

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
جامعة عمار تليجي بالأغواط  
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT  
كلية العلوم  
FACULTE DES SCIENCES  
قسم علوم المادة  
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



## *Mémoire de Master*

**Domaine :** Sciences de la matière

**Filière :** Physique

**Option :** Physique des matériaux

**Présenté par :**

BEN HAMMOUDA Ouarda

### **THEME**

---

*Etude par la DFT de quelques propriétés physiques des composés  
AInSe<sub>2</sub> (A= K, Rb, Cs)*

---

*Soutenance publique devant le Jury compose de :*

*Mr. HALIT Mohamed*

*Prof*

*Président*

*Mr. MAABED Saïd*

*M.A. A*

*Examineur*

*Mr. BOUCHENAFI Mohamed*

*M.C. A*

*Promoteur*

*Année Universitaire 2019/2020*



# DÉDICACE

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et Nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon*

*éducation et ma formation. À toi mon père **BEN HAMMOUDA Ammar.***

*Ma mère **ABDELALLI Fatna** qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien,*

*tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.*

*A mes sœurs **Zahira, Massouda, Razika** et mes frères **Bachir, Boualam, Yousef, Hakim, Walid et Mohammed***

*A mes amies de par le monde qui n'ont cessé de m'encourager, **Hanane, Djouhina, Yousra, Widad** et mon **Pr. LAGOUN Mohammed** et **Mehdi**, A toute ma famille.*

*À tous les étudiants de la promotion **2019/2020**. A toutes mes copines des deux options Sciences de la matière*

*A tous ceux qui ont sacrifié leur temps pour la science. Et à tous ceux qui ont utilisé la science pour le bien. Et la prospérité de l'humanité.*



# REMERCIEMENTS

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

*Je tiens tout d'abord à remercier mon encadreur Mr. **BOUCHENAF A Mohamed** maitre-assistant -A- à l'université Ammar Thelidji de Laghouat, pour sa sympathie, ses encouragements, son aide, son dévouement pour le travail.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **HALIT Mohamed**, professeure à l'Université de Laghouat, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire. Mes vifs remerciements vont également aux Mr **MAABED Saïd** pour l'intérêt qui 'il ont porté à mon initiation à la recherche en acceptée d'examiner ce travail el de l'enrichir par son proposition.*

*Mes plus sincères remerciements vont également à tous mes enseignants du département **DES SCIENCES DE LA MATIERE** qui ont fortement enrichit ma formation. Sans oublier mes amis de la section 2ème année Master physique des matériaux*

*Enfin, je remercie ceux qui ont contribues de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*





## TABLE DES MATIERES

Dédicace.....	II
Remerciements .....	III
Liste des abréviations.....	IV
Liste des figures.....	V
Liste des tableaux.....	VI
Introduction générale.....	1

### Chapitre I : Généralité sur la famille chalcogénure ABQ<sub>2</sub>

<b>I-1 Généralité sur la famille chalcogénure ABQ<sub>2</sub></b> .....	4
I-1.1 Introduction.....	4
I-1.2 État d'art de chalcogénure .....	5
<b>I.2. Classification cristallographique des composés du type</b> .....	5
I.2.1. La structure de ZnS.....	6
I.2.2. La structure du type Na Cl.....	7
I.2.3. La structure de TlSe.....	8
<b>I.3. Propriétés Physiques des composés de type</b> .....	9
I.3.1. Propriétés structurales des composés de type.....	9
I.3.2. Propriétés Physiques des composés de type .....	12
<b>I.4. Composés en couches</b> .....	13
<b>I.5. Propriétés Physiques des composés de AlInSe<sub>2</sub> en couche</b> .....	13
<b>I.6. Description de la structure des composés de AlInSe<sub>2</sub> (A : K, Rb, Cs)</b> .....	14
<b>I.6.Référence</b> .....	15

### Chapitre II : Cadre théorique (DFT)

II.1. Introduction.....	20
II.2. Equation de Schrödinger .....	20
II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	21

II.2.2. L'approche de Hartree .....	22
II.2.3. L'approche de Hartree-Fock .....	23
<b>II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....</b>	<b>23</b>
II.3.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn .....	24
II.3.2 Equations de Kohn-Sham .....	24
II.3.2.1 Fonctionnelle d'échange et de corrélation .....	26
II.3.2.2 Approximation de la densité locale (LDA) .....	26
II.3.2.3 L'Approximation du gradient généralisé (GGA) .....	27
<b>II.4 Résolution des équations de Kohn-Sham .....</b>	<b>28</b>
II.4.1 Choix d'une base .....	28
II.4.2 Cycle auto-cohérent .....	28
<b>II.5. Les implémentations dans un code ondes planes : .....</b>	<b>29</b>
II.5.1. Théorème de Bloch .....	29
II.5.2. Échantillonnage de la zone de Brillouin .....	30
II.5.3. La méthode ondes planes .....	31
II.5.4. L'énergie de coupure .....	31
<b>II.6. Méthode de calcul .....</b>	<b>32</b>
II.6.1. Pseudo potentiel .....	32
<b>II.7. Code de CASTEP .....</b>	<b>32</b>
<b>II.8. Conclusion .....</b>	<b>33</b>
<b>Référence .....</b>	<b>34</b>

## **Chapitre III : Résultats et discussions**

<b>III.1. Introduction .....</b>	<b>36</b>
<b>III.2. Détails du calcul .....</b>	<b>36</b>
<b>III.3. Tests de convergence .....</b>	<b>36</b>
III.3.1 Choix de la taille de base des fonctions d'ondes (énergie cut-off) .....	37

III.3.2 Échantillonnage de la zone de Brillouin (ZB).....	38
<b>III.4. Propriétés structurales</b> .....	<b>39</b>
<b>III.5. Propriétés électroniques</b> .....	<b>40</b>
III.5.1 Structure de bandes d'énergie.....	41
III.5.2. Densité d'état électronique.....	43
<b>III.6. Propriétés optiques des composés AInSe<sub>2</sub></b> .....	<b>45</b>
III.6. 1.La fonction diélectriques.....	45
III.6. 2. Coefficient d'absorption.....	48
III.6. 3. Indice de réfraction.....	50
<b>III.7. Conclusion</b> .....	<b>52</b>
<b>Référence</b> .....	<b>53</b>
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>56</b>





## Liste des abréviations

**BFGS** : Algorithme Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shann

**DFT** : Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)

**DOS** : Densité d'états (Density of states)

**GGA** : Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)

**GGA-PBESol** : Generalized Gradient Approximation Perdew-Burk-Ernzerhof pour les solides

**IZB** : Zone irréductible de Brillouin

**LDA** : Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)

**LSDA** : Approximation de la densité de spin locale (Local Spin Density Approximation)

**C.N** : Coordination of Numbers

**PDOS** : Densité d'états partielle (Partial density of states)

**PP** : Pseudopotentiel (Pseudo-potential)

**PW** : Onde plane (Plane Wave)

**P.W** : position de Wyckoff

**SCF** : cycle auto-cohérent (Self Consistent Field)

**TB –LMTO** : Tight-Binding –Linear Muffin-Tin Orbitals

**TDOS** : Densité d'états totale (Total density of states)

**US-PP** : Pseudopotentiels ultradoux (Ultrasoft pseudopotential)

**ZB** : Zone de Brillouin (Brillouin zone)

## Liste des figures

<b>Chapitre I</b>		
<b>Figures</b>	<b>Le titre</b>	<b>Page</b>
Figure [I.1]	Tableau périodique représente les composés ternaires chalcogénures de la stoechiométrie ABQ <sub>2</sub>	1
Figure [I.2]	: <b>a)</b> Polygones Tétraédriques AQ <sub>4</sub> et BQ <sub>4</sub> <b>b)</b> Polygones tétraédriques SA <sub>2</sub> B <sub>2</sub> dans la phase Tétragonales de groupe d'espace <b>I4/mcm</b> avec la formule unitaire <b>Z=4</b> des composés ABQ <sub>2</sub> de type ZnS.	4
Figure [I.3]	<b>a)</b> Structure ABQ <sub>2</sub> de type NaCl avec une unité formulaire Z=3. Différents polygones octaédriques <b>b)</b> Na Q <sub>6</sub> et <b>c)</b> B <sup>III</sup> Q <sub>6</sub> octaédriques.	4
Figure [I.4]	Structure ABQ <sub>2</sub> de phase TlSe avec Z=4. Différents polygones hexaédriques	5
Figure [I.5]	Structure ABQ <sub>2</sub> de phase Monoclinique avec Z=16.	6
Figure [I.6]	Structure de CsGaS <sub>2</sub> dans la phase monoclinique de type $\alpha$ -KFeS <sub>2</sub> avec Z=4.	7
Figure [I.7]	a) Structure AInSe <sub>2</sub> , b) polygone ASe <sub>6</sub> , c) Tétraèdre InSe <sub>4</sub>	11
Figure [I.8]	a) La couche bidimensionnelle ${}^2_0[In Q_2^-]$ vue vers le bas [001]. <b>b)</b> La couche 3D	13
<b>Chapitre II</b>		
Figure [II.1]	Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.	11
Figure [II.2]	Convergence d'Ecuto	13
<b>Chapitre III</b>		
Figure [III.1]	Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure pour les composés AInSe <sub>2</sub> (A= K, Rb, Cs)	2
Figure [III.2]	: Convergence de l'énergie totale en fonction de Nkpt pour les composés AInSe <sub>2</sub> (A= K, Rb, Cs)	4
Figure [III.3]	: Structure des bandes d'énergie du, KInSe <sub>2</sub> , RbInSe <sub>2</sub> et CsInSe <sub>2</sub> calculée par GGA-PBE.	6

Figure [III.4]	La densité d'états électroniques totale et partielle du composés KInSe <sub>2</sub> , RbInSe <sub>2</sub> et CsInSe <sub>2</sub>	8
Figure [III.5]	L'évolution des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du AInSe <sub>2</sub> (A=Cs, Rb, K) pour les trois polarisations	11
Figure [III.6]	Spectre d'absorption des composés ternaires AInSe <sub>2</sub> (A =. K. Rb, Cs)	12
Figure [III.7]	Partie réelle d'indice de réfraction des composés ternaires AInSe <sub>2</sub> (A= K ; R ; Cs)	14

## Liste Des Tableaux

<b>Chapitre I</b>		
<b>Tableau</b>	<b>Le titrer</b>	<b>Page</b>
Tableau [I.1]	Système de cristallisation, point de fusion et le nombre de formula unit de quelques ABQ <sub>2</sub> .	8
Tableau [I.2]	Quelques paramètres physiques du composé de stœchiométrie ABQ <sub>2</sub>	9
Tableau [I.3]	Paramètres structuraux calculés et expérimentaux de réf [26], Longueurs de liaison calculées (en Å) pour les composés AInQ <sub>2</sub> (A : K, Rb et Q : S, Se, Te) en system monoclinique de réf [27]	10
Tableau [I.4]	Longueurs de liaison calculées (en Å) pour les composés KInQ <sub>2</sub> en system monoclinique de réf [28]	11
Tableau [I.5]	Améliorations des structures et des données cristallines pour AInSe <sub>2</sub> [29-31]	13

<b>Chapitre III</b>		
Tableau [III.1]	Convergence de l'énergie totale en fonction de Ecut avec la variation relative d'énergie, E <sub>F</sub> est l'énergie finale correspondant à l'énergie de coupure la plus élevée.	3

Tableau [III.2]	Les propriétés structurales des $A\text{InSe}_2$ ( $A = \text{Cs}, \text{K}, \text{Rb}$ ) ; Paramètre du réseau, densité et les volumes de cellules	5
Tableau [III.3]	Représente les gaps calculés comparé avec valeurs expérimentales.	7
Tableau [III.4]	Valeurs des pics plus élevés et la fonction statique de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ de composé $A\text{InSe}_2$ .	10
Tableau [III.5]	Représente les valeurs de l'indice de réfraction statique $n(0)$ de $n(\omega)$	14

*Introduction*

*Générale*

# Introduction Générale

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

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil incontournable dans le calcul des propriétés structurales, électroniques et élastiques des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) [1], sur laquelle repose la méthode de calcul ab-initio est une des méthodes quantiques les plus employées dans le domaine de la physique du solide pour la détermination des grandeurs physiques d'un système complexe. Elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience.

Les chalcogénures métalliques ternaires et quaternaires ont suscité de l'intérêt de point de vue théorique et technologique. Les composés ternaires  $ABQ_2$  ( $A = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Tl}$  ;  $B = \text{Al, In, Ga}$  ;  $Q = \text{S, Se, Te}$ ) sont une classe intéressante de semi-conducteurs. En raison de leur riche structure chimique, de leurs propriétés physiques intéressantes et de la variété de groupes structurelles qu'ils forment. Ces propriétés variées, ont conduit à des applications telles que l'optiques non linéaires, les cellules solaires, les diodes électroluminescentes et les détecteurs [2, 3] . Ces matériaux adoptent généralement trois types structures NaCl, ZnS et TiSe. Certains rapports sur la synthèse, les structures cristallines et les couleurs ont été publiés de 1980 à 1990[4]. Récemment, la caractérisation de composés synthétisés  $A\text{InSe}_2$  ( $A = \text{K, Rb}$  et  $\text{Cs}$ ) (membres de la famille des chalcogénures de métaux ternaires) via des méthodes de poudre aux rayons X a été rapportée par *Christopher P. Muzzillo et al*[5] et *Kish, Z et al*[6] . De nombreuses études rapportées sur les structures cristallines et optiques de  $A\text{InSe}_2$ , sont considérées comme des composés en couches, mais certaines de leurs propriétés physiques

fondamentales ne sont pas encore explorées. À notre connaissance, ni les rapports expérimentaux ni théoriques concernant leurs propriétés élastiques et électroniques ne sont disponibles dans la littérature.

Le but de ce travail est de calculer les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés ternaires semi-conducteurs à base d'indium  $\text{AlInSe}_2$  ( $A=\text{K, Rb, Cs}$ ).

Les calculs ont été effectués par le code CASTEP [7] (Cambridge serial total Energie Package). Ce programme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), il a utilisé une technique de couplage entre « PW » l'approche des ondes planes et « PP » les pseudo-potentiels[8]. Ce programme permet d'obtenir l'énergie totale à l'état fondamental du système.

Dans le premier chapitre, nous parlons des généralités de la famille des chalcogénures  $\text{ABQ}_2$ , de ses propriétés électroniques et structurales, ainsi que de l'étude des techniques pour son développement.

Le deuxième chapitre nous rappelle le principe de la densité fonctionnelle de la théorie (DFT) qui regarde la densité électronique comme variable fondamentale et toutes les propriétés physiques, notamment l'énergie totale du système d'électrons, peuvent être exprimés comme une fonction de celle-ci. Cette densité peut être obtenue par la résolution des équations de Kohn et Sham [9], pour un système d'équation de Schrödinger mono électroniques par l'approximation dite GGA[10].

Le dernier chapitre a été consacré à la présentation des résultats de nos calculs avec une discussion parallèle et une comparaison de ceux-ci avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles. Les propriétés visées dans cette étude sont les structures électroniques (le gap, la densité d'états,), les propriétés optiques (fonction diélectrique, indice de réfraction, et l'absorption).

Finalement, nous terminons par une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats de ce travail.

## REFERENCES

1. Yi, S.S., et al., *Crossed-Beam Study of Co+ (3F4)+ Propane: Experiment and Density Functional Theory*. Chemistry—A European Journal, 2000. **6**(12): p. 2232-2245.
2. Isaenko, L., et al., *Growth and properties of LiGaX<sub>2</sub> (X= S, Se, Te) single crystals for nonlinear optical applications in the mid-IR*. Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography, 2003. **38**(3-5): p. 379-387.
3. Isaenko, L., et al., *Ternary chalcogenides LiBC<sub>2</sub> (B= In, Ga; C= S, Se, Te) for mid-IR nonlinear optics*. Journal of non-crystalline solids, 2006. **352**(23-25): p. 2439-2443.
4. BOUCHENAF, M., *ETUDE DES PROPRIETES PHYSIQUES DES COMPOSES DE LA STOCHIOMETRIE ABQ<sub>2</sub> (A= K, Rb, Cs ; B=Al, In ; Q=S, Te)*, in UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA. 2018.
5. Muzzillo, C.P., et al., *Properties of Cu<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>InSe<sub>2</sub> alloys*. Journal of Materials Science, 2016. **51**(14): p. 6812-6823.
6. Kish, Z., et al., *Synthesis and crystal structure of lithium thioindate, LiInSA<sub>2</sub>*. Doklady Akademii Nauk SSSR, 1985. **280**(2): p. 398-401.
7. Segall, M., et al., *First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code*. Journal of physics: condensed matter, 2002. **14**(11): p. 2717.
8. Vanderbilt, D., *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. Physical review B, 1990. **41**(11): p. 7892.
9. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical review, 1965. **140**(4A): p. A1133.
10. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys rev lett 77: 3865*. Errata:(1997) Phys Rev Lett, 1996. **78**: p. 1396.

# *Chapitre I*

---

## *Généralités sur la famille chalcogénure $ABQ_2$*

## Chapitre I : Généralités sur la famille chalcogénure ABQ<sub>2</sub>

### I.1. Introduction

Dans ce chapitre on va présenter quelques aspects théoriques sur les propriétés physiques des semi-conducteurs ABQ<sub>2</sub>. Ils constituent à ce titre un axe très actif de la recherche et des technologies.

La famille des semi-conducteurs est très vaste puisqu'elle va des éléments de la colonne IV du tableau périodique.

Les chalcogénures de de formule ABQ<sub>2</sub> (A= Cu, Ag, Alcalin, B= Métaux pauvres, Q= chalcogène) ont récemment émergé comme une nouvelle famille de semi-conducteurs lamellaires et un grand intérêt leurs a été attribué par plusieurs travaux de recherche.

Nous allons dans ce chapitre, présenter les matériaux semi-conducteurs ABQ<sub>2</sub> (Figure I.1) leurs propriétés structurales, électroniques.

