

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ AMAR TELIDJI – LAGHOUAT

FACULTÉ DE SCIENCE

DÉPARTEMENT DE SCIENCE DE LA MATIÈRE



Thèse de Doctorat LMD

Spécialité : Physique

Option : Physique des matériaux

Présentée par :

AZZOUZ Lahcene

Sujet

**Etude *Ab-initio* des propriétés physiques des nouveaux matériaux
chalcogénures ternaires de types ABX_2**

Soutenue : 12/11/2020

Devant la commission d'examen composé de :

Ibn Khaldoun LEFKAIER	Professeur à l'Université de Laghouat	Président
Said LAKEL	Professeur à l'Université de Biskra	Examineur
Saida BOURAHLA	Maitre de Conférences à l'Université de Chlef	Examineur
Ahmed GUEDDOUH	Maitre de Conférences à l'Université de Laghouat	Examineur
Mohamed HALIT	Professeur à l'Université de Laghouat	Promoteur
Zoulikha CHARIFI	Professeur à l'Université de M'sila	Co-Promoteur

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier et à exprimer toute ma gratitude à monsieur **Rérat Michel** professeur à l'université de Pau et de Pays de l'Adour - France. Les échanges qu'on a eus tout au long de ces années ont été, sans l'ombre d'un doute, la principale source de mon inspiration et le secret de réussite de ce projet.

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

Dr **Charifi Zoulikha**, professeure à l'université de M'sila, mon co-encadreur, quelle veuille trouver ici l'expression de ma respectueuse et sincère reconnaissance.

Je remercie également Mr **Ibn Khaldoun Lefkaier**, professeur à l'université de Laghouat, qui m'a fait l'honneur de bien vouloir présider le jury.

Merci également à Messieurs **Said Lakel**, **Ahmed Gueddouh** et madame **Saida Bourahla** d'avoir bien accepté de lire et d'examiner ce travail.

Enfin, j'adresse mes vives reconnaissances à tous les membres du laboratoire physique des matériaux de l'université de Laghouat, sans oublier mes collègues qui ont sans doute influencé ce travail par leurs discussions constructives, et tous mes amis et toutes les personnes qui ont contribué à ce travail et qui m'ont encouragé et soutenue.

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail à :

Mes très chers parents

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

A mes très chers frères et sœurs.

A toute ma famille.

A mes très chers **amis** et tous les **membres** de laboratoire physique des matériaux et physico-chimie des matériaux de l'université de Laghouat.

A tous ceux qui me sont chers.

