A. Bouhemadou, S. Maabed, R. Khenata, and S. Bin-Omran, "Structural, elastic, electronic and optical properties of  $\text{kalq}_2$  ( $q = \text{se, te}$ ): A dft study," *Solid State Sciences*, vol. 48, pp. 72–81, 2015.
- [12] M. Bouchenafa, A. Benmakhlouf, M. Sidoumou, A. Bouhemadou, S. Maabed, M. Halit, A. Bentabet, S. Bin-Omran, R. Khenata, and Y. Al-Douri, "Theoretical investigation of the structural, elastic, electronic, and optical properties of the ternary tetragonal tellurides  $\text{kbte}_2$  ( $b = \text{al, in}$ )," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 114, p. 105085, 2020.
- [13] M. Bouchenafa, Y. Bourourou, A. Khelefhoun, H. Boulebda, M. Fadla, A. Benmakhlouf, S. Maabed, M. Halit, and M. Sidoumou, "First-principles study of structural, electronic, elastic, and optical properties of the tetragonal  $\text{ains}_2$  ( $a = \text{k, rb, cs}$ ) chalcogenides," *Computational Condensed Matter*, vol. 30, p. e00644, 2022.
- [14] G. Boyd, H. Kasper, and J. McFee, "Linear and nonlinear optical properties of  $\text{liins}_2$ ," *Journal of Applied Physics*, vol. 44, no. 6, pp. 2809–2812, 1973.
- [15] T. Negran, H. Kasper, and A. Glass, "Pyroelectric and electrooptic effects in  $\text{liins}_2$  and  $\text{liinse}_2$ ," *Materials Research Bulletin*, vol. 8, no. 6, pp. 743–748, 1973.
- [16] J. I. Pankove, "Optical processes on semiconductors dover publication," *Inc. New york*, 1971.
- [17] S. C. Yan, S. X. Ouyang, J. Gao, M. Yang, J. Y. Feng, X. X. Fan, L. J. Wan, Z. S. Li, J. H. Ye, Y. Zhou, *et al.*, "A room-temperature reactive-template route to mesoporous  $\text{zn}_2\text{ga}_2\text{o}_4$  with improved photocatalytic activity in reduction of  $\text{co}_2$ ," *Angewandte Chemie*, vol. 122, no. 36, pp. 6544–6548, 2010.
- [18] V. Bikbaeva, O. Perez, N. Nesterenko, and V. Valtchev, "Ethane oxidative dehydrogenation with  $\text{co}_2$  on thiogallates," *Inorganic Chemistry Frontiers*, vol. 9, no. 20, pp. 5181–5187, 2022.
- [19] X. Zhang, D. Xu, Y. Jia, and S. Zhang, "Fabrication of metal/semiconductor hybrid  $\text{ag/agino}_2$  nanocomposites with enhanced visible-light-driven photocatalytic properties," *RSC advances*, vol. 7, no. 48, pp. 30392–30396, 2017.