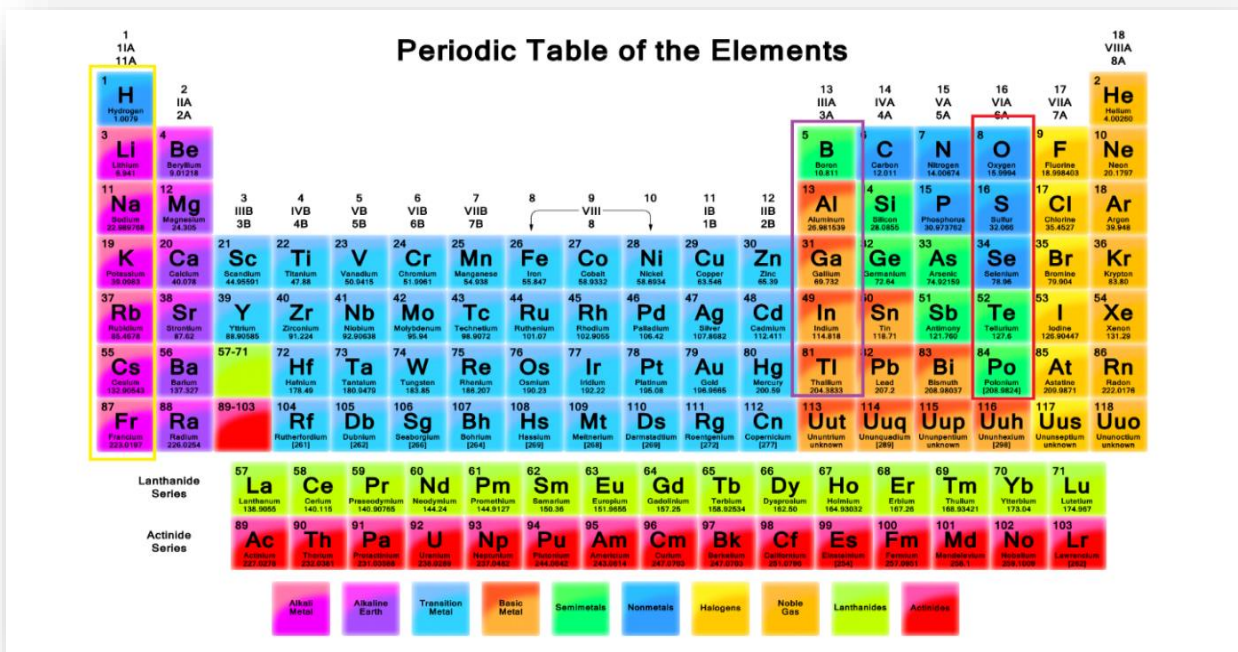


Figure [I.1] : Tableau périodique représentant les composés ternaires chalcogénures de la stœchiométrie ABQ<sub>2</sub>

Les composés ternaires chalcogénures sont des matériaux prometteurs dans plusieurs domaines semi-conducteurs, électro-optiques, optique non-linéaires, luminescents, la détection, pyroélectriques et piézoélectriques[1-7], En particulier, les composés du type  $A^I B^{III} Q_2^{VI}$  peuvent être utilisés pour des applications pratiques. Plusieurs de ces composés n'ont pas été

synthétisés et étudiés, cela est lié en grande partie aux difficultés techniques liées à leurs productions de ces composés. Ces composés de type  $A^I B^{III} Q_2^{VI}$  sont des semi-conducteurs avec un gap d'énergie variant 0.9 eV et 4 eV [8, 9]

## I.2. État d'art de chalcogénures :

Un chalcogénure est un d'anion formé à partir d'un élément chimique de la famille des chalcogènes (oxygène, soufre, sélénium, tellure ou polonium), qui a gagné deux électrons. On appelle aussi chalcogénures les composés contenant au moins un élément chalcogène, bien que cette appellation soit généralement réservée aux composés binaires, comme les chalcogénures d'hydrogène  $H_2X$  ( $X = S, Se, Te$ ).

La chimie des complexes de chalcogénures métalliques solubles, contenant soit des liaisons chalcogène – chalcogène ou uniquement du chalcogène – métal, a été étudiée de manière approfondie principalement pour le soufre. Au milieu des années 1970, des composés chalcogènes contenant le sélénium et le tellure sont également étudiés. Les systèmes métal-soufre ont une longue histoire chimique dans tous les aspects, mais à partir des années 1960, l'intérêt pour les complexes a été renouvelé, en raison de leur importance dans la chimie bio-organique et de l'hydrodésulfuration et d'autres processus catalytiques.

## I.2. Classification cristallographique des composés du type $A^I B^{III} Q_2^{VI}$

La classification des composés ternaires de type  $A^I B^{III} Q_2^{VI}$  est directement dépend de la grandeur  $\delta$  du rapport des rayons ioniques de métal alcalin ( $A^I$ ) à chalcogènes ( $Q^{VI}$ ),

$$\delta = \frac{R_A}{R_Q}$$

Les structures cristallines de composés du type  $A^I B^{III} Q_2^{VI}$  peuvent être classées en trois types de structures cristallines : **ZnS**, **NaCl**, **TlSe**. La densité, le point de fusion et la largeur de la bande interdite dépendent directement de la somme des nombres atomiques des éléments ( $\Sigma Z$ ) pour les composés de structure cristalline de même type, ce qui permet de prédire certaines propriétés de ces composés. La diminution du point de fusion  $T_F$  avec l'augmentation de  $\Sigma Z$  montrent une faible stabilité avec une diminution d'une partie de la liaison métallique. Ceci a été confirmé par la décroissance du gap  $E_g$  avec la croissance de  $\Sigma Z$ . Le nombre de motif est : **Z=4** pour le type NaCl, **Z=3** pour le type ZnS et le type TlSe contient trois cas : **Z= 4, 16 et 32**. [10]

- Les composés  $LiGaS_2$  [11],  $LiInS_2$  [4] et  $LiInSe_2$  [12] cristallisent dans le groupe spatial Pna21 du système cubique qui est iso structural avec ZnS.

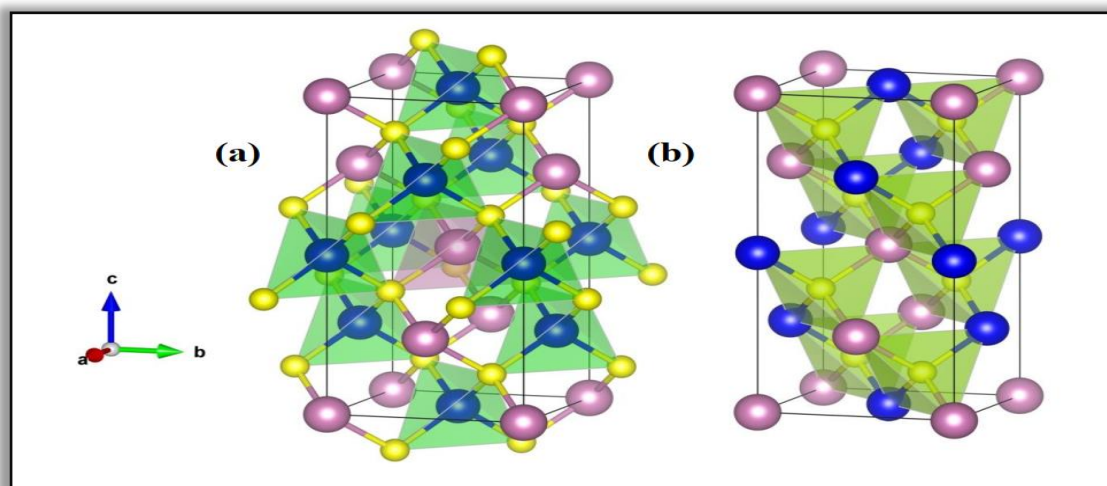
- NaInQ<sub>2</sub> (Q :S, Se) présente la structure  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> [13] qui est considéré comme une structure ordonnée.

- (K, Rb) InS<sub>2</sub> [14] et (Na, K) InTe<sub>2</sub> [15] cristallisent dans le groupe spatial C2 / c du système monoclinique et I4 / mcm de système tétragonal, respectivement, qui sont iso structuraux avec une structure TlSe.

### I.2.1. La structure ZnS

La structure cristalline des chalcogénures, par exemple, le ZnS, peut être représentée comme un ensemble de couches hexagonales (h) de wurtzite et de couches cubiques (c) de sphalérite [16]. Une telle description de leur coordination anionique a été proposée et développée dans la réf [17, 18]

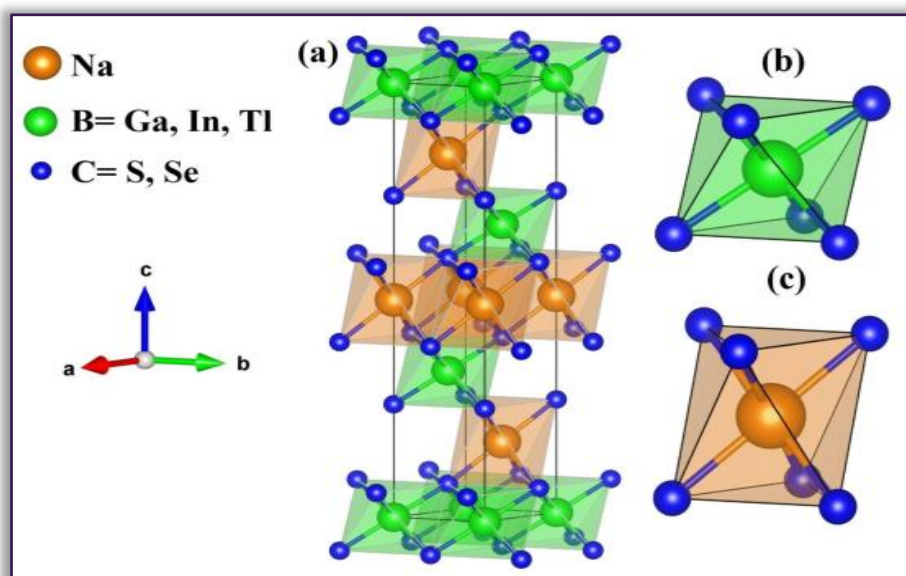
Selon cette classification cristallographique, les composés ternaires du cuivre (Cu), de l'argent (Ag) et du lithium (Li), ont des structures cristallines dérivées de Zinc Blend (ZnS), coordination atomique tétraédrique (C.N.<sup>I</sup>=4 ; B<sup>III</sup>=4) et l'amplitude des rapports des rayons ioniques de  $\delta$  varient dans la plage du rapport de Zoltan Kish et al [19]. ( $0,32 \leq \delta \leq 0,37$ ) pour les composés du lithium. Les unités structurales de base sont les tétraédriques A<sup>I</sup>Q<sub>4</sub><sup>VI</sup> et B<sup>III</sup>Q<sub>4</sub><sup>VI</sup>. Dans la structure cristalline, les atomes métalliques remplissent la moitié des lacunes tétraédriques dans un arrangement ordonné dans un emballage dense des atomes de chalcogène. La figure I.2 présente les polygones tétraédriques AQ<sub>4</sub> et BQ<sub>4</sub> ainsi que les polygones tétraédriques SA<sub>2</sub>B<sub>2</sub> dans la phase tétragonales de groupe d'espace I4/mcm avec une unité formulaire Z=4 des composés ABQ<sub>2</sub> de type ZnS.



**Figure I.2 :** a) Polygones Tétraédriques AQ<sub>4</sub> et BQ<sub>4</sub> b) Polygones tétraédriques SA<sub>2</sub>B<sub>2</sub> dans la phase Tétragonales de groupe d'espace I4/mcm avec une unité formulaire Z=4 des composés ABQ<sub>2</sub> de type ZnS.

**I.2.2. La structure du type NaCl :**

Depuis les premiers travaux de Madelung et d'Ewald, les chalcogénures alcalins et en particulier le NaCl ont fait l'objet d'un grand nombre d'études détaillées. Les chalcogénures ternaires à base de Sodium (Na) de formule  $NaB^{III}Q_2^{VI}$  (B=In, Ga et Tl, Q= S ou S'appartient au type II).



**Figure I.3.** a) Structure ABQ<sub>2</sub> de type NaCl avec une unité formulaire Z=3. Différents polygones octaédriques b) Na Q<sub>6</sub> et c) B<sup>III</sup>Q<sub>6</sub> octaédriques.

La structure des composés ternaires chalcogénures de type NaCl est occupé par des cations Na ou B et par des anions Q. les cations B peuvent être remplacés par un cation de valence plus élevée ou un cation de valence inférieure qui occupe le réseau cationique d'une manière ordonnée. 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 comprise dans l'intervalle 0,51- 0,54 pour NaInS<sub>2</sub> et NaInSe<sub>2</sub> qui sont dérivées des structures cristallines de NaCl et sont iso-structurales avec  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> et donnée par le groupe d'espace **R-3m**. Dans la direction (111), on trouve la chaîne **O-Na-Fe-O** qui formé par la répétition alternative des ions Fe et Na. Les couches d'atomes Na et In sont en alternance avec des couches S ou Se de telle manière que les deux types de cations sont entouré d'un octaèdre par les ions de chalcogène avec un arrangement ordonné (C.N. de Na et In = 6)

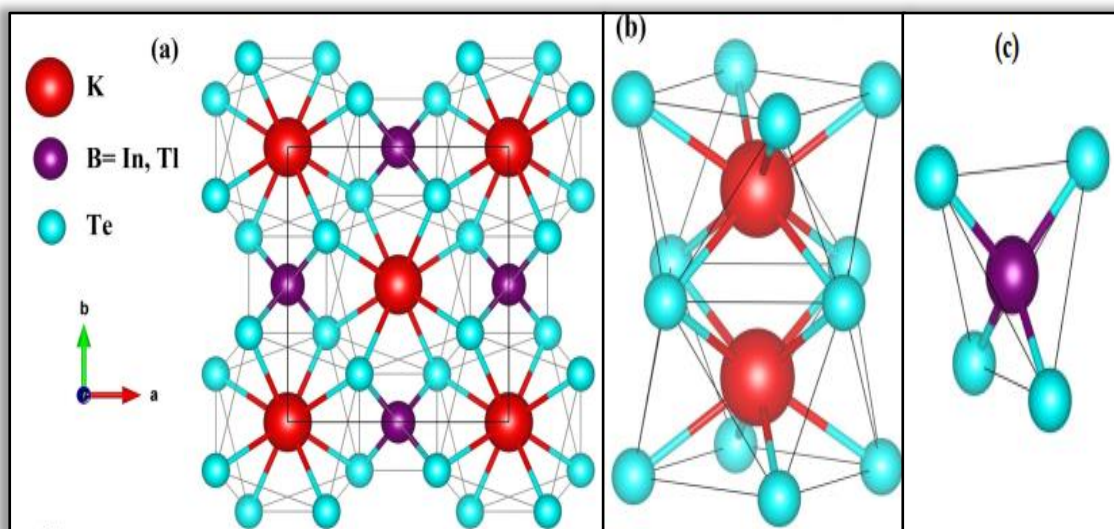
### I.2.3. La structure de TlSe

Selon les données cristallographiques disponible, les composés NaGaTe<sub>2</sub>, NaInTe<sub>2</sub>, KInTe<sub>2</sub>, KGaSe<sub>2</sub>, KInSe<sub>2</sub>, KGaTe<sub>2</sub>, KInS<sub>2</sub>, KTlS<sub>2</sub>, RbInS<sub>2</sub>, CsInS<sub>2</sub>, RbTlS<sub>2</sub>, CsTlS<sub>2</sub> et CsGaS<sub>2</sub> Cristallisent dans une structure dérivée de celle TlSe, réf [4, 19]

Les composés de type TlSe sont considérés comme  $Tl^I Tl^{III}Se_2$  puisque les atomes de thallium (Tl) occupent deux différentes positions cristallographiques dans la structure cristalline [4]. On peut considérer que l'état d'oxydation pour  $Tl^I$  est égal à +1 et pour  $Tl^{III}$  il est égal +3. Dans les composés du type ABQ<sub>2</sub>, les atomes de A occupent les sites  $Tl^I$  alors que les atomes B occupent les sites  $Tl^{III}$ , de façon que le nombre de coordination de A = 8 et celui de B = 4. Les composés de structure cristalline dérivée de  $Tl^I Tl^{III}Se_2$  peuvent être divisés en deux classes. La première classe comprend les composés ABQ<sub>2</sub>, pour lesquels le rapport varie dans l'intervalle 0,63-0,92. Cette classe est divisé en quatre sous-groupes tels que **1a**, **1b**, **1c** et **1d**.

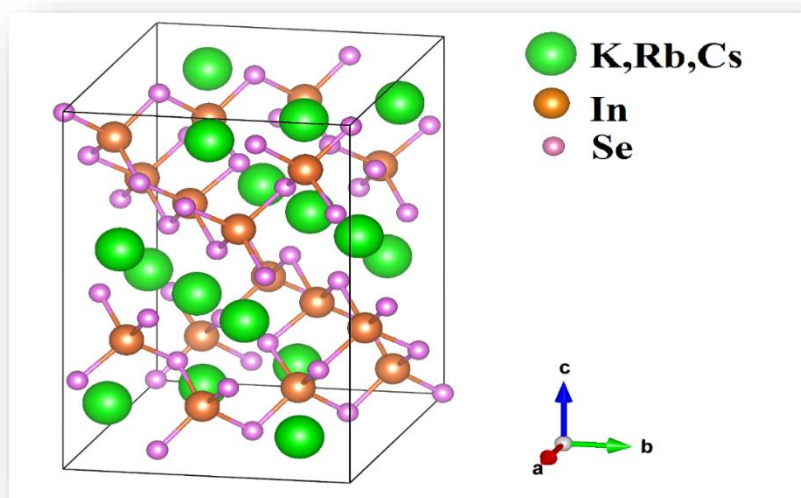
- ✓ Sous-groupes **1a** : contie du le nombre Z dans la maille conventionnelle de la structure cristalline est égal à 4 de composé KInTe<sub>2</sub> avec  $\delta = 0,63$ .

La figure (I.4) représente la maille conventionnelle dans la phase tétragonale du groupe d'espace **I4/mcm** du composé KBTe<sub>2</sub> (B= In, Tl) avec les deux types de coordinations des anions K et les cations In et T où le rapport vérifier l'inégalité  $0.71 < \delta \leq 0.92$ .



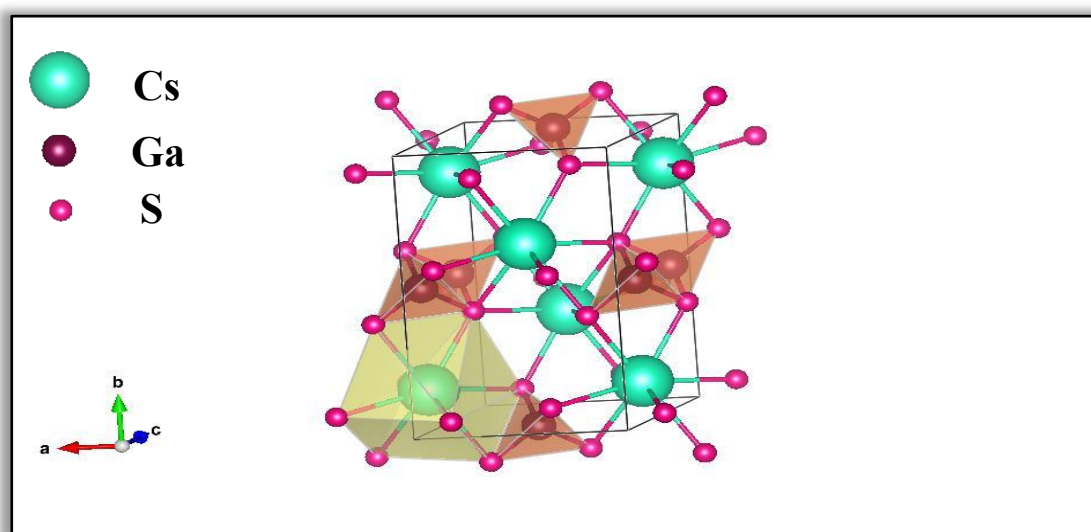
**Figure [I.4]** a) Structure ABQ<sub>2</sub> de phase TlSe avec Z=4. b) K Te<sub>8</sub> etc) B<sup>III</sup>Te<sub>4</sub>Tétraédriques.