Azzouz Lahcene

LISTES DES TABLEAUX ET FIGURES

TABLEAUX

Tableau I.1 : Les valeurs théoriques et expérimentales de la bande interdite des composés ABX_2 .	15
Tableau I.2 : Configuration électronique et nombre atomique Z des atomes de composés ABX_2 .	16
Tableau I.3 : Les valeurs expérimentales et théoriques des moments magnétiques totaux des composés ABX_2 .	18
Tableau I.4 : Fréquences actives de Raman pour des composés à base du Soufre.	21
Tableau I.5 : Fréquences actives d'Infrarouge pour des composés à base du Soufre.	22
Tableau I.6 : Propriétés des semiconducteurs utilisés dans les applications photovoltaïques.	28
Tableau I.7 : Rayon ionique et le numéro atomique des atomes de terres rares.	33
Tableau II.1 : Hiérarchie des principales familles de fonctionnelles d'échange-corrélation.	52
Tableau II.2 : Les paramètres d'entrée dans un fichier input.	66
Tableau II.3 : L'influence de la base sur les propriétés structurales et électroniques calculées pour la structure trigonale du composé $NaYS_2$. B_1 ($\alpha_d=0.3318$ pour Y et $\alpha_d=0.21$ pour S) et B_2 ($\alpha_d = 0.18$ pour Y et $\alpha_d = 0.064$ pour S) représentent les bases sets avec les valeurs initiales et finales de l'exposant.	69
Tableau III.1 : les paramètres structuraux des composés ternaires $AEuS_2$: paramètres de maille (a, c , en Å) et le volume de la maille (V , en Å ³).	86
Tableau III.2 : Les constantes élastiques calculés (C_{ij} , en GPa) pour les composés $AEuS_2$ ($A = Na, K, Rb$ and Cs) par les fonctionnelles PBE, PBE0 et HSE06.	88
Tableau III.3 : Module de compression (β , en GPa), module de cisaillement (G , en GPa), module de Young (E , en GPa) et coefficient de Poisson (ν , sans dimensions) des composés rhomboédrique $AEuS_2$ ($A = Na, K, Rb$ and Cs). Les indices V, R and H se référer aux approximations de Voigt, Reuss and Hill respectivement.	90
Tableau III.4 : Les valeurs de bande interdite des composés $AEuS_2$ ($A = Na, K, Rb$ et Cs), calculées par les fonctionnelles PBE, PBE0 et HSE06.	91
Tableau III.5 : Les valeurs de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ pour les composés $AEuS_2$ ($A = Na, K, Rb$ et Cs).	95
Tableau IV.1 : Exemple de semi-conducteurs utilisés pour les applications de conversion de la lumière.	103
Tableau IV.2 : Propriétés fondamentales des semiconducteurs couramment utilisés dans les applications photovoltaïques.	107
Tableau IV.3 : Paramètres structuraux calculés et longueur de liaison de $ABTe_2$: paramètres de réseau (a, c, d , en Å).	109
Tableau IV.4 : Énergie de bande interdite des composés $ABTe_2$ (en eV), les valeurs de gap direct entre parenthèses.	110
Tableau IV.5 : Les valeurs de masses effectives des électrons m_e^* et des trous m_h^* (en m_0).	111
Tableau IV.6 : les valeurs de constantes diélectriques $\epsilon_\infty, \epsilon_{vib}, \epsilon_0$ et ϵ_r .	112
Tableau IV.7 : Les valeurs calculées de l'énergie de l'exciton E_b (en meV).	126
Tableau V.1 : Les paramètres structuraux optimisés de $NaYS_{2(1-x)}Te_{2x}$: paramètres de réseau a, c en Å, volume de la maille V en Å ³ .	130
Tableau V.2 : Les valeurs de la bande interdite des alliages $NaYS_{2(1-x)}Te_{2x}$ (E_g en eV).	133
Tableau V.3 : Les valeurs de masses effectives m^* (en m_0) calculés par trois approches : GGA-PBE, PBE0 et HSE06.	135
Tableau V.4 : Les valeurs de constantes diélectriques : électronique ϵ_∞ , vibrationnelle ϵ_{vib} et total ϵ_r .	135
Tableau V.5 : Les valeurs calculées de l'énergie d'exciton E_b (valeur absolue en meV).	
Tableau VI.1 : L'énergie totale des matériaux $RbLnSe_2$ (en Hartree) correspond aux différents configurations NM, AFM et FM. La différence d'énergie entre AFM (ou NM entre parenthèses) et FM est également représentée, $\Delta E = E_{AFM}$ (ou E_{NM}) - E_{FM} .	151

Tableau VI.2 : Les paramètres structuraux de $RbLnSe_2$: paramètres de réseau (a , c , c/a and d en Å), le volume de la maille (V en Å ³).	152
Tableau VI.3: Les valeurs de l'énergie de bande interdite de spin up (E_{g1}) et spin down (E_{g2}) des matériaux $RbLnSe_2$.	154
Tableau VI.4: Les valeurs de moments magnétiques totaux (μ_{Total} en μ_B) et par atome : μ_{Ln} , μ_{Se} et μ_{Rb} pour les matériaux $RbLnSe_2$.	156
Tableau VI.5: les valeurs de constantes élastiques calculées (C_{ij} , en GPa) pour les matériaux $RbLnSe_2$.	157
Tableau VI.6: Les valeurs de module de compression (β , en GPa), le module de cisaillement (G , en GPa), le module de Young (E , en GPa) et le coefficient de Poisson (ν , sans dimension) pour les composés $RbLnSe_2$. Les indices V , R et H réfèrent aux approximations Voigt, Reuss et Hill, respectivement.	158