- 
- [20] Z. Z. KISH, *FORMATION, CRYSTALLOGRAPHIC CLASSIFICATION AND PROPERTIES OF COMPOUNDS IN Ai-Biii-Cvi SYSTEMS*. PhD thesis, Ph. D, 2007.
- [21] 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  $\text{csqaq}_2$  ( $q = s, se$ ),” *Chinese journal of physics*, vol. 56, no. 3, pp. 1345–1352, 2018.
- [22] 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  $\text{ainq}_2$  ( $a : K, rb$  and  $q : S, se, te$ ) layered structures from first-principles calculations,” *Chinese Journal of Physics*, vol. 56, no. 3, pp. 1074–1088, 2018.
- [23] 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  $\text{ains}_2$  ( $a = k, rb$  and  $cs$ ),” *Solid State Sciences*, vol. 76, pp. 74–84, 2018.
- [24] T. Helaimia, A. Benmakhlouf, M. Bouchenafa, I. Messahli, S. Maabed, F. Khamloul, M. Sidoumou, and A. Bouhemadou, “A comprehensive study of the structural, elastic, electronic, and optical properties of the tetragonal sodium chalcogenides  $\text{naal}_x \times 2$  ( $x = o, s, se, te$ ),” *Philosophical Magazine*, vol. 102, no. 1, pp. 69–94, 2022.
- [25] M. S. Khan, T. Alshahrani, B. U. Haq, S. Azam, G. Khan, H. Alrobei, Z. Abbas, M. Předota, M. A. Khan, and M. Benaadad, “Investigation of structural, electronic and optical properties of potassium and lithium based ternary selenoindate : Using first principles approach,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 293, p. 121778, 2021.
- [26] M. Hossain, M. Hossain, S. Moon, M. Ali, M. Uddin, S. Naqib, A. Islam, M. Nagao, S. Watauchi, and I. Tanaka, “ $\text{Nain}_x \times 2$  ( $x = s, se$ ) layered materials for energy harvesting applications : first-principles insights into optoelectronic and thermoelectric properties,” *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, vol. 32, pp. 3878–3893, 2021.
- [27] S. K. Radha, A. Ratnaparkhe, and W. R. Lambrecht, “Quasiparticle self-consistent  $g$  w band structures and high-pressure phase transitions of  $\text{li ga o}_2$  and  $\text{na ga o}_2$ ,” *Physical Review B*, vol. 103, no. 4, p. 045201, 2021.

- 
- [28] C. Kittel, M. Poumellec, R. Mégy, and C. Dupas, *Physique de l'état solide*. Dunod, 1993.
- [29] 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, no. 5-6, pp. 567–570, 2005.
- [30] C. Kittel, "Introduction à la physique de l," *Etat Solide*," *Dunod Université, France*, 1972.
- [31] D. J. Green, *An introduction to the mechanical properties of ceramics*. 1998.
- [32] J. Nye, "Propriétés physiques des matériaux," *Dunod, Paris*, 1961.
- [33] J. Nye, "Physical properties of solids," 1957.
- [34] K. Panda and K. 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, no. 6, pp. 1641–1657, 2006.
- [35] R. Hill, "The elastic behaviour of a crystalline aggregate," *Proceedings of the Physical Society. Section A*, vol. 65, no. 5, p. 349, 1952.
- [36] K. M. Fan, L. Yang, J. Tang, Q. Q. Sun, and X. T. Zu, "First-principles study of the elastic properties of hexagonal phase scax (a= h, he)," in *Advanced Materials Research*, vol. 690, pp. 1723–1727, Trans Tech Publ, 2013.
- [37] S. I. Ranganathan and M. Ostoja-Starzewski, "Universal elastic anisotropy index," *Physical review letters*, vol. 101, no. 5, p. 055504, 2008.
- [38] 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 ir n 2 and ir n 3 from first principles," *Physical Review B*, vol. 76, no. 5, p. 054115, 2007.
- [39] M. Born, "On the stability of crystal lattices. i," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 36, pp. 160–172, Cambridge University Press, 1940.
- [40] A. Guechi, M. Chegaar, A. Bouhemadou, and F. Arab, "Structural, mechanical and phonons properties of binary intermetallic compound basn3 under pressure," *Solid State Communications*, vol. 323, p. 114110, 2021.