- ✓ Sous-groupes **1b** : La structure des composés appartenant à ce sous-groupe est triclinique qui peut être considérée comme pseudo-tétragonale  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  [4]. La maille primitive est formée d'une combinaison de 8 mailles de  $Tl^I Tl^{III} Se_2$  avec  $Z=32$ .  $\delta$  est compris entre 0.63 et 0.71.
- ✓ Le sous-groupe **1C** : les composés cristallisent dans le système monoclinique avec la structure qui est du type  $KFeS_2$ . La maille primitive est formée d'une combinaison de mailles de  $Tl^I Tl^{III} Se_2$  pour  $Z=16$  (Figure I.5). Dans cette structure les atomes sont disposés selon des formes des couches.



**Figure [I.5]** Structure ABQ<sub>2</sub> de phase Monoclinique avec  $Z=16$ .

- ✓ Le sous-groupe **1d** est le thiogallate de césium. Il cristallise dans le système monoclinique. Il est iso-structural avec  $\alpha$ - $KFeS_2$ , où le nombre de motif  $Z=4$  Figure(I.6)



**Figure [I.6]** Structure de CsGaS<sub>2</sub> dans la phase monoclinique de type  $\alpha$ - $KFeS_2$  avec  $Z=4$ .

La deuxième classe de composés, dérivés de  $Tl^I Tl^{III} Se_2$  pour lequel  $\delta = 0,64$  contient  $NaGaTe_2$  et  $NaInTe_2$  avec  $Z = 4$ . Pour ces composés, les anomalies sont observées en règle générale. Le nombre de coordination des cations doit être de **8** ou de **4** respectivement pour B et A, bien que dans la réalité, le nombre de coordination de cation  $A^I$  est égale à **8** [13, 19, 20].

### I.3. Propriétés Physiques des composés de Type $A^I B^{III} Q_2^{VI}$

#### I.3.1. Propriétés structurales des composés de type $A^I B^{III} Q_2^{VI}$

Grâce à la diversité et le nombre de recherche et d'applications industrielles concernant les matériaux chalcogénures démontrent la richesse de cette famille. En effet, il existe de multiples combinaisons possibles, notamment selon la valence des cations  $A^I$  et  $Q^{VI}$ . Les propriétés structurales et chimiques des composés  $A^I B^{III} Q_2^{VI}$ , sont présentés dans le tableau (I.1), tels que le nombre d'atomes, le point de fusion et le groupe d'espace décrites dans la littérature.

Tableau I.1. Système de cristallisation, point de fusion et le nombre de formula unit de quelques ABQ<sub>2</sub>.

Composés	Système de cristallisation	Groupe d'espace	Somme de N° atomique	Point de fusion T (K°)	Nombre d'unités de formule Z
<i>La structure des composés produit à partir de ZnS[18]</i>					
LiGaS <sub>2</sub>	<i>Monoclinique</i>	<i>Pan21</i>	<b>66</b>	<b>1316</b>	<b>4</b>
LiInS <sub>2</sub>	//	//	<b>87</b>	<b>1308</b>	<b>4</b>
LiInSe <sub>2</sub>	//	//	<b>120</b>	<b>1091</b>	<b>4</b>
LiInTe <sub>2</sub>	//	//	<b>156</b>	<b>635</b>	<b>4</b>
<i>La structure des composés produit à partir de Na Cl</i>					
NaGaS <sub>2</sub>	//	//	<b>74</b>	<b>1225</b>	<b>3</b>
NaInS <sub>2</sub>	<i>Hexagonale</i>	<i>R3m</i>	<b>92</b>	<b>1193</b>	<b>3</b>
NaInSe <sub>2</sub>	//	//	<b>128</b>	<b>1153</b>	<b>3</b>
<i>La structure des composés produit à partir de TlSe</i>					
NaGaTe <sub>2</sub>	<i>Tétragonale</i>	<i>14/mcm</i>	<b>146</b>	–	<b>3</b>
NaInTe <sub>2</sub>	//	<i>14/mcm</i>	<b>164</b>	<b>893</b>	<b>3</b>
KInTe <sub>2</sub>	//	//	<b>172</b>	<b>965</b>	<b>4</b>
KGaSe <sub>2</sub>	Triclinique	//	<b>118</b>	–	<b>4</b>

KGaTe <sub>2</sub>	//	//	154	–	32
KInSe <sub>2</sub>	//	//	136	1211	32
KGaS <sub>2</sub>	//	//	82	1228	16
<b>KInS<sub>2</sub></b>	Monoclinique	C2/c	100	1073	16
RbGaS <sub>2</sub>	//	//	100	1223	16
<b>RbInS<sub>2</sub></b>	//	//	118	1373	16
<b>CsInS<sub>2</sub></b>	//	//	136	1331	16
KTlS <sub>2</sub>	//	//	132	–	16
RbTlS <sub>2</sub>	//	//	150	–	16
CsTlS <sub>2</sub>	//	//	168	–	16
<b>CsGaS<sub>2</sub></b>	//	//	118	1253	16

### I.3.2. Propriétés électroniques des composés de Type $A^I B^{III} Q_2^{VI}$

Les propriétés électroniques des composés de type  $A^I B^{III} Q_2^{VI}$ , étudiées et décrites dans la littérature [10, 18]. Ces propriétés sont présentées dans le tableau (I.2).

Tableau I.2. Quelques paramètres physiques du composé de stœchiométrie ABQ<sub>2</sub>

Composés	Energie de gap (eV)	Densité ([ $\rho$ ]=g/cm <sup>3</sup> )
<i>La structure des composés produit à partir de ZnS</i>		
LiGaS <sub>2</sub>	3.80	2.93 [10, 18]
LiInS <sub>2</sub>	3.00	3.44[18, 21]
LiInSe <sub>2</sub>	2.00	4.50[18, 22]
LiInTe <sub>2</sub>	1.50	5.35[10, 18]
NaGaS <sub>2</sub>	1.9	2.86
<i>La structure des composés produit à partir NaCl</i>		
NaInS <sub>2</sub>	1.9	4.02
NaInSe <sub>2</sub>	1.9	5.07
NaGaTe <sub>2</sub>	–	4.53
<i>La structure des composés produit à partir TlSe</i>		
NaInTe <sub>2</sub>	1.60	4.98
KInTe <sub>2</sub>	–	4.99
KGaSe <sub>2</sub>	–	4.05
KGaTe <sub>2</sub>	–	4.19

KInSe <sub>2</sub>	2.70	4.09
KGaS <sub>2</sub>	–	2.87
<b>KInS<sub>2</sub></b>	3.00	3.30
RbGaS <sub>2</sub>	–	3.42
<b>RbInS<sub>2</sub></b>	2.102	3.55
<b>CsInS<sub>2</sub></b>	–	3.95
KTIS <sub>2</sub>	–	4.47
RbTIS <sub>2</sub>	–	4.49
CsTIS <sub>2</sub>	–	5.18
<b>CsGaS<sub>2</sub></b>	–	3.56
<b>KInTe<sub>2</sub></b>	1.079	
<b>RbInTe<sub>2</sub></b>	1.099	

#### I.4. Composés en couches

Les matériaux mentionnés dans ce mémoire sont appelés composés en couches (layered structures) car ils possèdent une structure 3D en couches. On dit que la structure est en couches (layered structures) s'il y a dans chaque cristal des plans constitués d'ions, d'atomes ou de molécules, et que l'énergie de la liaison à un certain niveau est sensiblement supérieure à celle entre les plans.

#### I.5. Propriétés Physiques de composés de AInSe<sub>2</sub> en couche

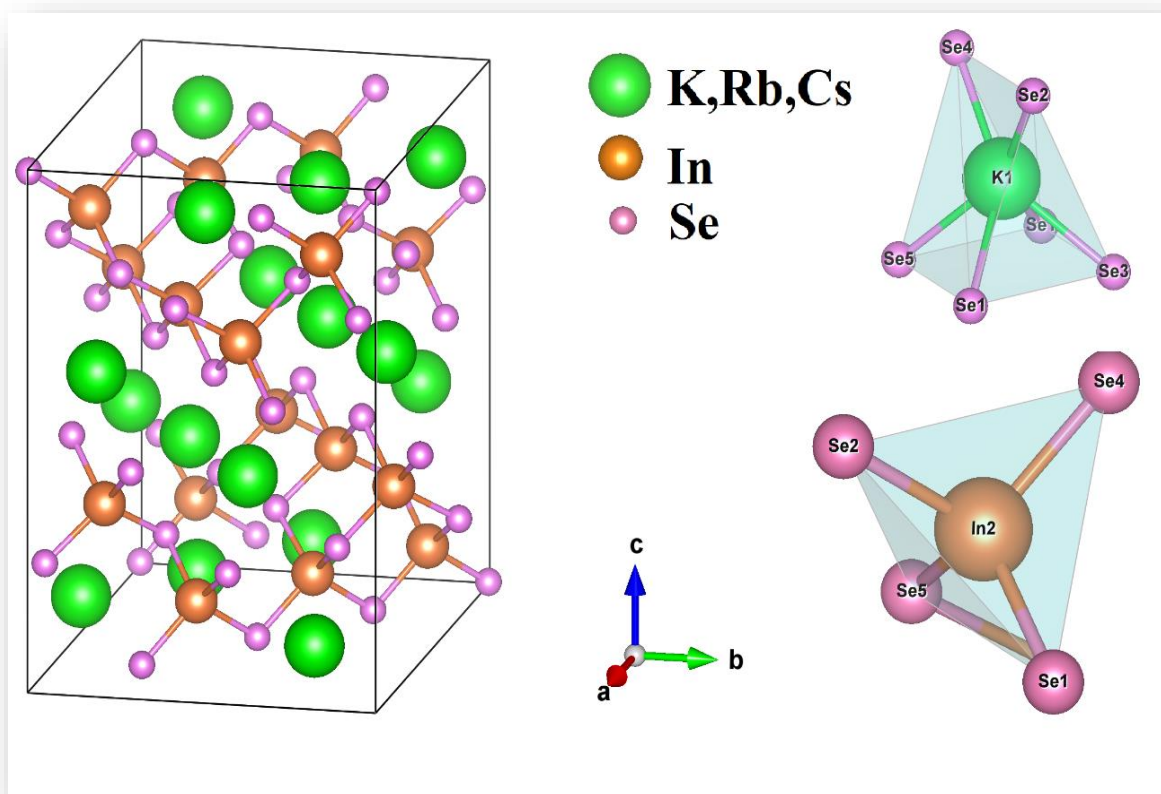
Les composés AInQ<sub>2</sub> (A : K, Rb, Cs et Q = S, Se) cristallisent dans deux systèmes, monoclinique et triclinique. Dans le système monoclinique qui fait l'objet de cette étude, chaque cation A<sup>I</sup> est entouré de six atomes de chalcogénure Q dans un polyèdre irrégulier, le cation B est entouré de quatre atomes de chalcogènes Q avec des distances interatomiques égaux. En se basant sur les travaux expérimentaux [23, 24]. Quelques propriétés de ces composés sont illustrées dans le tableau (I.3).

**Tableau [I.3] :** Paramètres structuraux calculés et expérimentaux de réf [23] , Longueurs de liaison calculées (en Å) pour les composés AInQ<sub>2</sub> (A : K, Rb et Q : S, Te) en system monoclinique de réf [24]

System		<i>a</i>	<i>B</i>	<i>c</i>	$\beta$	<i>V</i> <sub>0</sub>	Espèce	Distance(Å)	E <sub>g</sub> (eV)
<b>KInS<sub>2</sub></b>	Cal	11.297	11.293	15.308	100.68	1919.3	K-S In-S	3.456 3.346 3.507 2.485	<b>3.00</b>
	Exp	11.202	11.20	15.25	100.61	180.34			
<b>KInTe<sub>2</sub></b>	Cal	8.833	8.833	7.437	90	580.27	K-Te In-Te	3.753 3.739 2.870 2.489	<b>1.079</b>
	Exp	8.794	8.794	7.432	90	574.72			
<b>RbInS<sub>2</sub></b>	Cal	11.347	11.345	15.845	100.33	2006.6	Rb-S In-S	3.456 3.346 3.507 2.485	<b>2.102</b>
	Exp	11.305	11.309	15.845	100.26	1993.5			
<b>RbInTe<sub>2</sub></b>	Cal	9.08	9.08	7.56	90	622.95	Rb-Te In-Te	3.456 3.346 3.507 2.485	<b>1.099</b>
	Exp	9.04	9.04	7.52	90	614.64			

## I.6. Description de la structure des composés de AInSe<sub>2</sub> (A : K, Rb, Cs)

Les composés KInSe<sub>2</sub>, RbInSe<sub>2</sub> et CsInSe<sub>2</sub> ont été synthétisés par la méthode du sel fondu réactif à 773K [25], 773 °K[26] et 1173 K [27], respectivement. Ces composés ont été synthétisé comme produit de la réaction de In, Se et A<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (A=K, Rb, Cs). Les composés AInSe<sub>2</sub> cristallisent toujours dans le système monoclinique (GS : C<sub>2h</sub><sup>6</sup>-C2 / c, N° :15) avec 16 groupement dans la maille élémentaire, il est iso structural au KInS<sub>2</sub> [28]. La structure comporte deux sites A cristallographiquement indépendants, deux sites In et cinq sites Se. Tous ont la symétrie 1 sauf Se<sub>4</sub> et Se<sub>5</sub> qui ont un site symétrie 2. Le composé atteint l'équilibre des charges +1, +3 et - 2 pour A, In et Se, respectivement Les atomes d'Indium (In) sont à quatre coordonnées d'atomes Se pour former de légers tétraèdres déformés InSe<sub>4</sub>. Les ions A<sup>+</sup> sont six coordonnés à Se.



**Figure [I.7]** a) Structure  $AInSe_2$ , b) polygone  $ASe_6$ , c) Tétrahédre  $InSe_4$

Les deux sites de cations K inéquivalents, chaque site K (1) est lié à un Se (2), un Se (3), un Se (4), un Se (5) et deux Se équivalents (1). Une longueur de liaison plus courte ( $3,48 \text{ \AA}$ ) et une plus longue ( $3,51 \text{ \AA}$ ) pour K (1) –Se (1) et ( $3,57 \text{ \AA}$ ), ( $3,58 \text{ \AA}$ ) pour K (2) –Se (1).

Les deux sites de cations In inéquivalents, la première site In (1) est lié à un atome Se (1), un Se (2), un Se (3) et un Se (4) et le site In (2) est lié à un atome Se (1), un Se (2), un Se (4) et un Se (5) pour former des tétraèdres  $InSe_4$  partageant les coins. Les longueurs des liaisons sont illustrées dans le tableau [I.4].

Tableau [I.4] : Longueurs de liaison calculées (en Å) pour les composés KInQ<sub>2</sub> en system monoclinique de réf [24]

<i>Parte</i>	<i>Espèce</i>	<i>Distance</i>
<b>A</b>	<i>K1-Se2</i>	3.35
	<i>K1-Se3</i>	3.39
	<i>K1-Se4</i>	3.33
	<i>K1-Se5</i>	3.50
<b>B</b>	<i>K2-Se2</i>	3.40
	<i>K2-Se3</i>	3.57
	<i>K2-Se4</i>	3.40
	<i>K2-Se5</i>	3.58
<b>C</b>	<i>In1-Se1</i>	2.63
	<i>In1-Se2</i>	2.62
	<i>In1-Se3</i>	2.63
	<i>In1-Se4</i>	2.61
<b>D</b>	<i>In2-Se1</i>	2.61
	<i>In2-Se2</i>	2.62
	<i>In2-Se4</i>	2.61
	<i>In2-Se5</i>	2.63

La structure de AInSe<sub>2</sub> est composée de feuilles infinies bidimensionnelles  $\infty^2[\text{In Se}_2^-]$  qui sont séparées par des atomes d'alcalin (A). Ces feuilles se réunissent perpendiculairement à la direction [001] et sont composées d'unités In<sub>4</sub>Se<sub>10</sub> de type adamantin qui se partagent en coin le long de [110] (figures I.8). Chaque unité In<sub>4</sub>Se<sub>10</sub> est construite à partir de quatre tétraèdres InSe<sub>4</sub> partageant les coins.