FIGURES

Figure I.1 : Structure cristalline des composés ABX_2 : a) structure Hexagonale avec groupe le d'espace $P63/mmc$; b) Cubique avec $Fd-3m$; c) Rhomboédrique avec $R\bar{3}m$.	12
Figure I.2 : Représentation schématique de la structure ABX_2 , à partir de la structure de type $NaCl$ (a), dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$ (b).	13
Figure I.3 : Représentation schématique de la structure ABX_2 . L'empilement compact $ABCA$ BC des plans d'atomes chalcogénures est indiqué sur la figure.	13
Figure I.4 : La variation des paramètres de maille avec le nombre atomique Z des Lanthanides.	14
Figure I.5 : La structure de bande électronique des composés $KErS_2$ et $KNdS_2$ (bleu et rouge signifient le spin up et down respectivement).	16
Figure I.6: La structure de la densité d'états des composés $KErS_2$ et $KLuS_2$.	17
Figure I.7 : Diagramme de phase du système $Na_2S-Nd_2S_3$.	20
Figure I.8 : Diagramme de phase des systèmes $LiLaS_2$ et $LiLaSe_2$.	20
Figure I.9 : Spectre Raman d'un composé $KGdS_2$.	21
Figure I.10 : Schéma simplifié des positions des bandes d'énergie pour un isolant, un semiconducteur et un métal.	25
Figure I.11 : Schéma représentatif d'une paire électron-trou.	26
Figure I.12 : Schéma simplifié de la différence entre l'exciton de Frenkel et l'exciton de Wannier-Mott .	26
Figure I.13 : Les composantes du tenseur des contraintes.	30
Figure I.14 : Diagrammes des découvertes des terres rares. Les dates entre parenthèses sont les dates d'annonces des découvertes.	32
Figure II.1 : Représentation matricielle de l'opérateur Hamiltonien de Fock dans l'espace direct et réciproque. Une matrice diagonale ne pourrait être obtenue que pour l'espace de réseau réciproque. La transformation de Fourier permet le passage de l'espace direct à l'espace réciproque et vice-versa.	54
Figure II.2 : Comparaison entre fonction de Slater et fonctions Gaussiennes pour la description de l'orbitale $1s$.	58
Figure II.3 : Echantillonnage de la 1 ^{ère} zone de Brillouin.	62
Figure II.4 : Organigramme représentant le principe de la résolution des équations de Kohn-Sham.	63
Figure II.5 : les étapes de calcul avec le code CRYSTAL17	68
Figure II.6 : Représentation graphique des différents modules d'élasticité. Les flèches rouges indiquent la direction de la contrainte, et les flèches vertes représentent la direction dans laquelle la déformation est mesurée.	72
Figure II.7 : Partie réelle du ϵ d'un oscillateur de fréquence propre au voisinage de ω_0 .	74
Figure II.8 : Partie imaginaire du ϵ d'un oscillateur de fréquence propre au voisinage de ω_0 .	74