- 
- [41] S. Saha, T. Sinha, and A. Mookerjee, “Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric batio 3,” *Physical Review B*, vol. 62, no. 13, p. 8828, 2000.
- [42] D. Paul, B. Bhattacharya, J. Deb, and U. Sarkar, “Optical properties of c28 fullerene cage : a dft study,” in *AIP Conference Proceedings*, vol. 1953, p. 030236, AIP Publishing LLC, 2018.
- [43] J. Singh, *Optical properties of condensed matter and applications*, vol. 6. John Wiley & Sons, 2006.
- [44] S. X. Tao, A. M. Theulings, V. Prodanović, J. Smedley, and H. Van der Graaf, “Optical properties of silicon-rich silicon nitride (sixnyhz) from first principles,” *Computation*, vol. 3, no. 4, pp. 657–669, 2015.
- [45] K. Seema, “An ab-initio study of optical properties of co2vsi and co2vge alloys,” in *AIP Conference Proceedings*, vol. 1832, p. 130049, AIP Publishing LLC, 2017.
- [46] L. Thomas, “A transformation of a formula of sommerfeld,” in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 26, pp. 123–126, Cambridge University Press, 1930.
- [47] E. Fermi, “Statistical method to determine some properties of atoms,” *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 6, no. 602-607, p. 5, 1927.
- [48] A. D. Sakharov, “Violation of cp-invariance, c-asymmetry, and baryon asymmetry of the universe,” in *In The Intermissions... Collected Works on Research into the Essentials of Theoretical Physics in Russian Federal Nuclear Center, Arzamas-16*, pp. 84–87, World Scientific, 1998.
- [49] J. C. Slater, “Atomic shielding constants,” *Physical Review*, vol. 36, no. 1, p. 57, 1930.
- [50] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Physical review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.
- [51] A. Schleife, C. Rödl, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, “Electronic and optical properties of mgxzn1-xo and cdxzn1-xo from ab initio calculations,” *New Journal of Physics*, vol. 13, no. 8, p. 085012, 2011.
- [52] F. Bassani and G. P. Parravicini, “Electronic states and optical transitions in solids. pergamon press,” 1975.

- 
- [53] J. Kaminsky and F. Jensen, "Force field modeling of amino acid conformational energies," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 3, no. 5, pp. 1774–1788, 2007.
- [54] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Physical Review B*, vol. 12, no. 8, p. 3060, 1975.
- [55] F. Bechstedt, *Many-body approach to electronic excitations*. Springer, 2016.
- [56] W. Kohn and L. Sham, "Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas," *Physical Review*, vol. 137, no. 6A, p. A1697, 1965.
- [57] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [58] R. E. Franklin, "The structure of graphitic carbons," *Acta crystallographica*, vol. 4, no. 3, pp. 253–261, 1951.
- [59] P. R. Wallace, "The band theory of graphite," *Physical review*, vol. 71, no. 9, p. 622, 1947.
- [60] A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. i. the effect of the exchange-only gradient correction," *The Journal of chemical physics*, vol. 96, no. 3, pp. 2155–2160, 1992.
- [61] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior," *Physical review A*, vol. 38, no. 6, p. 3098, 1988.
- [62] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, "Hybrid functionals based on a screened coulomb potential," *The Journal of chemical physics*, vol. 118, no. 18, pp. 8207–8215, 2003.
- [63] F. Neese, "A critical evaluation of dft, including time-dependent dft, applied to bioinorganic chemistry," *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, vol. 11, no. 6, pp. 702–711, 2006.
- [64] M. Orio, D. A. Pantazis, and F. Neese, "Density functional theory," *Photosynthesis research*, vol. 102, pp. 443–453, 2009.
- [65] S. Cottenier *et al.*, "Density functional theory and the family of (l) apw-methods : a step-by-step introduction," *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium*, vol. 4, no. 0, p. 41, 2002.

- 
- [66] V. Fock, “„selfconsistent field “mit austausch für natrium,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 62, pp. 795–805, 1930.
- [67] D. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, “Norm-conserving pseudopotentials,” *Physical Review Letters*, vol. 43, no. 20, p. 1494, 1979.
- [68] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,” *Physical review B*, vol. 41, no. 11, p. 7892, 1990.
- [69] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for brillouin-zone integrations,” *Physical review B*, vol. 13, no. 12, p. 5188, 1976.
- [70] 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, no. 4, p. 1045, 1992.
- [71] M. Segall, P. J. Lindan, M. a. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. Clark, and M. Payne, “First-principles simulation : ideas, illustrations and the castep code,” *Journal of physics : condensed matter*, vol. 14, no. 11, p. 2717, 2002.
- [72] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Perdew, burke, and ernzerhof reply,” *Physical Review Letters*, vol. 80, no. 4, p. 891, 1998.
- [73] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical review letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.
- [74] T. H. Fischer and J. Almlof, “General methods for geometry and wave function optimization,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 96, no. 24, pp. 9768–9774, 1992.
- [75] V. Milman and M. Warren, “Elastic properties of tib2 and mgb2,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 13, no. 24, p. 5585, 2001.
- [76] N. Tit, I. M. Obaidat, and H. Alawadhi, “Origins of bandgap bowing in compound-semiconductor common-cation ternary alloys,” *Journal of physics : condensed matter*, vol. 21, no. 7, p. 075802, 2009.
- [77] 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, no. 9, pp. 4891–4904, 1998.
- [78] 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, no. 367, pp. 823–843, 1954.