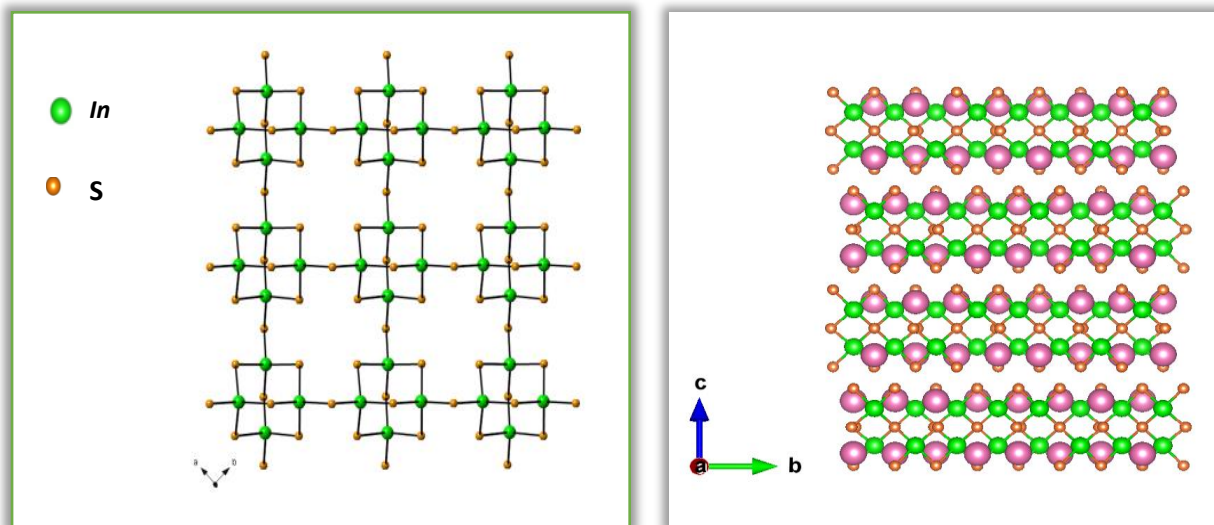


Figure [I.8] : a) La couche bidimensionnelle  ${}_{\infty}^2[In Q_2^-]$  vue vers le bas [001]. b) La couche 3D  
 Les paramètres de maille, la densité et les distances interatomiques sont enregistrés dans le tableau ci-dessous[25, 27]

Tableau [I.4] paramètres structuraux, distances interatomiques et la densité des composés  $AInSe_2$  [25]

Composé	$KInSe_2$	$RbInSe_2$	$CsInSe_2$
Groupe d'espace	$C_{2h}^6-C2 / c$	$C_{2h}^6-C2/c$	$C_{2h}^6-C2 / c$
$a (A^\circ)$	11.414	11.477 (3)	11.4467(5)
$b (A^\circ)$	11.410	11.471 (3)	11.4530(5)
$c (A^\circ)$	15.586	16.186 (6)	17.0338(8)
$\beta (^\circ)$	100.60	100.16 (2)	99.516 (1)
$V(A^3)$	1995.2	2097.5 (2)	2201.25
Z	16	16	16
$\rho_c (g/cm^3)$	4.153	4.537	0.0768
$\mu (cm^{-1})$	199.68	274.2	/

## REFERENCES

1. Kim, J. and T. Hughbanks, *Synthesis and structures of new ternary aluminum chalcogenides: LiAlSe<sub>2</sub>,  $\alpha$ -LiAlTe<sub>2</sub>, and  $\beta$ -LiAlTe<sub>2</sub>*. Inorganic chemistry, 2000. **39**(14): p. 3092-3097.
2. Boyd, G., H. Kasper, and J. McFee, *Linear and nonlinear optical properties of LiInS<sub>2</sub>*. Journal of Applied Physics, 1973. **44**(6): p. 2809-2812.
3. Negran, T., H. Kasper, and A. Glass, *Pyroelectric and electrooptic effects in LiInS<sub>2</sub> and LiInSe<sub>2</sub>*. Materials Research Bulletin, 1973. **8**(6): p. 743-748.
4. Kish, Z., et al., *Synthesis and crystal structure of lithium thioindate, LiInSA<sub>2</sub>*. Doklady Akademii Nauk SSSR, 1985. **280**(2): p. 398-401.
5. Wiggins, B., et al., *Scintillation properties of semiconducting 6LiInSe<sub>2</sub> crystals to ionizing radiation*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2015. **801**: p. 73-77.
6. Cui, Y., et al., *Defects in 6LiInSe<sub>2</sub> neutron detector investigated by photo-induced current transient spectroscopy and photoluminescence*. Applied Physics Letters, 2013. **103**(9): p. 092104.
7. Ma, T., et al., *Preparation and optical properties of LiInSe<sub>2</sub> crystals*. Journal of Crystal Growth, 2016. **448**: p. 122-127.
8. Reshak, A. and W. Khan, *The density functional study of electronic structure, electronic charge density, linear and nonlinear optical properties of single crystal alpha-LiAlTe<sub>2</sub>*. Journal of alloys and compounds, 2014. **592**: p. 92-99.
9. Sugimoto, Y. and L. Peter, *Cathodic electrodeposition of CdTe on n-type monocrystalline silicon*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1995. **381**(1-2): p. 251-255.
10. Kish, Z., et al., *Systematics and the rules of variations in the properties of A<sup>III</sup>/B<sup>VI</sup>/C<sup>II</sup>-type compounds*. Inorg. Mater.(Engl. Transl.);(United States), 1987. **23**(5).
11. O'keeffe, M. and B. Hyde, *Non-bonded interactions and the crystal chemistry of tetrahedral structures related to the wurtzite type (B<sub>4</sub>)*. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1978. **34**(12): p. 3519-3528.
12. Kamijoh, T., T. Nozaki, and K. Kuriyama, *Dielectric constants and bond parameters of LiInSe<sub>2</sub> and LiGaSe<sub>2</sub>*. Journal of Applied Physics, 1982. **53**(1): p. 761-763.

13. KISH, Z.Z., *FORMATION, CRYSTALLOGRAPHIC CLASSIFICATION AND PROPERTIES OF COMPOUNDS IN Ai-Biii-Cvi SYSTEMS*.
14. Schubert, H. and R. Hoppe, *Zur Kenntnis der RbInS<sub>2</sub>-Strukturfamilie*. Zeitschrift für Naturforschung B, 1970. **25**(8): p. 886-887.
15. Evans Jr, H.T. and E.T. McKnight, *New wurtzite polytypes from Joplin, Missouri*. American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials, 1959. **44**(11-12): p. 1210-1218.
16. Franke, E.R. and H. Schäfer, *Zur Strukturchemie ternärer Telluride der Alkali- und Erdalkalimetalle mit den Elementen der 3. Hauptgruppe/On the Structural Chemistry of Ternary Tellurides of Alkali- and Earthalkalimetals with the Group-(III)-Elements*. Zeitschrift für Naturforschung B, 1972. **27**(11): p. 1308-1315.
17. Belov, N., *On some isomorphic substitutions in the apatite group*. CR Doclady Acad Sci USSR, 1939. **22**: p. 89-92.
18. Kiselev, S., R. Ozerov, and G.S. Zhdanov. *Detection of magnetic arrangement in the BiFeO<sub>3</sub> ferroelectric by means of neutron diffraction study*. in *Doklady Akademii Nauk*. 1962. Russian Academy of Sciences.
19. Lazarev, V., et al., *Complex chalcogenides in AI-BIII-CVI systems*. Metallurgy, Moscow, 1993: p. 240.
20. Weis, J., H. Schäfer, and G. Schön, *New ternary element (I)/element (III)-tellurides and selenides*. Z. Naturforsch., B, 1976. **31**(10): p. 1336-1340.
21. Kish, Z., et al., *SOME PROPERTIES OF SINGLE-CRYSTALS OF LIINS<sub>2</sub> AND NAINS<sub>2</sub>*. INORGANIC MATERIALS, 1984. **20**(5): p. 647-649.
22. Kamijoh, T. and K. Kuriyama, *Single crystal growth and characterization of LiInSe<sub>2</sub>*. Journal of Crystal Growth, 1981. **51**(1): p. 6-10.
23. Belgoumri, G., et al., *Insight into the structural, electronic and elastic properties of AInQ<sub>2</sub> (A: K, Rb and Q: S, Se, Te) layered structures from first-principles calculations*. Chinese Journal of Physics, 2018. **56**(3): p. 1074-1088.
24. Persson, K., *Materials Data on Na<sub>2</sub>Ti<sub>12</sub>O<sub>25</sub> (SG: I) by Materials Project*. 2016, LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Lab.(LBNL), Berkeley, CA ....
25. Wang, P., et al., *Solid state synthesis at intermediate temperature and structural characterization of KInSe<sub>2</sub>*. Acta Chimica Sinica, 2000. **58**(8): p. 1005-1008.
26. Huang, F.Q., et al., *Preparation, structures, and band gaps of RbInS<sub>2</sub> and RbInSe<sub>2</sub>*. Journal of Solid State Chemistry, 2005. **178**(6): p. 2128-2132.

27. Ward, M.D., et al., *The [U<sub>2</sub> (μ-S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>] 4-Anion: Synthesis and Characterization of the Uranium Double Salt Cs<sub>5</sub> [U<sub>2</sub> (μ-S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>] I.* *Inorganic Chemistry*, 2015. **54**(6): p. 3055-3060.
28. Lowe-Ma, C.K., D. Kipp, and T.A. Vanderah, *On the crystal structure of KInS<sub>2</sub>-I.* *Journal of Solid State Chemistry*, 1991. **92**(2): p. 520-530.

# *Chapitre II*

---

## *Padre théorique* (DFT)

## Chapitre II : Cadre théorique (DFT)

### II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous donnons les bases théoriques sur lesquelles repose la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en discutant les différentes approximations généralement adoptées dans la résolution de l'équation de Schrödinger et en décrivant les différentes implémentations possibles.

Le développement des modèles de calcul, traitant les problèmes atomiques et moléculaires, a permis la compréhension des différentes propriétés physiques des matériaux. Ces modèles de calcul sont basés sur l'introduction d'un nombre limité d'atomes non-équivalents tout en intégrant le plus grand nombre possible d'interactions d'électrons entre eux et avec les ions. Les méthodes mises en œuvre pour la réalisation de ce type de calcul sont en général réparties en deux catégories : catégorie des méthodes empiriques et catégorie des méthodes dites de premier-principe ou ab-initio.

La catégorie des méthodes de calcul ab-initio, initiée dans le contexte du présent travail, ne nécessite aucun usage de paramètres ajustables à partir des données expérimentales (largeur de bande, moment magnétique...). En revanche, seul le nombre d'atomes et leurs numéros atomiques sont nécessaires pour effectuer le calcul et permettre d'exploiter les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des systèmes étudiés en proposant de résoudre l'équation de Schrödinger [1]

### II. 2. Equation de Schrödinger

Considérons un corps solide constitué de  $N$  noyaux et  $Ne$  électrons. L'équation qui décrit ce système quantique complexe dans son état fondamental est l'équation de Schrödinger (II. 1) indépendante du temps [2, 3]. L'hamiltonien total correspondant à un tel système est exprimé sous sa forme exacte suivante :

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

Où :  $E$  est l'énergie totale du système,  $\psi$  sa fonction d'onde et  $H$  est l'opérateur hamiltonien. Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) [4].

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{Ne} + V_{NN} \quad (\text{II. 2})$$

Avec :

$$T_e = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \quad : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$T_N = \frac{-\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k \quad : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

On à  $T_N$  est l'énergie cinétique de  $M$  noyaux de masse  $M_N$ ,  $T_e$  est l'énergie cinétique de  $N$  électrons de masse  $m_e$ ,  $V_{Ne}$  est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,  $V_{ee}$  est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et  $V_{NN}$  est l'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux.

Vu le nombre élevé de degrés de liberté ( $3N + 3M$ ), et d'interactions mises en jeu dans ce type de problème, la résolution exacte de l'équation de Schrödinger est une tâche impossible à réaliser d'où la nécessité de faire recours à des approximations.

### II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [2] est considérée comme une première approche à des problèmes à plusieurs corps. Elle est basée sur l'idée que les noyaux sont plus lourds que les électrons, donc plus lents. Par conséquent, la résolution de l'équation de Schrödinger revient à calculer les énergies électroniques pour des positions nucléaires fixées. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie d'interaction noyau-noyau devient une constante ( $= 0$ ). A ce stade, le problème à plusieurs corps (électrons et noyaux) est ramené à un problème à électrons seuls, ressentant le potentiel des noyaux.

L'hamiltonien de ce nouveau système peut alors s'écrire sous une forme plus réduite avec comme seuls termes, ceux de l'énergie cinétique des électrons  $T_e$  et de l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons  $V_{ee}$  et de l'énergie potentielle d'interaction externe entre les électrons et les noyaux  $V_{Ne}$ :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{Ne} \quad (\text{II. 3})$$

Malgré les simplifications faites dans l'approximation de Born-Oppenheimer, la résolution de cette équation reste encore extrêmement pénible en raison de la nouvelle fonction d'onde totale qui dépend des coordonnées de tous les électrons, en interaction mutuelle, du système. C'est pourquoi, elle est souvent couplée à d'autres approximations comme celles de Hartree [5]. et

de Hartree-Fock [6, 7] . Ces méthodes, basées sur l'hypothèse des électrons libres, offrent la possibilité d'une bonne description des cas atomiques et moléculaires et sont plus utilisées en chimie quantique, mais elles sont inappropriées à l'étude des solides parce qu'elles sont altérées par la négligence des effets de corrélations électroniques.

### II.2.2. L'approche de Hartree

Partant du constat -presque trivial- qu'un atome avec un cortège électronique pouvant atteindre une centaine d'électrons est un système complexe à étudier, et sachant que l'on ne sait exactement traiter que le cas d'un atome avec un seul électron (l'atome d'hydrogène), il devient presque intuitif de chercher une méthode permettant de résoudre le problème de l'atome réel et complexe sur la base du cas mono- électronique :  $H_1^1$ . Une des premières tentatives fut celle de Hartree qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques. Dans l'approximation de Born Oppenheimer découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux, la fonction d'onde électronique s'écrit :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (\text{II.4})$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree s'écrivent :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + V_{eff}(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.5})$$

Dans ce qui suit les vecteurs  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{R}$  expriment les positions spatiales de l'électron et du noyau respectivement. Dans l'équation (II.5) le premier terme correspond à l'énergie cinétique et  $V_{eff}(\mathbf{r})$  est le potentiel que subit l'électron, dit effectif. Le choix de ce potentiel est tel que l'équation (II.5) a une solution. Celle-ci est basée sur le principe vibrationnel. Entoure, ce potentiel doit tenir compte de l'interaction électron-noyau :

$$V_N(\mathbf{r}) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|} \quad (\text{II.6})$$

Et de l'action des autres électrons. Ce dernier effet est plus délicat à prendre en compte et dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charge négative  $\rho(\mathbf{r}')$ . En outre, l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen  $V_H(\mathbf{r})$  provenant de l'ensemble des électrons voisins exprimé par :

$$V_H(\mathbf{r}) = -e \int d^3 \mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (\text{II.7})$$

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_N(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 8})$$

Où  $V_H(\mathbf{r})$  est le potentiel de Hartree en  $\mathbf{r}$  et  $\rho(\mathbf{r})$  est la densité électronique et la constante diélectrique du vide. Ceci sous-tend bien le cycle auto-cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité électronique (donc le potentiel) sont interdépendantes. Un grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

### II.2.3. L'approche de Hartree-Fock

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit. Ainsi peut-on présenter la différence entre l'énergie du système multi-électronique réel et celle obtenue dans l'approximation de Hartree comme celle qui représente le restant des interactions électroniques. Une des interactions manquantes est l'échange. C'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_a, \dots, \mathbf{r}_b, \dots, \mathbf{r}_N) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_a, \dots, \mathbf{r}_b, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (\text{II.09})$$

Dans laquelle ont été interverties les positions de (a) et de (b).  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_a, \dots, \mathbf{r}_b, \dots, \mathbf{r}_N)$  est la fonction d'onde du système à N corps résultant du produit de fonctions mono-électroniques. Ceci est parce que les électrons sont des Fermions (spin  $\frac{1}{2}$ ) et obéissent à une distribution de Fermi-Dirac.

Une méthode plus moderne et certainement plus puissante, qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), existe pour surmonter ce problème.

### II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité, appropriée au traitement des solides, est la théorie qui a permis le grand développement que l'on connaît du calcul ab-initio. Elle a été développée par Hohenberg-Kohn en 1964[8] puis Kohn-Sham en 1965 [9]. Elle consiste à reformuler le problème quantique à N corps, en un problème mono corps avec comme seule variable la densité électronique  $\rho(r)$ , définie comme suit :

$$\rho(r) \geq 0, \rho(r \rightarrow \infty) = 0, \int_{R^3} \rho(r) dr = N \quad (\text{II. 10})$$

La densité électronique  $\rho(r)$  est une quantité positive, elle représente la probabilité de présence d'un électron dans un volume  $R^3$ . Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect

collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons demeurent le plus souvent.

### II.3.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Hohenberg et Kohn ont proposé deux théorèmes qui sont les suivants [8]. Ils ont prouvé dans un premier temps que l'énergie totale du système à l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(r)$ ,

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II. 11})$$

En conséquence, la densité électronique permet de déterminer de façon unique l'hamiltonien du système et de calculer les différentes propriétés du matériau étudié.

Dans un second temps, Hohenberg-Kohn ont également montré qu'il existe une fonctionnelle  $E(\rho)$  exprimant l'énergie minimale en fonction de la densité électronique  $\rho$  et que cette dernière n'est d'autre que la densité électronique exacte de l'état fondamental  $\rho_{\text{fond}}$ . On a donc :

$$\mathbf{E}[\rho(\mathbf{r})] = F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{\text{en}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II. 12})$$

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

$$F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II. 13})$$

$T[\rho(r)]$  est l'énergie cinétique et  $V[\rho(r)]$  et l'interaction électron-électron.

La connaissance de cette fonctionnelle permet alors de calculer la densité électronique et l'énergie totale du système ainsi que ses propriétés à l'état fondamental. Malheureusement, l'inexistence d'expression analytique de cette fonctionnelle limite considérablement l'exploitation de cette approche, d'où la nécessité de faire appel à d'autres approximations.

### II.3.2 Equations de Kohn-Sham

Kohn et Sham ont pu montrer dans leur approche comment il était possible, formellement, de remplacer un système à plusieurs électrons interagissant par un système fictif d'électrons sans interaction, manifestant une même densité électronique  $\rho(r)$ , en découplant tous les électrons au niveau de l'échange et de la corrélation[9].

Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante :

$$\mathbf{E}[\rho(\mathbf{r})] = T_{\text{ind}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{ind}}[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{\text{en}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II. 14})$$

$$V_{ind} [\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (\text{II. 15})$$

Avec  $T_{ind} [\rho(\mathbf{r})]$  l'énergie cinétique du système d'électrons indépendant,  $V_{ind} [\rho(\mathbf{r})]$  l'énergie potentielle classique représentant le terme de Hartree et  $E_{XC} [\rho(\mathbf{r})]$  la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation, regroupant les effets de corrélations dus à la nature quantique des électrons, soit :

$$E_{XC} [\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] - T_{ind}[\rho(\mathbf{r})] + V[\rho(\mathbf{r})] - V_{ind} [\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II. 16})$$

La définition de cette nouvelle fonctionnelle permettra donc de regrouper tous les termes inconnus dans une seule contribution et de minimiser l'erreur sur l'énergie totale.

Le potentiel effectif de Kohn-Sham, dans lequel baignent les électrons, est issu d'une minimisation de l'équation (II. 14). En tenant compte du nombre constant de particules, on peut alors définir l'équation :

$$V_{eff} [\rho(\mathbf{r})] = V_{en}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{XC} [\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II. 17})$$

Avec le potentiel de Hartree :

$$V_{Hartree}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (\text{II. 18})$$

Et le potentiel d'échange et de corrélation :

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC} [\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II. 19})$$

De ce fait, l'équation représentant le système de  $N$  équations mono-électroniques de Schrödinger et débouchant sur les  $N$  états  $\phi_i(\mathbf{r})$  de Kohn-Sham, peut s'écrire sous la forme :

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 20})$$

Le terme  $\varepsilon_i$  représente les énergies de Kohn-Sham.

En définissant la densité électronique du système, on peut alors aboutir à l'équation suivante :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II. 21})$$

Densité de l'état fondamental est obtenue à partir de la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham équation (II. 20) sur lesquelles sont basés tous les calculs de type DFT. Il faut noter que seules l'énergie totale, l'énergie de Fermi et la densité électronique sont des quantités

physiques. Par ailleurs, les états et les énergies de Kohn-Sham ne sont d'autres que des moyens de calcul utilisés pour trouver certaines grandeurs physiques surtout pour les systèmes où les électrons sont peu corrélés.

Jusqu'ici, la DFT s'avère une méthode exacte mais pour qu'elle devienne utilisable dans la pratique, il est nécessaire d'approximer l'énergie d'échange et de corrélation.