Figure III.1 : Convergence de l'énergie totale en fonction des facteurs S et ΔE pour le composé $CsEuS_2$.	84
Figure III.2 : Représentation schématique de la structure $AEuS_2$, la relation entre la structure cubique de type $NaCl$ (a) et la structure trigonale de type $\alpha-NaFeO_2$ (b) est présentée sur la figure.	85
Figure III.3 : Représentation schématique de la structure $AEuS_2$, l'empilement compact des plans d'atomes de Soufre est indiqué sur la figure.	86
Figure III.4 : Les diagrammes de la structure de bande calculés le long des points de haute symétrie pour $AEuS_2$ ($A = Na, K, Rb$ et Cs). Le niveau de Fermi est mis à zéro énergie.	91
Figure III.5 : Les diagrammes de la densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour $AEuS_2$ ($A = Na, K, Rb$ et Cs). Le niveau de Fermi est mis à zéro énergie.	93
Figure III.6 : La partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ de composés $AEuS_2$ ($A = Na, K, Rb$ et Cs) en fonction de l'énergie des photons.	94
Figure III.7 : La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ de composés $AEuS_2$ ($A = Na, K, Rb$ et Cs) en fonction de l'énergie des photons.	95
Figure III.8 : Réflectivité $R(\omega)$ des composés $AEuS_2$ ($A = Na, K, Rb$ et Cs) en fonction de l'énergie des photons.	96
Figure III.9 : La fonction de perte d'énergie électronique $L(\omega)$ des composés $AEuS_2$ ($A = Na, K, Rb$ et Cs) en fonction de l'énergie des photons.	97
Figure IV.1 : Représentation schématique les étapes principales indiquées dans les systèmes photovoltaïques et photochimiques impliquant dans le semiconducteur.	102
Figure IV.2 : Structure cristalline des composés $ABTe_2$ (a: rhomboédrique avec le groupe d'espace $R\bar{3}m$; b: trigonal avec $P-3m1$; c: hexagonale avec le groupe d'espace $P6_3/mmc$).	106
Figure IV.3 : Diagrammes de la structure de bande pour $LiYTe_2$, $KYTe_2$ et $RbYTe_2$. Le niveau de Fermi est mis à zéro énergie.	108
Figure IV.3 : Diagrammes DOS pour les composés $LiYTe_2$, $KYTe_2$ et $RbYTe_2$. Le niveau de Fermi est mis à zéro énergie.	109
Figure IV.4 : La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique des composés $ABTe_2$ en fonction de l'énergie des photons pour différentes polarisations de rayonnement incident.	114
Figure IV.5 : La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique des composés $ABTe_2$ en fonction de l'énergie des photons pour différentes polarisations des rayonnements incidents calculés par la méthode CP-PBE0.	115
Figure IV.6 : Effet de correction de ciseau sur les spectres $\epsilon_2(\omega)$ du composé $KYTe_2$ en fonction de l'énergie des photons par les différentes méthodes CP-PBE0, HSE06 et GGA-PBE.	116
Figure IV.7 : Spectre de réflectivité $R(\omega)$ des composés $ABTe_2$ en fonction de l'énergie des photons calculé par la méthode CP-PBE0.	117
Figure V.1 : Structure cristalline des alliages $NaYS_{2(1-x)}Te_{2x}$. (a) la structure cristalline avec les octaèdres NaX_6 et YX_6 . (b-e) la structure cristalline en fonction de la concentration de Te.	126
Figure V.2 : Paramètres de réseau des alliages $NaYS_{2(1-x)}Te_{2x}$ en fonction de la concentration de Te (résultats des calculs par GGA-PBE).	127
Figure V.3 : Diagramme de la structure de bande calculé le long des points de haute symétrie pour les alliages $NaYS_{2(1-x)}Te_{2x}$. Le niveau de Fermi est mis à zéro énergie. (Les résultats sont obtenus par la fonctionnelle HSE06).	129
Figure V.4 : Les valeurs de l'énergie de bande interdite des alliages $NaYS_{2(1-x)}Te_{2x}$ en fonction de la concentration de dopant Te.	130
Figure V.5 : Diagrammes de densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS) pour les alliages $NaYS_{2(1-x)}Te_{2x}$. Le niveau de Fermi est mis à zéro énergie. (Les résultats sont obtenus par la fonctionnelle HSE06).	132
Figure V.6 : La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique des alliages $NaYS_{2(1-x)}Te_{2x}$ en fonction de l'énergie de photon pour différente polarisation de rayonnement incident.	137
Figure V.7 : La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique de $NaYS_{2(1-x)}Te_{2x}$ en fonction de l'énergie de photon pour différente polarisation des rayonnement incident.	138
Figure V.8 : Le spectre de réflectivité $R(\omega)$ de $NaYS_{2(1-x)}Te_{2x}$ en fonction de l'énergie des photons.	139
Figure V.9 : Les courbes de la fonction de perte d'énergie électronique $L(\omega)$ pour $NaYS_{2(1-x)}$.	140

<i>x) $T_{e_{2x}}$ en fonction de l'énergie des photons.</i>	
Figure VI.1 : Représentation schématique de la densité d'états pour différentes structures multiferroïques. Cas (a) pour un isolant ou semiconducteur, (b) semiconducteur magnétique (MS), (c) semiconducteur à zéro gap (SGS), (d) semi-métal ferromagnétique (HMF), (e) semi-métal ferrimagnétique entièrement compensé (FCFSM) et (f) pour un métal.	148
Figure VI.2 : Structure de bande électronique (alpha et beta) de semiconducteur magnétique BiVO_3 tracée le long des points de haute symétrie.	149
Figure VI.3 : Supercell de $2 \times 1 \times 1$ pour les composés RbLnSe_2 . Les octaèdres RbSe_6 et LnSe_6 sont présentés dans la figure.	150
Figure VI.4 : La structure de bande calculée à spin polarisé pour RbNdSe_2 : spin up \uparrow (E_{g1}) et spin down \downarrow (E_{g2}) sur les panneaux gauche et droit respectivement. Le niveau de Fermi est mis sur zéro énergie.	153
Figure VI.5 : Les diagrammes de la densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour RbNdSe_2 . E_{g1} pour le spin up (majoritaire, nommé \uparrow) et E_{g2} pour le spin down (minoritaire, nommé \downarrow). L'énergie de Fermi est alignée à zéro énergie.	155