- 
- [79] M. S. Yaseen, G. Murtaza, and R. Arif Khalil, "First principle study of structural, electronic, optical, and transport properties of ternary compounds  $\text{M}_2\text{X}_2$  ( $\text{M} = \text{S}, \text{Se}, \text{and Te}$ ) in tetragonal chalcopyrite phase," *Optical and Quantum Electronics*, vol. 51, pp. 1–14, 2019.
- [80] M. S. Yaseen, G. Murtaza, and G. Murtaza, "Theoretical investigation of the structural stabilities, optoelectronic and thermoelectric properties of ternary alloys  $\text{M}_2\text{X}_2$  ( $\text{M} = \text{S}, \text{Se}, \text{and Te}$ ) through modified becke–johnson exchange potential," *International Journal of Modern Physics B*, vol. 34, no. 13, p. 2050133, 2020.
- [81] 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, no. 11, p. 7413, 1999.
- [82] J. Haines, J. Leger, and G. Bocquillon, "Synthesis and design of superhard materials," *Annual Review of Materials Research*, vol. 31, no. 1, pp. 1–23, 2001.
- [83] 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  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  and  $\text{Fe}_2\text{VGe}$ ," *Physical Review B*, vol. 80, no. 12, p. 125108, 2009.
- [84] S. Kawakami, M. Sasaki, H. Tabata, H. Shimooka, S. Kohiki, S. Matsushima, M. Oku, and T. Shishido, "Comparison of electronic structure of  $\text{LiNiO}_2$  with  $\text{NaNiO}_2$ ," *Journal of alloys and compounds*, vol. 359, no. 1-2, pp. 278–280, 2003.
- [85] M. Bharathy, Q. Zhao, and H.-C. zur Loye, "Crystal growth of  $\text{KNO}_3$  from a hydroxide flux," *Journal of crystal growth*, vol. 312, no. 23, pp. 3533–3535, 2010.
- [86] D. Esquivel, C. Taft, and J. Danon, "Dipolar contributions to the efg tensor in crystals of the  $\text{MNO}_2$  type ( $\text{M} = \text{In}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{Tl}, \text{Al}, \text{Sc}$ )," *Journal of Physics C : Solid State Physics*, vol. 10, no. 9, p. 1527, 1977.
- [87] S. Matsushima and S. Kohiki, "Difference of electronic structures between  $\text{NaNiO}_2$  and  $\text{LiNiO}_2$ ," *Chemistry Letters*, vol. 29, no. 1, pp. 8–9, 2000.
- [88] J. W. Lekse, B. J. Haycock, J. P. Lewis, D. R. Kauffman, and C. Matranga, "The effect of electronic structure changes in  $\text{NaNiO}_2$  and  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  on the photoreduction of methylene blue," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 24, pp. 9331–9337, 2014.

- 
- [89] K. Fukuzaki, S. Kohiki, S. Matsushima, M. Oku, T. Hideshima, T. Watanabe, S. Takahashi, and H. Shimooka, "Preparation and characterization of naino2 and nains2," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 10, no. 3, pp. 779–782, 2000.
- [90] Y. Xiong, Q. T. Campbell, J. Fanghanel, C. K. Badding, H. Wang, N. E. Kirchner-Hall, M. J. Theibault, I. Timrov, J. S. Mondschein, K. Seth, *et al.*, "Optimizing accuracy and efficacy in data-driven materials discovery for the solar production of hydrogen," *Energy & Environmental Science*, vol. 14, no. 4, pp. 2335–2348, 2021.