### II.3.2.1. Fonctionnelle d'échange et de corrélation

La mise en place des équations de Kohn-Sham a permis de regrouper tous les effets quantiques du système de  $N$  électrons dans une seule fonctionnelle d'échange et de corrélation  $E_{XC}[\rho(r)]$ . Ainsi, pour résoudre ces équations, diverses approximations de cette énergie sont disponibles. Nous nous contentons de présenter par la suite, celles les plus utilisées qui sont : l'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) et l'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation).

### II.3.2.2. Approximation de la densité locale (LDA)

Le formalisme de la LDA [10, 11] est basé sur le traitement du système poly électronique inhomogène comme étant localement homogène à travers sa division en volumes élémentaires de densités locales uniformes (constantes). Par conséquent, les effets d'échange et de corrélation ont un caractère local et l'énergie d'échange et de corrélation n'est d'autre qu'une intégrale sur tout l'espace, exprimée sous la forme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} = \int \rho(\mathbf{r}) \{ \varepsilon_X^{hom}[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_C^{hom}[\rho(\mathbf{r})] \} d^3\mathbf{r} \quad (\text{II. 22})$$

Où  $\varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(\mathbf{r})]$  est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité  $n(\mathbf{r})$ ,  $\varepsilon_X^{hom}[\rho(\mathbf{r})]$  est la partie échange calculée via la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [12]. La partie corrélation  $\varepsilon_C^{hom}[\rho(\mathbf{r})]$ , est quant à elle estimée à partir du calcul Monte Carlo quantique par David M. Ceperly et Berni J. Alder (CA) [13] et ensuite paramétrée en différentes formes.

Le potentiel d'échange et de corrélation proposé dans l'approche LDA est exprimé par :

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II. 23})$$

En tenant compte du spin électronique, il existe une version de la LDA connue sous le nom de l'approximation de la densité de spin local (LSDA : Local Spin Density Approximation). De ce

fait, la densité de charge et l'énergie d'échange et de corrélation dépendront du spin à travers les deux relations :

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 24})$$

$$E_{XC}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] d^3r \quad (\text{II. 25})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation sera donc exprimé par la relation suivante :

$$V_{XC,\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})]}{\delta \rho_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r})} \quad (\text{II. 26})$$

Où les flèches  $\uparrow, \downarrow$  indiquent la direction du spin.

Par ailleurs, l'ajustement et la paramétrisation de l'énergie et du potentiel d'échange et de corrélation ne cessent de s'améliorer continuellement, donnant naissance à ceux de J.P. Perdew et A. Zunger [14], de J.P. Perdew et Y. Wang [15, 16], de S.H. Vosko, Wilk et Nusair [17] et de Hedin et Lundqvist [18] et son extension LSDA par Von Barth et Hedin [19]. Notons que toutes ces paramétrisations sont à la base de la phase aléatoire (RPA : Random Phase Approximation) et sont utilisées pour déterminer séparément les termes d'échange et de corrélation. L'approximation LDA a fait ses preuves notamment dans le traitement des systèmes homogènes. Cependant, les systèmes réels sont inhomogènes, c'est-à-dire que la densité électronique varie dans l'espace d'où la nécessité de faire appel à d'autres approximations qui prennent en compte cette variation.

### II.3.2.3 L'Approximation du gradient généralisé (GGA)

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais ils y avaient des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA ou l'énergie  $E_{XC}$ , est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \nabla_p(\mathbf{r})] d^3r \quad (\text{II. 27})$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations, parmi elles celles de Perdew et collaborateurs [20].

## II.4. Résolution des équations de Kohn-Sham

### II.4.1 Choix d'une base

La résolution des équations (II. 14) de Kohn-Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde mono-électronique ; pour cela, il est nécessaire de les exprimer comme une combinaison linéaire d'un nombre fini de fonctions d'onde de la base. Les orbitales de Kohn-Sham sont alors décrites par :

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_i C_i \chi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 28})$$

Où  $\chi_i(\vec{r})$  sont les fonctions de base et  $C_i$  sont les coefficients d'expansion. La résolution des équations de Kohn-Sham revient alors à déterminer ces coefficients pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

### II.4.2 Cycle auto-cohérent

Les équations de Kohn-Sham sont résolues d'une manière itérative, en utilisant un cycle auto-cohérent illustré par le schéma de la figure [II.1].

Tout commence par la définition du système étudié, en introduisant les positions atomiques ( $R_{at}$ ) et les numéros atomiques ( $Z_{at}$ ) des atomes appropriés. Ensuite, une densité électronique initiale  $\rho^{in}$ , correspondant à la superposition des densités atomiques  $\rho^{at}$ , du système, est injectée. La densité initiale  $\rho^{in}$ , permettra alors de construire le potentiel effectif,  $V_{eff}(\rho^{in})$ , et de résoudre par la suite, l'équation de Schrödinger pour trouver les états propres  $\varepsilon_i$  et  $\phi_i$  de Kohn-Sham. Ainsi, une nouvelle valeur de la densité électronique  $\rho^{out}$ , construite à partir des fonctions d'ondes  $\phi_i$ , sera utilisée pour calculer l'énergie totale  $E[\rho]$ . Si le critère de convergence de cette énergie est rempli, le calcul s'arrête, sinon la densité  $\rho^{out}$  sera mélangée à  $\rho^{in}$ , selon l'expression  $\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i$  ( $\alpha$  est un paramètre de mixage), pour être réintroduite dans le cycle de convergence et ainsi de suite, jusqu'à l'obtention d'une densité électronique  $\rho^{out}$  auto-cohérente.

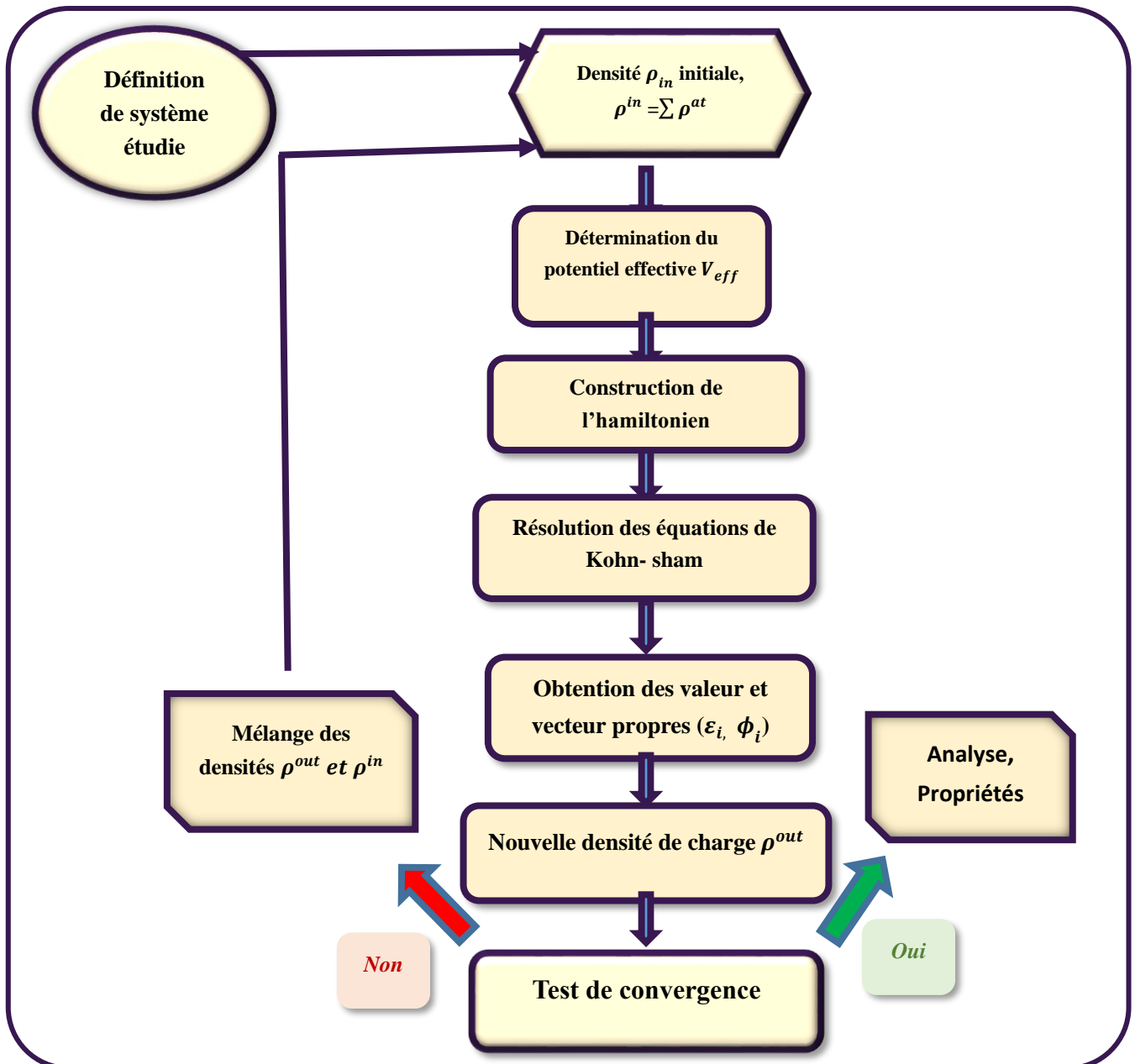


Figure [II.1] : Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.

## II.5. Les implémentations dans un code ondes planes :

### II.5.1. Théorème de Bloch

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

$$\mathbf{V}(\vec{r}+\vec{R}) = \mathbf{V}(\vec{r}) \quad (\text{II. 29})$$

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

$\vec{R}$  : est un vecteur de translation du réseau direct correspondant une trois combinaisons linéaire entière des 3 vecteurs unitaire :

$$\vec{R} = l_1 \vec{\alpha}_1 + l_2 \vec{\alpha}_2 + l_3 \vec{\alpha}_3 \quad (\text{II. 30})$$

La variance par symétrie de translation a été décrite d'une façon plus avantageuse dans le théorème de Bloch en 1928 [14] Car tout fonction mono électronique d'un réseau cristallin  $\Phi_k^n(r)$  Peut-être exprime comme le produit d'une onde plane  $e^{ik\vec{r}}$

$$\Phi_k^n(r) = e^{ik\vec{r}} u_k^n(r) \quad \text{avec} \quad u_k^n(\vec{r}+\vec{R}) = u_k^n(\vec{r}) \quad (\text{II. 31})$$

$K$  : est le vecteur d'onde de la 1ère zone de Brillouin du réseau réciproque.

$n$  : est l'indice de bande.

La base d'onde est complète et orthonormale et de ce fait tout fonction continue normalisable peut être développée sur une base d'onde plane par conséquent a fonction périodique  $u_k^n(\vec{r})$  peut-être décomposée sur er base discrète d'onde planes dont les vecteurs d'onde appartiennent au réseau réciproque :

$$u_k^n(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_K C_{\vec{k}}^{n,\vec{k}} e^{ik\vec{r}} \quad (\text{II. 32})$$

$\vec{K}$  et  $\Omega$  : représenté respectivement un vecteur du réseau réciproque et le volume de cellule de simulation.

### II.5.2. Échantillonnage de la zone de Brillouin :

L'échantillonnage de la zone de Brillouin dans les calculs d'énergie totale des systèmes apériodiques utilisant des conditions aux limites périodiques est considéré. Bien que les énergies convergent vers le résultat exact dans la limite des grandes supercellules pour tout schéma d'échantillonnage à  $k$  points, elles ne convergent pas au même rythme. En particulier, a montré que l'utilisation d'un seul point d'échantillonnage à l'origine de l'espace réciproque est particulièrement inefficace. Un schéma d'échantillonnage approprié et représentatif des points  $k$  est proposé par la méthode Monkhorst et Pack, qui est efficace sur le plan des calculs[21].

### II.5.3. La méthode onde planes

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

$$\phi_{\vec{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{K}} C_{\vec{k}}^{n,\vec{K}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\vec{r}} \quad (\text{II. 33})$$

### II.5.4. L'énergie de coupure

Représente un critère d'arrêt correspondant à minimisation de l'erreur Commise au niveau de l'énergie cinétique. L'ensemble d'ondes planes est limité à une sphère dans l'espace réciproque représente en termes d'énergie de coupure,  $E_{cut}$ , tel que :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{K}|^2 < E_{cut} \quad (\text{II. 34})$$

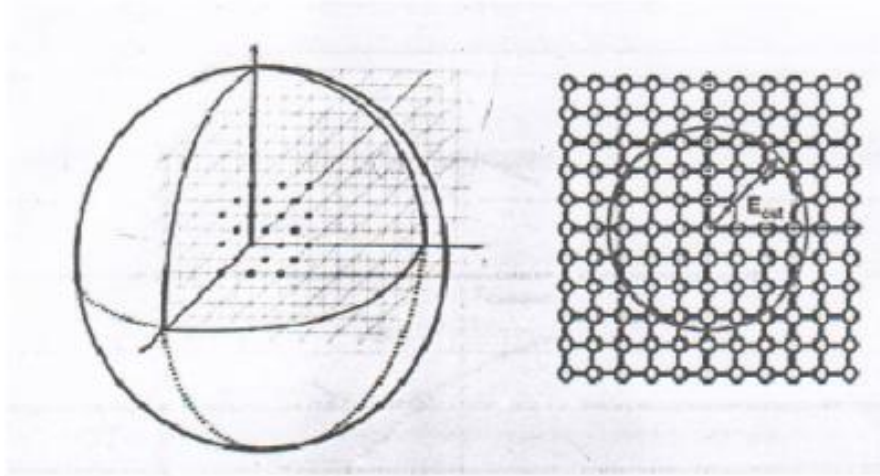


Figure [II.2] : convergence d'Ecuto

Alors le nombre d'ondes planes est obtenu à partir de nombre  $\vec{K}$  et de vecteur est défini

Comme :

$$N_{Pw} = N_k \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad (\text{II. 35})$$

## II.6. Méthode de calcul

Nous venons de voir qu'il était conceptuellement possible, moyennant quelques Approximations, de calculer au moins une observable physique d'un système de  $N_e$  électrons et de  $N_n$  noyaux atomiques. Il existe différentes méthodes basées sur la DFT. Nous choisissons de nous concentrer ici sur la méthode que nous avons principalement utilisée : L'approche ondes planes- pseudo potentiels.

### II.6.1. Pseudo potentiel

L'idée du pseudo potentiel[5] 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 élections de cœur par un potentiel effectif agissant uniquement sur les électrons de valence. Le pseudo potentiel et le pseudo fonction d'onde des électrons de cœur ont la même forme que le vrai potentiel et les vraies fonctions d'ondes, au de la d'un certain rayon de coupure.

## II.7. Code CASTEP

L'ensemble des calculs présentés dans le manuscrit ont été réalisés en utilisant un code de modélisation numérique appelé CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package)[22] . Ce code été développé à l'origine en 1988 par Payne et al. [21]. Il s'agit d'un code de calcul ab initio et il fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation numériques nommé Materials Studio (MS) et commercialisés par Dassault systèmes Biovia ©. CASTEP a été développé dans le groupe de la théorie de la matière condensée à l'Université de Cambridge, Royaume-Unis. C'est un programme qui emploie la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour simuler les propriétés des solides, et les prédire telles que les constantes élastiques, les propriétés structurales, les diagrammes de bande d'énergie, les densités d'états électroniques, les densités de charge et les propriétés optiques ainsi que les propriétés vibrationnelles et thermodynamiques. Ce code sert à simuler l'énergie totale par intégration spéciale des points dans la première zone de Brillouin avec une base d'ondes planes pour l'expansion des fonctions d'ondes et la sommation dans cette zone s'effectuée sur les vecteurs d'ondes produits par la méthode de Monkhorst et Pack [23]. Il peut exécuter une solution vibrationnelle aux équations de Kolm-Sham en employant la méthode de mélange des densités [24], pour réduire au minimum l'énergie et détendre les ions sous l'influence des forces. En utilisant la transformée rapide de Fourier, on fournit une manière efficace une transformation de diverses entités fonction des deux espaces, réel et réciproque. Ceci réduit les ressources informatiques ce que baisse le cout des opérations.

CASTEP fonctionne sous Windows et Linux. Une interface graphique conforme aux normes Microsoft Windows, permet à l'utilisateur d'interagir avec des modèles graphiques 3D, de configurer les calculs et d'analyser les résultats à travers des boîtes de dialogue simple et familier à tout utilisateur de Windows.

### **II.8. Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons vu que la théorie de la DFT mise en place par Kohn, Hohenberg et Sham dans les années 60 permet d'approcher la densité électronique de l'état fondamental d'un gaz d'électrons sans avoir à calculer sa fonction d'onde exacte. Cette théorie très répandue en physique du solide est utile pour évaluer finement les propriétés des matériaux à l'échelle atomique. Il est important de pouvoir calculer quantiquement de tel système à moindre coût grâce à la DFT d'une part et aux méthodes physico-numériques employées d'autre part. Ainsi les pseudo-potentiels permettent de réduire la taille de l'Hamiltonien en évitant de calculer les électrons du cœur de l'atome, c'est à dire en limitant les calculs aux électrons de valence. De plus les bases particulières employées permettent de faciliter les calculs. [25].

## REFERENCES

1. Schrödinger, E., *SCHRÖDINGER 1926C*. Annalen der Physik, 1926. **79**: p. 734.
2. Born, M. and R. Oppenheimer, *Zur quantentheorie der molekeln*. Annalen der physik, 1927. **389**(20): p. 457-484.
3. Schrödinger, E., *An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules*. Physical review, 1926. **28**(6): p. 1049.
4. Hartree, D., *proc. cambridge Philos. Soc*, 1928. **24**: p. 89.
5. Fock, V., „*Selfconsistent field* “*mit Austausch für Natrium*. Zeitschrift für Physik, 1930. **62**(11-12): p. 795-805.
6. Fock, V., *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*. Zeitschrift für Physik, 1930. **61**(1-2): p. 126-148.
7. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Density functional theory (DFT)*. Phys. Rev, 1964. **136**: p. B864.
8. Kohn, W. and L. Sham, *Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas*. Physical Review, 1965. **137**(6A): p. A1697.
9. Starkloff, T. and J. Joannopoulos, *Local pseudopotential theory for transition metals*. Physical Review B, 1977. **16**(12): p. 5212.
10. Dirac, P.A. *Note on exchange phenomena in the Thomas atom*. in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1930. Cambridge University Press.
11. Hafner, J. and G. Kresse, *The Vienna AB-initio simulation program VASP: an efficient and versatile tool for studying the structural, dynamic, and electronic properties of materials*, in *Properties of Complex Inorganic Solids*. 1997, Springer. p. 69-82.
12. Ceperley, D.M. and B.J. Alder, *Ground state of the electron gas by a stochastic method*. Physical Review Letters, 1980. **45**(7): p. 566.
13. Perdew, J., E. McMullen, and A. Zunger, *Density-functional theory of the correlation energy in atoms and ions: a simple analytic model and a challenge*. Physical Review A, 1981. **23**(6): p. 2785.
14. Perdew, J.P. and Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Physical review B, 1992. **45**(23): p. 13244.
15. Perdew, J.P. and Y. Wang, *Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas*. Physical Review B, 1992. **46**(20): p. 12947.