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE DES COMPOSÉS ABX₂ & CONCEPTS IMPORTANTS	7
PARTIE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES COMPOSÉS TERNAIRES ABX₂	8
I.1. Introduction	9
I.2. État de l'art des composés ABX ₂	9
I.3. Propriétés physiques des composés ABX ₂	11
I.3.1. Propriétés structurales	11
I.3.2. Propriétés électroniques et optiques des composés ABX ₂	14
I.3.3. Propriétés magnétiques des composés ABX ₂	17
I.3.4. Diagramme de phase et propriétés vibrationnelles des composés ABX ₂	19
PARTIE II : CONCEPTS PHYSIQUES IMPORTANTS	23
I.4. Introduction	24
I.5. Quelques concepts physiques importants.....	24
I.5.1. Structure de bandes et propriétés électroniques	24
a. Structure de bandes et densité d'état électroniques.....	24
b. Notion d'une paire électron-trou et d'un exciton	25
c. Energie de liaison d'un exciton	27
d. La masse effective et la mobilité électronique.....	27
I.5.2. Constantes élastiques et conditions de stabilité mécanique	29
a. Tenseurs des constantes élastiques	29
I.5.3. Les terres rares.....	31
a. Propriétés fondamentales des terres rares	32
b. Quelques propriétés et applications de terres rares	33
I.6. Conclusion	35
Références	35
CHAPITRE II : THEORIE AB-INITIO ET METHODES DE CALCUL	40
II.1. Introduction	41
II.2. L'Hamiltonien du système et les approximations fondamentales	41
II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	42
II.2.2. Approximation de Hartree-Fock	43
II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	45
II.3.1. Modèle de Thomas-Fermi	45
II.3.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn : la densité électronique comme variable fondamentale--	46
II.3.3. Equations de Kohn et Sham	47
II.4. Approximations de l'énergie d'Échange-Corrélation	48
II.4.1. Approximation de la densité locale LDA :.....	48
II.4.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) :	49
II.4.3. Fonctionnelles hybrides	50
II.5. Méthode de combinaison linéaire d'orbitales atomiques	52

II.6. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	53
II.6.1. Différentes méthodes pour la résolution des équations de KS -----	53
II.6.2. Bases Atomiques et théorème de Bloch-----	53
II.6.2.1. Théorème de Bloch -----	53
II.6.2.2. Bases Atomiques -----	55
II.6.2.3. Potentiels Effectifs -----	60
II.6.3. Echantillonnage et intégration de la zone de Brillouin-----	61
II.6.4. Démarche de résolution numérique des équations de KS -----	62
II.7. Méthode et code du calcul	64
II.7.1. Présentation générale du code CRYSTAL-----	64
II.7.1.1. Structure du fichier d'entrée-----	66
II.7.1.2. Les mots-clés utilisés dans cette étude -----	67
II.7.1.3. Choix de la fonction de base -----	68
II.7.2. DFT et calcul de propriétés-----	70
II.7.2.1. Les propriétés élastiques -----	70
II.7.2.2. Constantes diélectriques -----	72
II.7.2.3. Méthode de perturbation de Hartree-Fock/Kohn-Sham (CPHF/KS)-----	75
II.8. Conclusion.....	76
Références.....	76
CHAPITRE III : PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES COMPOSÉS AEuS₂ (A = Na, K, Rb et Cs).....	80
III. 1. Introduction.....	81
III. 2. Détail du calcul.....	82
III. 2.1. Choix de la fonction de base et paramètres SCF -----	82
III. 2.2. Choix des paramètres de convergence N_{kpt} et ΔE -----	83
III. 3. Les propriétés structurales.....	85
III. 4. Les propriétés élastiques.....	87
III. 5. Les propriétés électroniques.....	90
III. 6. Les propriétés optiques.....	93
III. 7. Conclusion.....	97
Références.....	98
CHAPITRE IV : ETUDE DES COMPOSÉS ABTe₂ (A = Li, Na, K, Rb, Cs ; B = Sc, Y, La).....	101
IV. 1. Introduction.....	102
IV. 2. Détail du calcul.....	105
IV. 3. Les propriétés structurales.....	105
IV. 4. Les propriétés électroniques.....	107
IV. 4.1. Structure de bande et la densité d'état électroniques -----	107
IV. 4.2. Masse effective -----	110
IV. 4.3. Constantes diélectriques statiques -----	110
IV. 4.4. Energie de la liaison de l'exciton-----	111
IV. 5. Les propriétés optiques.....	113
IV. 6. Conclusion.....	117
Références.....	118
CHAPITRE V : ETUDE DES ALLIAGES NaYS_{2(x-1)}Te_{2x} (X = 0, 0.33, 0.67, 1).....	122
V. 1. Introduction.....	123