16. Vosko, S.H., L. Wilk, and M. Nusair, *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*. Canadian Journal of physics, 1980. **58**(8): p. 1200-1211.
17. Hedin, L., *Solid State Phys. 23, 1 (1969)*; L. Hedin & BI Lundqvist. J. Phys. C, 1971. **4**: p. 2064.
18. von Barth, U. and L. Hedin, *A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1972. **5**(13): p. 1629.
19. Langreth, D.C. and M. Mehl, *Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties*. Physical Review B, 1983. **28**(4): p. 1809.
20. Payne, M.C., et al., *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*. Reviews of modern physics, 1992. **64**(4): p. 1045.
21. Makov, G., R. Shah, and M. Payne, *Periodic boundary conditions in ab initio calculations. II. Brillouin-zone sampling for aperiodic systems*. Physical Review B, 1996. **53**(23): p. 15513.
22. Segall, M., et al., *First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code*. Journal of physics: condensed matter, 2002. **14**(11): p. 2717.
23. Pack, J.D. and H.J. Monkhorst, " *Special points for Brillouin-zone integrations*"—a reply. Physical Review B, 1977. **16**(4): p. 1748.
24. Kresse, G. and J. Furthmüller, *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. Physical review B, 1996. **54**(16): p. 11169.
25. Prodhomme, P.-Y., *Etude ab initio des alignements de bandes dans les empilements Métal-Oxyde-Semiconducteur*. 2008.

# *Chapitre III*



## *Résultats et discussion*

### III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés structurales, propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale), les propriétés optiques telles que (La fonction diélectrique, l'absorption et l'indice de réfraction ...) des composés ternaires chalcogénures  $A\text{InSe}_2$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) dans sa phase monoclinique par simulation numérique. On utilise le code (**CASTEP**)[1] basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Fonctionnel Theory)[2, 3]. Pour le calcul du potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation de Gradient Généralisé (**GGA**). Les résultats obtenus ont été comparés avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux.

### III.2. Détails du calcul

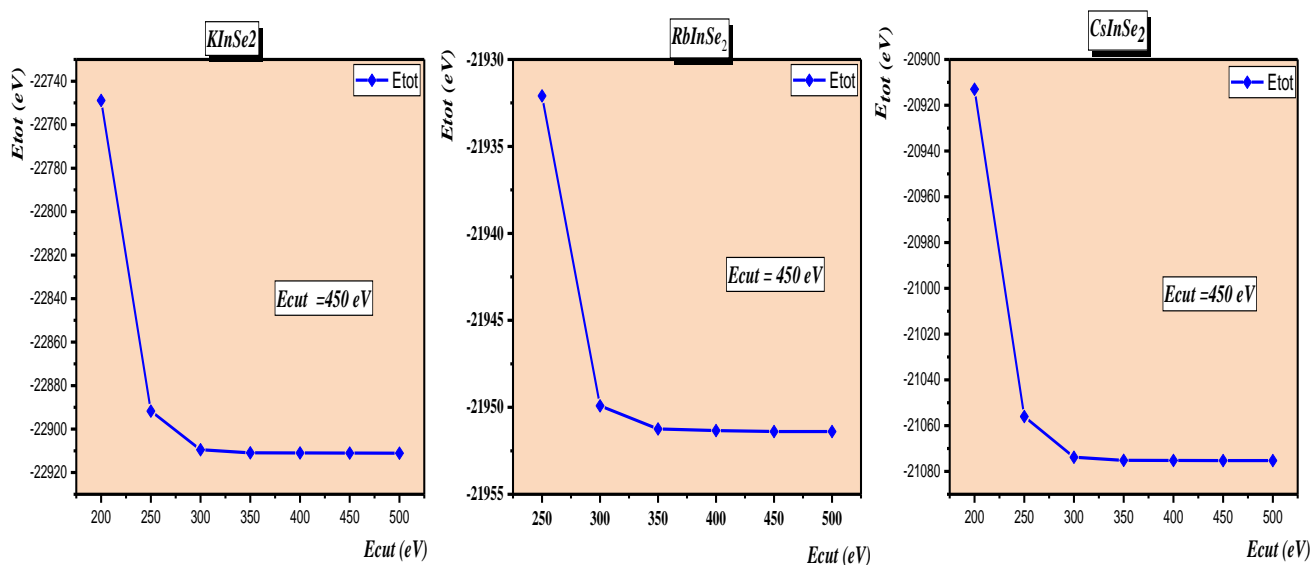
L'étude de simulation dans ce mémoire est effectuée par le code CASTEP [1]. Ce dernier est une implémentations dans le cadre du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et basé sur l'approche des pseudo-potentiels (PP) avec les ondes planes (PW). Pour déterminer le potentiel d'échange-corrélation, on a choisi d'utiliser pour nos calculs l'approximation du gradient généralisé tel qu'elle a été paramétrée par Perdew-Burk-Ernzerhof (GGA-PBE) [4]. On a choisi la GGA-PBE pour calculer les propriétés structurales et extraire les propriétés électroniques et optiques. Pour le traitement de l'interaction électron-ion, nous avons choisi un pseudo-potential ultra doux de Vanderbilt [5]. Les états de valence considérés au cours de nos calculs pour les atomes constituant les matériaux étudiés sont *Se* ;  $4s^2 4p^4$ . *Rb* ;  $4s^2 4p^6 5s^1$ . *In* ;  $4d^{10} 5s^2 5p^1$ . *K* ;  $3s^2 3p^6 4s^1$ . *Cs* ;  $5s^2 5p^6 6s^1$ .

### III.3. Tests de convergence

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 de paramètres de la méthode (PP-PW) avec un pseudo potentiel ultra doux (soft). Dans cette méthode il existe deux paramètres essentiels qui doivent être raffinés afin de décrire parfaitement les systèmes étudiés. Le premier paramètre est l'énergie de coupure  $E_{\text{cut}}$ . Le deuxième paramètre est le nombre de points  $k$  spéciaux 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...).

### III.3.1 Choix de la taille de base des fonctions d'ondes (énergie cut-off)

Les équations de Khon-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 tronquées 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  $AInSe_2$  ( $A= K, Rb, Cs$ ) la convergence par rapport à la taille de base et la variation relative de l'énergie  $\left(\frac{E_f - E_i}{E_f}\right) \leq 10^{-6}$  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 200eV à 500eV, pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale. On a montré que l'énergie totale converge dans les limites de 450 eV, pour les composés (Figure III.1) Nos résultats de  $E_{Tot} = f(E_{cut})$  sont tabulés au tableau (III.1).



**Figure III.1:** Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure pour les composés  $AInSe_2$  ( $A= K, Rb, Cs$ )

**Tableau [III.1] :** Convergence de l'énergie totale en fonction de  $E_{cut}$  avec la variation relative d'énergie,  $E_F$  est l'énergie finale correspondant à l'énergie de coupure la plus élevée.

<b><i>KInSe<sub>2</sub></i></b>		
<b><i>E<sub>cut</sub></i> (e V)</b>	<b><i>Energie total</i> (e V)</b>	<b><math>\frac{\Delta E}{E_f}</math></b>
200	-22748,82671	8.510465285E-4
250	-22891,75583	8.450181947E-4
300	-22909,54145	6.873039229E-5
350	-22910,91234	8.89524538E -6
400	-22910,96798	6.466729909E-6
<b>450</b>	<b>-22911,0528</b>	<b>2.764596871E-6</b>
500	-22911,11614	0

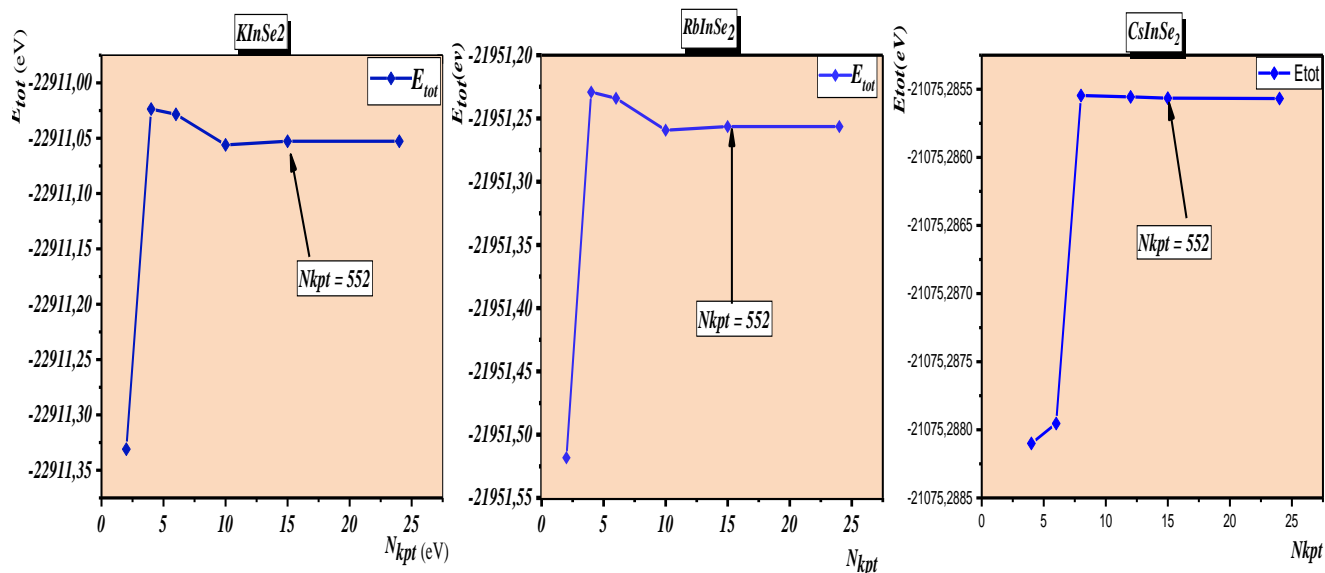
<b><i>RbInSe<sub>2</sub></i></b>		
<b><i>E<sub>cut</sub></i> (e V)</b>	<b><i>Energie total</i> (e V)</b>	<b><math>\frac{\Delta E}{E_f}</math></b>
250	-21932,09183	8.791310082 E-6
300	-21949,91214	6.469274186 E-6
350	-21951,24668	6.468839037 E-6
400	-21951,33843	2.289149024 E-6
<b>450</b>	<b>-21951,38868</b>	<b>2.269195846E-6</b>
500	-21951,388681	0

<b><i>CsInSe<sub>2</sub></i></b>		
<b><i>E<sub>cut</sub></i> (e V)</b>	<b><i>Energie total</i> (e V)</b>	<b><math>\frac{\Delta E}{E_f}</math></b>
200	-20913,02485772	7.69921163535 E-3
250	-21056,03904292	9,13340644100E-4
300	-21073,80399333	7,04126402836E-5
350	-21075,17532765	5,34428522242E-6
400	-21075,18911564	4,69005976039E-6
<b>450</b>	<b>-21075,28795351</b>	<b>3,07943664117E-6</b>
500	-21075,28796	0

### III.3.2 Échantillonnage de la zone de Brillouin (ZB)

Le nombre d'orbitales mono électroniques  $\psi_{nk}$  est infini dans un solide périodique. L'indice  $k$  prend toutes les valeurs dans la zone de Brillouin (ZB). Dans CASTEP la méthode utilisée est celle de Monkhorst et Pack [6]. En pratique le calcul est nécessairement réalisé avec un nombre fini de point  $k$  que l'on choisit le plus faible possible tout en réalisant un échantillonnage représentatif de la zone de Brillouin (ZB). Après la détermination de l'énergie  $E_{cut}$ , on fixe cette dernière et on varie le  $N(kpt)$  de 2 points à 24 points, pour chacune de ces

valeurs on calcule l'énergie totale, nous montrent que l'énergie totale converge dans les limites de 15 points pour les trois composés  $\text{KInSe}_2$ ,  $\text{RbInSe}_2$  et  $\text{CsInSe}_2$ , respectivement (Figure III.2). L'ensemble des paramètres utilisés pour nos calculs effectués sur les composés  $\text{AInSe}_2$  est rassemblé dans le tableau (III.1).



**Figure III.2:** Convergence de l'énergie totale en fonction de  $N_{kpt}$  pour les composés  $\text{AInSe}_2$  ( $A = \text{K, Rb, Cs}$ )

### III.4. Propriétés structurales

Dans le but de déterminer les propriétés structurales à l'équilibre, il faut tout d'abord optimiser la structure pour obtenir une structure relaxée et plus stable qui correspond à une énergie totale minimale. Tels que le paramètre de maille et positions atomiques à l'état fondamentale en utilisant la technique de minimisation de *Broyden-Fletcher–Goldfarb-Shanno* (BFGS) [7]. Des valeurs d'une force ionique *d'Hellmann-Feynman* [8, 9] Maximale et d'un déplacement ionique maximal ont été fixés, Partant des paramètres expérimentaux proposé par Wang Ping et al [10], Fu Qiang Huang et al[11] et Matthew D et al[12] . La structure des chalcogénures étudiés est optimisée en variant les paramètres de maille ( $a, b, c$ ), et les coordonnées des ions ( $x, y, z$ ), La structure est considérée optimale lorsque les critères suivants sont remplis :

- Tolérance par rapport à l'énergie :  $10^{-6}$  eV/atome.
- Tolérance par rapport aux forces maximales :  $0,01$  eV/Å.
- Tolérance par rapport au stress maximal :  $0,02$  GPa.

- Tolérance par rapport au déplacement maximal :  $5 \cdot 10^{-4}$  (Å)

On détermine les paramètres structuraux, les volumes de cellules et la densité des matériaux  $AInSe_2$  dans la phase monoclinique.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau (III.3), qui contient des données expérimentales et les résultats de calcul pour comparaison.

Tableau [III.2] : Les propriétés structurales des  $AInSe_2$  ( $A = Cs, K, Rb$ ) ; Paramètre du réseau, densité et les volumes de cellules

<b>KInSe<sub>2</sub></b>						
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\beta$	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	V (Å <sup>3</sup> )
<b>Nos cal</b>	11,615083	11,609985	15,781695	100,5019	3,95938	2092,53
<b>Exp [10]</b>	11.414	11.410	15.586	100.60	4.153	1995.2
<b>d%</b>	1,73122	1,7225	1,2400	-0,097	/	4,6513
<b>RbInSe<sub>2</sub></b>						
<b>Nos cal</b>	11,725985	11,727356	16,459091	100,31983	4,27398	2226,75
<b>Exp [11]</b>	11.477	11.471	16.186	100.16	4.537	2097.5
<b>d %</b>	2,1233	2,185	1,6592	0,1593	/	5,8044
<b>CsInSe<sub>2</sub></b>						
<b>Nos cal</b>	11,8224	11,8224	17,2706	100,2998	4,53787	2375,00
<b>Exp [12]</b>	11.4467	11.4530	17.0338	99.691	/	2201.25
<b>d %</b>	3,1778	3,1245	1,3711	0,606	/	7,315

Les paramètres structuraux obtenus sont en bon accord avec les autres données expérimentales Wang Ping et al[10] , Fu Qiang Huang et al [11] et Matthew D et al[12] pour les composés KInSe<sub>2</sub>, RbInSe<sub>2</sub> et CsInSe<sub>2</sub>, respectivement. On remarque que l'approximation utilisée **GGA-PBE**, surestiment les paramètres calculés par rapport aux expérimentaux. Ainsi que la structure de ces composés est assez similaire à celle de la structure KInS<sub>2</sub> [13].

### III.5. Propriétés électroniques

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 formées entre les différents éléments qui constituent ce matériau. De ce fait, il est indispensable d'étudier les structures de

bandes ainsi que les densités d'états électroniques pour une meilleure interprétation des propriétés physiques qui en découlent.

Dans cette partie on présente les diagrammes des structures des bandes d'énergie et les densités d'états totales et partielles calculés pour nos composés.

### III.5.1 Structure de bandes d'énergie

La théorie des bandes détermine les énergies possibles des électrons dans un solide et permet de comprendre les différentes propriétés physiques. La description la plus significative des surfaces d'énergie offertes aux électrons s'effectue dans l'espace réciproque ou espace des vecteurs d'onde  $\mathbf{k}$ . On simplifie généralement cette description en considérant les variations de l'énergie  $E$  en fonction de  $k$  selon les trois directions de l'espace entre les points de plus hautes symétries de cet espace. Dans ces directions, et en se limitant à la première zone de Brillouin.

La figure (III.3) montre la structure de bandes d'énergie du composé  $A\text{InSe}_2$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ). On constate que les bandes de valence présentent moins de dispersion que les bandes de conduction. Ceci est dû au fait que les électrons dans la bande de conduction sont plus libres et, donc, moins localisés.

On remarque que les composés étudiés  $\text{KInSe}_2$ ,  $\text{RbInSe}_2$  et  $\text{CsInSe}_2$  sont des semi-conducteurs à bande interdite direct de valeur **1.575 eV** pour ***KInSe<sub>2</sub>***, **1.627 eV** pour ***RbInSe<sub>2</sub>***, et **1.704** pour ***CsInSe<sub>2</sub>***, puisque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction coïncide, au point  $\Gamma$ . Cette structure de bande calculée avec l'approche GGA-PBE. Les résultats de gap calculé et comparés avec les résultats expérimentaux et théoriques, sont illustrés dans le tableau (III.3)

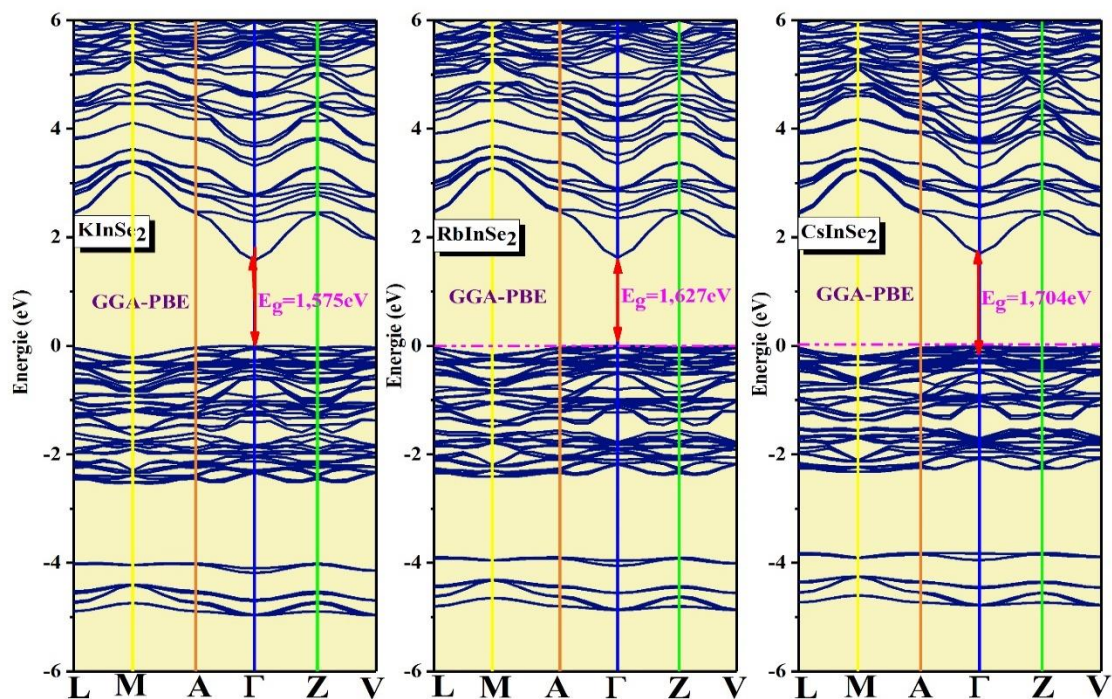


Figure III.3 : Structure des bandes d'énergie du CsInSe<sub>2</sub>, KInSe<sub>2</sub> et RbInSe<sub>2</sub> calculée par GGA-PBE.

Tableau [III.3] : représente les gaps calculés comparé avec valeurs expérimentales.

<i>E<sub>g</sub></i>			
<i>Composé</i>	<i>KInSe<sub>2</sub></i>	<i>RbInSe<sub>2</sub></i>	<i>CsInSe<sub>2</sub></i>
<i>Nos cal</i>	<b>1.575</b>	<b>1.627</b>	<b>1.704</b>
<i>Exp</i>	2.53 <sup>[a]</sup> , 2.68 <sup>[b]</sup>	2 <sup>[c]</sup>	/

a :Exp[14] , b :Exp[15], c :Cal[11]

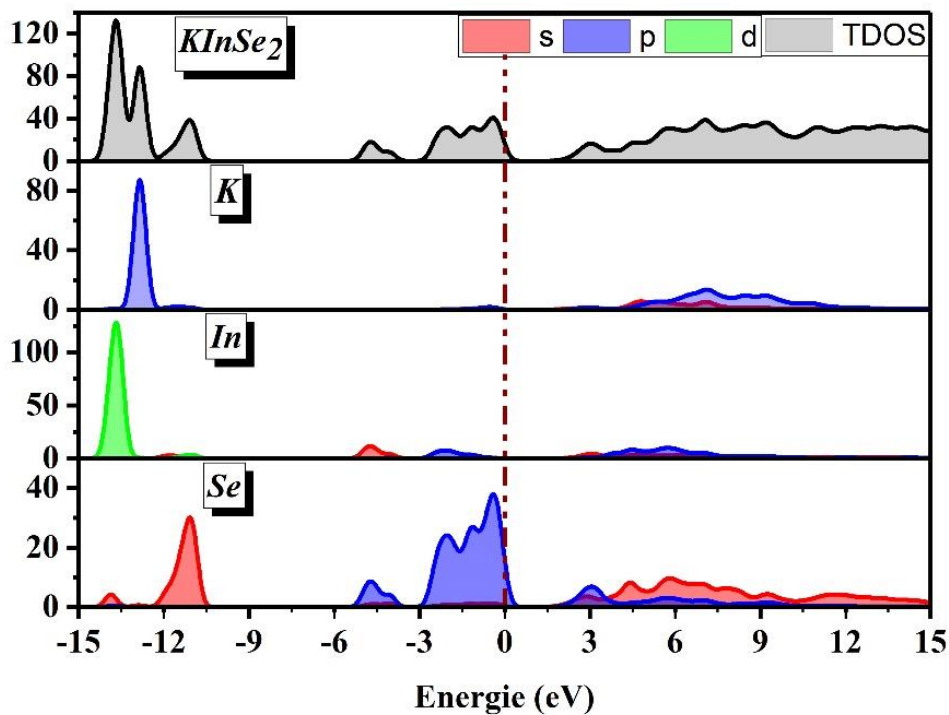
D'après le Tableau III.3, on peut voir que l'écart relatif des Gaps calculées et celles mesurées se situe à 37.74 % pour le KInSe<sub>2</sub> et 36.81 % pour le RbInSe<sub>2</sub>. Si l'on tient compte de l'incertitude sur les résultats rapportés par Christopher P. Muzzillo et al[16] pour le composé KInSe<sub>2</sub> et Kish, Z et al [15] pour le composé RbInSe<sub>2</sub>, on peut dire que la fonctionnelle GGA-

PBE sous-estime le gap de ces matériaux. Aucune valeur expérimentale n'a été trouvée dans la littérature.

### III.5.2. Densité d'état électronique

La densité d'états électronique DOS (Density of States), définie comme étant le nombre d'états par unité d'énergie, décrit la distribution des états électroniques du système en fonction de l'énergie. Elle est directement liée à la structure de bandes et nous permet de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes.

On a utilisé l'approche (GGA-PBE) pour calculer les densités d'états partiel (PDOS) et totale (TDOS). Nos résultats sont illustrés sur la figure (III.4) dans l'intervalle d'énergie [-15 ;15]. La ligne pointillée verticale indique le niveau de Fermi  $E_F$  qui en considérant comme origine des énergies.



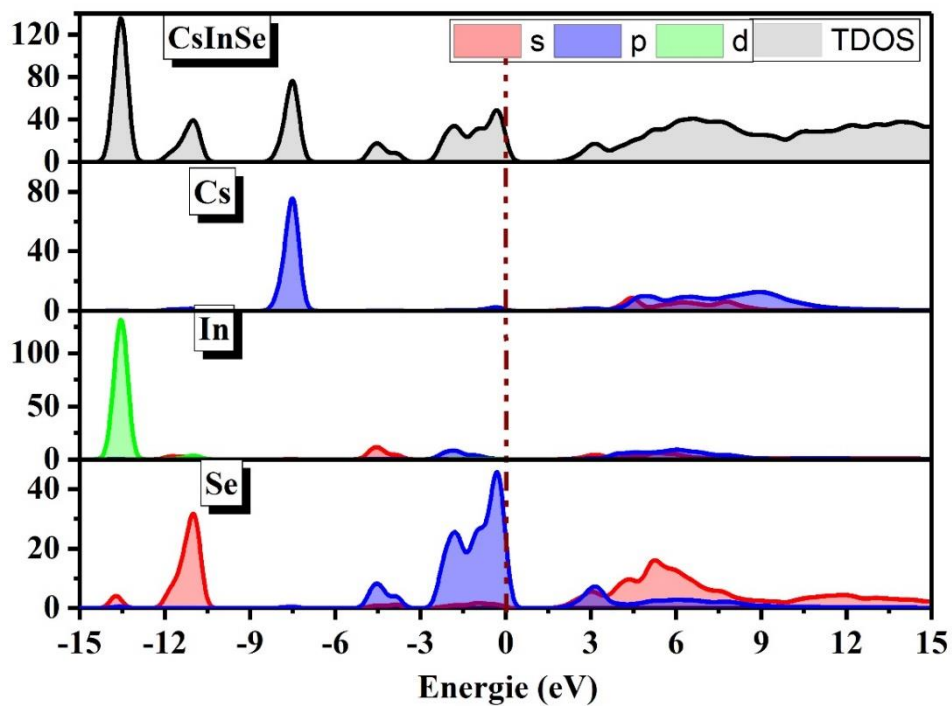
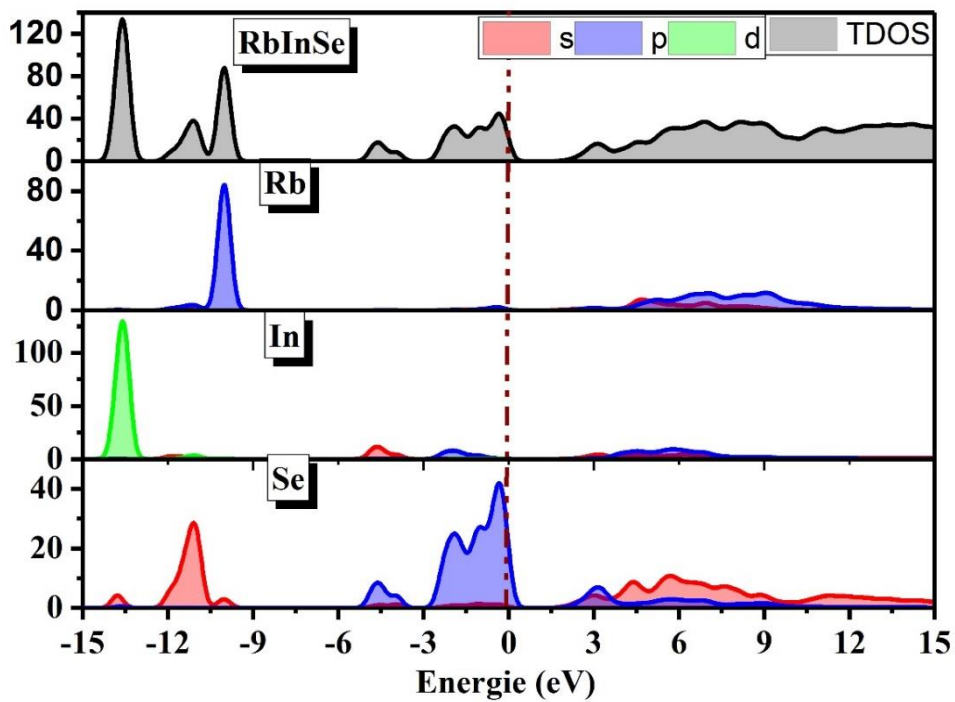


Figure [III.4] : La densité d'états électronique totale et partielle du composés KInSe<sub>2</sub>, RbInSe<sub>2</sub> et CsInSe<sub>2</sub>,

Comme on le voit, les diagrammes DOS des composés étudiés sont similaires, ce qui implique une similitude dans la liaison chimique. La seule différence est liée à la position énergétique des états p de l'atome alcalin. La structure PDOS correspondant aux états p des atomes alcalins est centrée à -12,90 eV dans KInS<sub>2</sub>, à -10.03 eV dans RbInS<sub>2</sub> et à -7.65 eV dans CsInS<sub>2</sub>. L'ensemble des bandes de valence à basse énergie, allant approximativement de -14.57 eV à -12.50 eV, est principalement composé de In-d avec une faible contribution des états Se-s. Les bandes de valence situées entre -12.57 eV et -10 eV sont essentiellement dérivées des états Se-s avec une faible contribution des états In-s, In-d et Rb-p. L'ensemble des bandes d'énergie de la bande de valence situées dans la gamme d'énergie de -5.37 eV à -3.34 eV est essentiellement dérivé du mélange des orbitales In-s et Se-p. Le groupe des bandes de valence proche du niveau de Fermi est largement dominé par un mélange des orbitales In-p et Se-p avec une faible contribution des orbitales A-p. La bande de conduction contient un mélange d'états s et p des atomes constituant les composés étudiés. Il est intéressant de noter que la bande d'énergie interdite est située entre les états Se-p occupés et les états inoccupés In-s. À partir de ce résultat, on peut s'attendre à ce que les polyèdres InS<sub>4</sub> jouent un rôle important dans les propriétés électroniques des structures étudiées.

### III.6. Propriétés optiques des composés AInSe<sub>2</sub>

Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont extrêmement liées à leur structure électronique, il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide. Ces dernières sont automatiquement générées par le code de calcul ab-initio basé sur la méthode DFT est utilisés pour calculer les propriétés optiques des cristaux.

Le code CASTEP permet de calculer les propriétés optiques des solides qui sont dues aux transitions électroniques et utilisant l'approximation GGA-PBE.

#### III.6. 1. La fonction diélectriques

Les phénomènes optiques décrits dans le présent travail peuvent être quantifiés par certaines fonctions optiques qui déterminent les propriétés du milieu au niveau macroscopique.

La fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$  dans un semi-conducteur défini par  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ . La fonction diélectrique met en contribution une partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et une autre imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$ . Il est décrit l'absorption du rayonnement électromagnétique, et peut être exprimée par l'élément

matriciel des transitions entre les bandes de valence occupées et les bandes de conduction inoccupées par l'équation suivante :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2\pi e^2}{m_e^2 \omega^2 \varepsilon_0} \sum_{cv} \int_{BZ} |\langle \psi_k^c | \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} | \psi_k^v \rangle| \delta(E_k^c - E_k^v - \hbar\omega) dK^3 \quad (\text{III.1})$$

Où l'intégrale est sur la zone de Brillouin BZ,  $\psi_k^v$  et  $\psi_k^c$  sont les états initial et final en k avec leurs valeurs propres, u est le vecteur de polarisation du rayonnement incident.

La partie réelle de la fonction diélectrique décrit la dispersion du rayonnement incident dans le milieu. Puisque  $\varepsilon(\omega)$  décrit une réponse causale,  $\varepsilon_1(\omega)$  peut-être dérivée de  $\varepsilon_2(\omega)$  par une transformée de Kramers Kroing:

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

La Figure (III.5) donne l'évolution des parties réelle et imaginaire pour les composés KInSe<sub>2</sub>, RbInSe<sub>2</sub> et CsInSe<sub>2</sub>, dans la gamme d'énergie [0 ;15 eV] pour les trois directions de propagations des ondes électromagnétiques [100], [010] et [001]. On peut remarquer les spectres optiques pour les rayonnements incidents suivant les directions [100] et [010] coïncident, alors on peut dire les propriétés optiques sont isotropes le long de ces directions pour les trois composés étudiés. Les spectres optiques pour les rayonnements incidents dans la direction [001] sont nettement différents de celle polarisée suivant la direction (100), indiquant la présence d'une anisotropie optique. La fonction diélectrique statique  $\varepsilon_1(0)$  est un paramètre important, donnée par la limite basse énergie.

Les valeurs des pics les plus élevés de la fonction diélectrique de la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_1(0)$  des trois composés étudiés KInSe<sub>2</sub>, RbInSe<sub>2</sub> et CsInSe<sub>2</sub>, selon la direction [100] et [001] sont enregistrés dans le tableau (III.4)

**Tableau [III.4].** Valeurs des pics plus élevés et la fonction statique de la fonction diélectrique  $\epsilon_1(\omega)$  de composé  $AInSe_2$ .

$\epsilon_1(\omega)$			
<i>Composé</i>	<i>KInSe<sub>2</sub></i>	<i>RbInSe<sub>2</sub></i>	<i>CsInSe<sub>2</sub></i>
[100]	7.67	7.25	7.12
[001]	7.93	7.41	7.28
$\epsilon_1(0)$			
<i>Composé</i>	<i>KInSe<sub>2</sub></i>	<i>RbInSe<sub>2</sub></i>	<i>CsInSe<sub>2</sub></i>
[100]	5.69	5.44	5.38
[001]	5.46	5.181	5.15

On note que les faibles valeurs du gap correspondent aux grandes valeurs de  $\epsilon_1(0)$ . Ceci peut être expliqué par le model de Penn [17] donnée par l'expression :

$$\epsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar \omega_p}{E_g}\right)^2 \quad (\text{III.3})$$

La partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique est liée à l'absorption dans la matière. On remarque une forte augmentation à environ de 1.575eV ,1.627 eV et 1.704 eV KInSe<sub>2</sub>, RbInSe<sub>2</sub> et CsInSe<sub>2</sub> respectivement, qui correspondent les gaps optiques de ces matériaux.

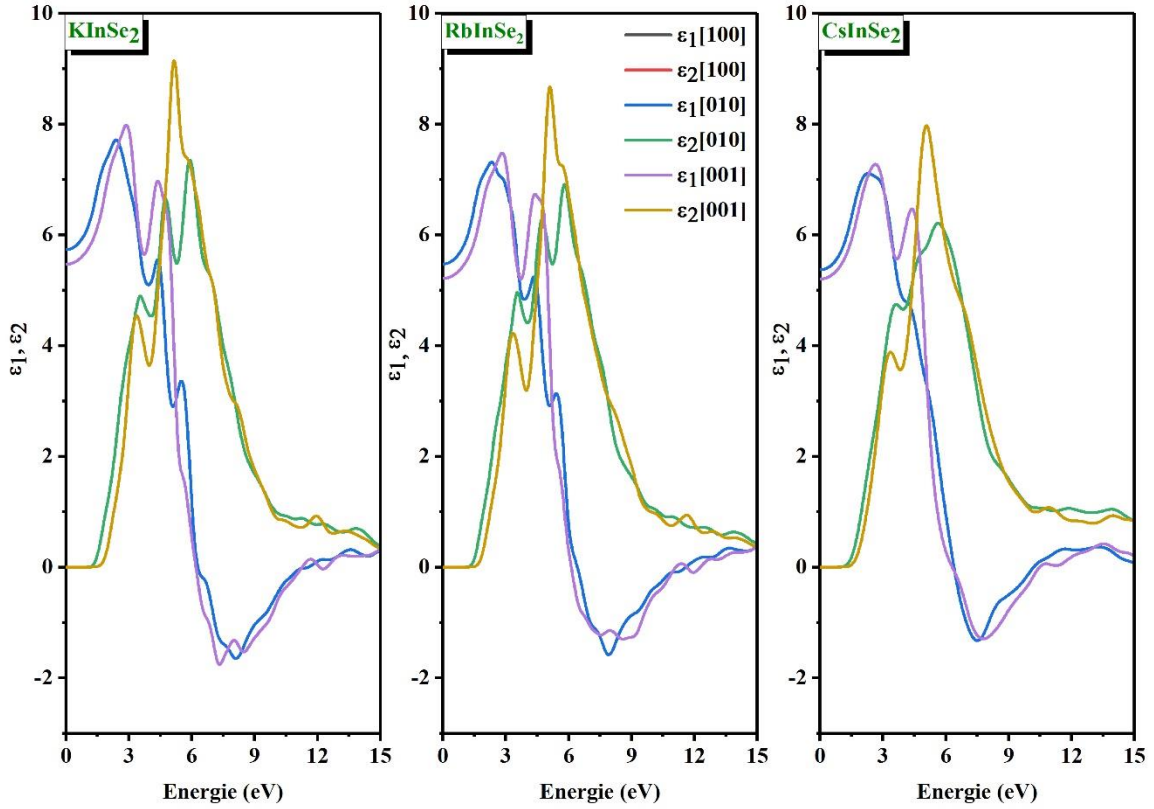


Figure [III.5] : L'évolution des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du  $AInSe_2$  ( $A=Cs, Rb, K$ ) pour les trois polarisations.

### III.6. 2. Coefficient d'absorption

L'absorption en optique, ou en électromagnétisme, désigne un processus physique par lequel l'énergie électromagnétique est transformée en une autre forme d'énergie [18]. Le coefficient d'absorption  $\alpha$  contribue à mesurer la quantité d'absorption par un milieu optique. Le coefficient d'absorption inter bandes  $a(\omega)$  caractérise la partie d'énergie absorbée par le solide. Il peut être défini en fonction du coefficient d'extinction  $k(\omega)$  par la relation suivante :

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

Le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  caractérise l'intensité de l'interaction dans un phénomène de diffusion est exprimé par l'expression :

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1^2(\omega) \right]^{1/2} \quad (III.5)$$

Les spectres de coefficient d'absorption calculés des composés  $KInSe_2$ ,  $CsInSe_2$ ,  $RbInSe_2$  sont représentés dans la figure (III.6), affichent une bonne absorption optique, l'absorption

commence pour nos composés à environ [1.53 eV ; 1.71 eV]. Ces points correspondent au gap 1.575eV ,1.627 eV et 1.704 eV, qui représentent les transitions optiques entre les bandes de valence et les bandes de conduction pour les trois matériaux **KInSe<sub>2</sub>**, **RbInSe<sub>2</sub>** et **CsInSe<sub>2</sub>**, respectivement. Ces points représentent le fractionnement ( $\Gamma_v$ -  $\Gamma_c$ ) qui donne le seuil des transitions directes optiques entre le plus haut de la bande de valence vers l'état le plus faible de la bande de conduction. Ceci est connu sous le nom de seuil d'absorption fondamentale.

La figure [III.6] montre qu'il y a une forte absorption entre [5.89 eV à 9.61 eV] pour les composés ternaire chalcogénures **KInSe<sub>2</sub>**, entre [5.96 eV à 9.45 eV] concernant le **RbInSe<sub>2</sub>** et entre [6.26 eV à 8.84 eV] pour **CsInSe<sub>2</sub>**. Ces intervalles sont liés à des longueurs d'onde de (210.52nm → 129.03nm) **KInSe<sub>2</sub>**, (208.05nm → 131.216nm) **RbInSe<sub>2</sub>** et (198.083nm → 140.271nm) **CsInSe<sub>2</sub>**. Le coefficient d'absorption diminue en remplaçant le cation K par Rb puis par Cs.

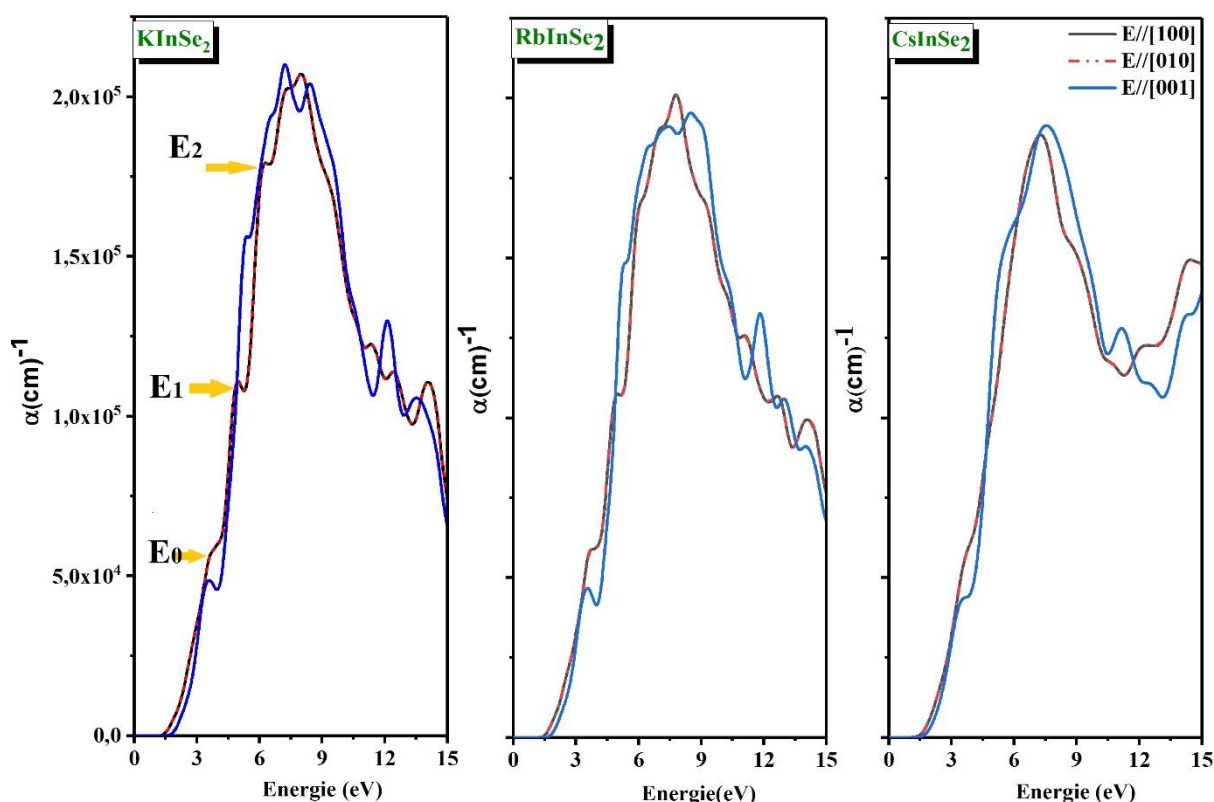


Figure (III.6) : Spectre d'absorption des composés ternaires  $A\text{InSe}_2$  ( $A = \text{K, Rb, Cs}$ .)

Sur la base de la structure électronique, le spectre de coefficient d'absorption est relié aux transitions électroniques dans la structure de bande. La courbe  $\alpha$  présente 3 pics distincts dans l'intervalle [3.63 eV à 6.34eV] pour **KInSe<sub>2</sub>** comme exemple, nommés  $E_0$ ,  $E_1$  et  $E_2$ , suivant les directions de propagations. Le premier pic  $E_0$  provient généralement de la

transition entre le niveau supérieur de la bande de valence des états p-Se à la bande de conduction des états s-In le long de la direction ( $\Gamma-\Gamma$ ) ; cela est dû au gap fondamental d'énergie(gap-direct). Les autres pics E<sub>1</sub> et E<sub>2</sub> sont équivalentes à celles des transitions de p-Se et s,p-In de la bande de valence vers s,p des cations et p-Se de la bande de conduction. On note que ces composés sont caractérisés par un grand coefficient d'absorption dans le domaine proche d'ultra-violet.

### III.6. 3. Indice de réfraction

L'interaction de la lumière avec le milieu est exprimée par l'indice de réfraction complexe. Cette quantité peut être obtenue facilement car on connaît les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. Cet indice est donné par l'expression suivante :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{III.6})$$

Les quantités  $\epsilon_1(\omega)$  et  $\epsilon_2(\omega)$  peuvent être liées à l'indice de réfraction  $n(\omega)$  mesuré à une fréquence au-dessus des fréquences vibratoires du réseau. L'indice de réfraction ordinaire ( $E \perp c$ ) et extraordinaire ( $E \parallel c$ ) sont déterminés à partir de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique comme suit :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} + \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{III.7})$$

La figure (III.7) présente les variations de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  en fonction de l'énergie des photons incidents dans les trois directions principales de propagations. Les courbes de dispersion obtenues de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  en utilisant GGA-PBE.

L'indice de réfraction  $n(\omega)$  augmente avec l'accroissement de l'énergie des photons pour atteindre sa valeur maximale qui est égale à 2.826 (2.438 eV), 2.760 (2.5 eV) et 2.813 (2.562 eV) dans la direction [100]. Et dans la direction [001] sont également 2.880 (2.944 eV), 2.835 (4.712 eV) et 2.880 (3.006eV) pour les composés KInSe<sub>2</sub>, RbInSe<sub>2</sub> et CsInSe<sub>2</sub>, respectivement. Les valeurs de l'indice de réfraction statique  $n(0)$  de  $n(\omega)$  est donnée par la limite inférieure de  $n(\omega)$ . Les valeurs sont calculées et données dans le tableau (III.5).

Tableau [III.5] : représente les valeurs de l'indice de réfraction statique  $n(0)$  de  $n(\omega)$

$n_1(\omega)$			
Composé	<i>KInSe<sub>2</sub></i>	<i>RbInSe<sub>2</sub></i>	<i>CsInSe<sub>2</sub></i>
[100]	2.80	2.72	2.69
[001]	2.87	2.79	2.73
$n_1(0)$			
Composé	<i>KInSe<sub>2</sub></i>	<i>RbInSe<sub>2</sub></i>	<i>CsInSe<sub>2</sub></i>
[100]	2.40	2.33	2.31
[001]	2.33	2.28	2.27

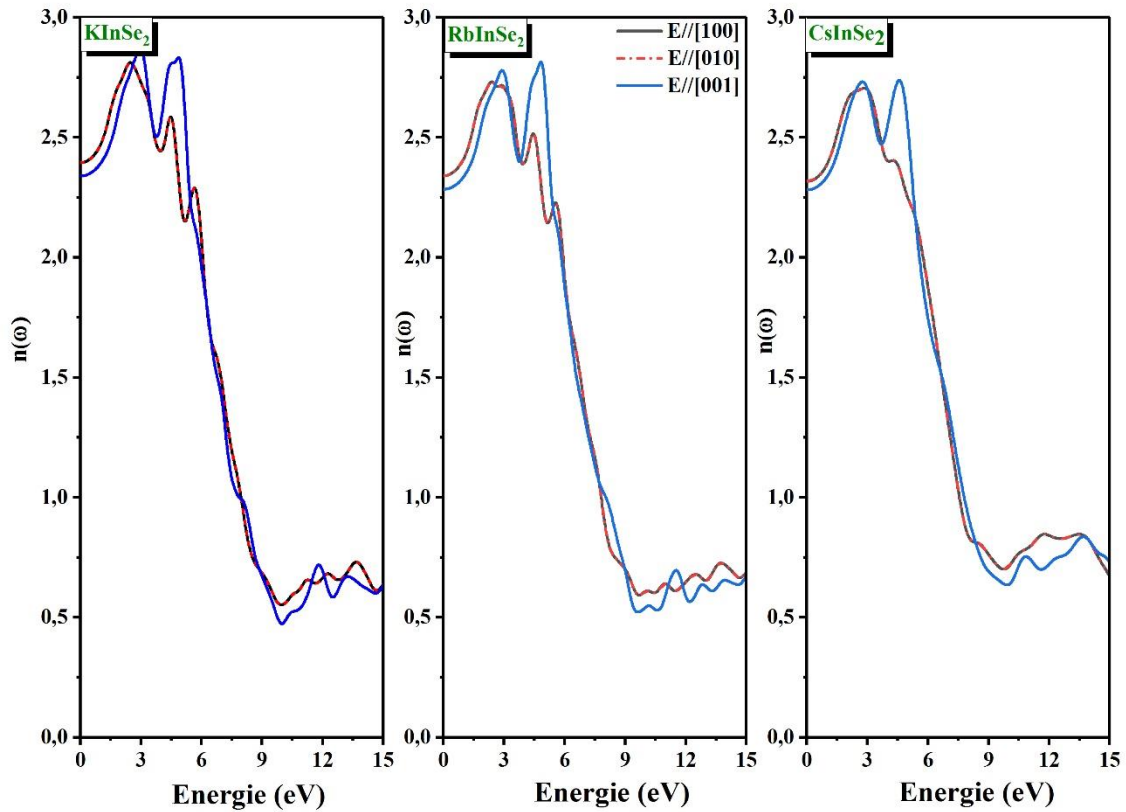


Figure [III.7] : Partie réelle d'indice de réfraction des composés ternaires AInSe<sub>2</sub> (A= K ; Rb ; Cs)

### **III.7. Conclusion**

L'étude ab-initio du composés ternaires  $\text{AlInSe}_2$  a été effectuée dans le cadre de la DFT et en utilisant les méthodes des pseudo-potentiels et des ondes planes.

Les calculs des structures de bandes d'énergie montrent ces matériaux sont des semi-conducteurs de gap de type direct.

Les propriétés optiques, en l'occurrence. La fonction diélectrique, l'indice de réfraction, l'absorption et la réflectivité ont été calculés et commentés pour une large gamme de fréquences spectrales.

Les résultats obtenus dans cette étude sont proches aux résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

## REFERENCES

1. Dovesi, R., et al., *CRYSTAL09 user's manual*. University of Torino, Torino, 2009. **6**.
2. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. Physical review, 1964. **136**(3B): p. B864.
3. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical review, 1965. **140**(4A): p. A1133.
4. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*. Physical review letters, 1996. **77**(18): p. 3865.
5. Vanderbilt, D., *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. Physical review B, 1990. **41**(11): p. 7892.
6. Monkhorst, H.J. and J.D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*. Physical review B, 1976. **13**(12): p. 5188.
7. Fischer, T.H. and J. Almlof, *General methods for geometry and wave function optimization*. The Journal of Physical Chemistry, 1992. **96**(24): p. 9768-9774.
8. Feynman, R.P., *Forces in molecules*. Physical review, 1939. **56**(4): p. 340.
9. Hellmann, H., *Einführung in Quantumchemie (Franz Deuticke, Leipzig) 285 Feynman RP 1939 Phys. Rep*, 1937. **56**: p. 340.
10. Shao, Y., et al., *Advances in methods and algorithms in a modern quantum chemistry program package*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2006. **8**(27): p. 3172-3191.
11. Huang, F.Q., et al., *Preparation, structures, and band gaps of RbInS<sub>2</sub> and RbInSe<sub>2</sub>*. Journal of Solid State Chemistry, 2005. **178**(6): p. 2128-2132.
12. Ward, M.D., et al., *Syntheses, structures, and optical properties of the indium/germanium selenides Cs<sub>4</sub>In<sub>8</sub>GeSe<sub>16</sub>, CsInSe<sub>2</sub>, and CsInGeSe<sub>4</sub>*. Journal of Solid State Chemistry, 2014. **212**: p. 191-196.
13. Belgoumri, G., et al., *Insight into the structural, electronic and elastic properties of AInQ<sub>2</sub> (A: K, Rb and Q: S, Se, Te) layered structures from first-principles calculations*. Chinese Journal of Physics, 2018. **56**(3): p. 1074-1088.
14. Malitckaya, M., et al., *Effect of alkali metal atom doping on the CuInSe<sub>2</sub>-based solar cell absorber*. The Journal of Physical Chemistry C, 2017. **121**(29): p. 15516-15528.
15. Kish, Z., et al., *Compounds in In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>Se*. Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, 1988. **24**(10): p. 1602-1605.
16. Muzzillo, C.P., et al., *Properties of Cu<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>InSe<sub>2</sub> alloys*. Journal of Materials Science, 2016. **51**(14): p. 6812-6823.

17. Penn, D.R., *Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors*. Physical Review, 1962. **128**(5): p. 2093.
18. Moutin., A.P.e.T., *Océanographie Physique et Biogéochimique*, in *OPCB343\_chap3*. 2018: Aix Marseille Université.

*Conclusion*

*Générale*

## ***Conclusion générale***

L'objectif de cette mémoire était de déterminer les propriétés structurales, électroniques et optique des semi-conducteurs de la famille chalcogénure  $A\text{InSe}_2$ , ( $A = \text{K, Rb, Cs}$ ) de phase monoclinique. Dans ce travail théorique de simulation, destiné à la prédiction de nouveaux matériaux pour des applications dans le domaine de semi-conducteur, les différentes propriétés ont été étudiées en utilisant les méthodes de pseudo-potentiels et des ondes planes avec l'approximation du gradient généralisé GGA, implémentée dans le code CASTEP.

Après tests de convergence, les propriétés structurales ont été déterminées dans un processus itératif de minimisation de l'énergie totale par relaxation des structures et optimisation des paramètres de maille et des positions atomiques. Les résultats trouvés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles.

Nous avons commencé par l'étude des propriétés structurale et électronique du semiconducteur. Cette étude, basée sur l'approximation GGA, nous a permis de déterminer la valeur du paramètre cristallin à l'équilibre qui était assez rapprochée de la valeur expérimentale. L'analyse de la structure électronique du  $A\text{InSe}_2$  confirme son caractère à gap direct.

L'analyse des spectres des densités d'états électroniques (PDOS), nous a permis d'interpréter les spectres de la réponse optique des matériaux étudiés dans une large gamme de fréquences spectrales.

Nous avons calculé leurs propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, la réflectivité. L'analyse de l'absorption  $\alpha$  et l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , Les fonctions optiques dépendantes de la fréquence ont été prédites et discutées.

Les résultats obtenus dans toutes les parties de ce travail sont cohérents et en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature. Ce qui encourage la poursuite de ce travail à l'avenir

sur cette ligne de recherche est très intéressant, et aujourd'hui, grâce à l'impact scientifique et technologique, qui le sujet est encore à attirer de nombreux chercheurs du monde entier.

Enfin, d'après nos expériences courtes sur l'utilisation du code CASTEP il s'avère que ce programme est un code très puissant qui permet un calcul facile et direct des structures électroniques et optiques des cristaux

## الملخص

خلال بحثنا هذا قمنا بدراسة نظرية. وذلك لمعرفة خصائص بنيوية، الكترونية وبصرية، في إطار نظرية الكثافة الالكترونية (DFT) بالإضافة الي نظرية الأمواج المستوية (PW) ونظرية اشباه الكمونات (PP) للمركبات الثلاثية المعروفة باسم الكالكوجيدات  $AInSe_2A=(K,Rb,Cs)$  والمعرفة بأحادي الميل. من اجل تحديد طاقتي التبادل والارتباط استعملنا تقريب التدرج المعمم (GGA) ثم حساب ثوابت الخلية، مواضع الذرات وبنية عصابات الطاقة للمركبات الثلاثية ( $AInSe_2$ ) في الحالة الأساسية تبين ان المركبات ( $AInSe_2$ ) هي انصاف نواقل ذات فجوات مباشرة، تم حساب هذه الخصائص باستعمال البرنامج (CASTEP).

الكلمات المفتاحية: نظرية الكثافة الالكترونية (DFT)، اشباه الكمونات، الامواج المستوية، الخصائص البنيوية، الالكترونية والبصرية.

## Résumé

Dans ce mémoire, nous avons présenté une étude théorique des composés ternaires chalcogénure  $AInSe_2$  de phase monoclinique. Il s'agit de calculer les propriétés structurales, électroniques et optiques, dans le cadre de la théorie de la densité électronique (DFT) en utilisant de la théorie des ondes planes (PW) et de la théorie des pseudo-potentiels (pp). Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE). Les paramètres de maille, les positions atomiques, la structure de bande et les propriétés optiques de ces composés ternaires ont été calculés à l'état fondamental. Les structures de bandes et les densités d'états montrent que ces matériaux ternaires  $AInSe_2$  sont des semi-conducteurs un gap direct. Pour calculer ces propriétés, on a utilisé le programme de CASTEP

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

## Abstract

In this thesis we study the structural, electronic, and optic properties of the ternary compounds  $AInSe_2$  ( $A = K, Rb$  and  $Cs$ ,) in the monoclinic system, we used the plane wave and the pseudopotential method in the framework of the density functional theory (DFT). For the determination of the exchange and correlation potential, we used the generalized gradient approximation (GGA). The calculated lattice parameters, atomic positions and band structure of ternary compounds were calculated in the ground state. The band structures and the state densities show that these ternary materials  $AInSe_2$  are direct semiconductors with a wide band gap. To calculate these properties we used the CASTEP program

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