V. 2. Détail du calcul	124
V. 3. Les propriétés structurales	125
V. 4. Les propriétés électroniques	128
V. 4.1. La structure de bande électronique	128
V. 4.2. La masse effective	133
V. 4.3. Constante diélectrique statique	134
V. 4.4. Energie de liaison d'exciton	135
V. 5. Les propriétés optiques	136
V. 6. Conclusion	140
Références	141
CHAPITRE VI : ETUDE DES SEMICONDUCTEURS MAGNÉTIQUES RbLnSe₂ (Ln = Ce, Pr, Nd, Gd)	145
VI. 1. Introduction	146
VI.2. Concept des semiconducteurs magnétiques.....	148
a. Les différentes classes de matériaux magnétiques	148
b. Le magnétisme dans les semiconducteurs	148
VI. 3. Détail du calcul.....	149
VI. 4. Energie totale de système et les propriétés structurales	151
VI. 4.1. L'énergie totale.....	151
VI. 4.2. Les propriétés structurales	151
III. 5. Les propriétés électroniques	152
VI. 6. Les propriétés magnétiques	156
VI. 7. Les propriétés élastiques.....	157
VI. 8. Conclusion	159
Références	159
CONCLUSION GÉNÉRALE & PERSPECTIVES	163
ANNEXE A : PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS	166
ANNEXE B : BASES ATOMIQUES	167

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les composés ternaires chalcogénures ABX_2 [A présente les éléments d'alcalins, B les terres rares et X des chalcogénures] sont des composés qui constituent une classe de matériaux semiconducteurs. Ils présentent des propriétés physiques très intéressantes et font de ces systèmes de très bons candidats dans beaucoup d'applications technologiques notamment pour la luminescence et les LEDs blanches [1–3]. De plus, ils sont caractérisés par un moment magnétique élevé et une bande interdite variante entre 1.56 et 4.08 eV [2,4–6]. En outre, ces matériaux sont utilisés comme sources de lumière utilisant un matériau scintillateur et des diodes électroluminescentes (LED) [3,7]. Ces matériaux sont également utilisés comme des matériaux pour les batteries Lithium [8,9] et comme des électrodes conducteurs transparentes [6].

Les composés ternaire ABX_2 , sujet de la présente thèse, ont fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques explorant certaines de leurs propriétés physiques fondamentales. Les composés ABX_2 à base du Soufre (*i.e.* ABS_2) sont des semiconducteurs à large bande interdite (autour de 4 eV) [10] qui rendent les phénomènes d'absorption dans le visible inintéressants et par conséquent les applications photo-conversion de l'énergie lumineuse.

Du point de vu chimique, l'électronégativité joue un rôle important sur la largeur de la bande interdite. L'électronégativité des atomes de chalcogène diminue de S à Te ($S = 2,58$, $Te = 2,10$ [11] conduit à une diminution du gap [12–15], c'est le cas des semiconducteurs $ABTe_2$ [6]. Cette diminution du gap nous fait penser beaucoup de la capacité des composés ABX_2 à base du Tellure (*i.e.* $ABTe_2$) d'être des candidats potentiels pour les applications photo-conversion dans le visible. En outre, nous devons considérer d'autres paramètres pour ces applications, notamment la mobilité des porteurs de charge, le coefficient d'absorption et l'énergie de la liaison de l'exciton.

Les propriétés magnétiques des composés ternaires à base de terres rares qui sont caractérisés par la présence de sous-couche $4f$ insaturée présentent depuis longtemps un intérêt théorique et expérimental [6,16–22]. En raison de leurs propriétés magnétiques qui ne sont pas bien connues et leurs propriétés électroniques moins étudiées, la compréhension de l'origine des propriétés magnétiques de ces matériaux n'est pas tirée au clair. Dans plusieurs cas, on ne sait pas si ces systèmes sont des semiconducteurs non magnétiques ou des semiconducteurs magnétiques.

En physique de la matière condensée, la recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques spécifiques et les investigations scientifiques qui s'y rattachent se sont toujours développées sur deux axes parallèles : l'axe théorique et l'axe expérimental. Aujourd'hui, avec le développement des outils informatiques, les méthodes *Ab-initio* dites du premier principe sont devenues un outil incontournable dans le calcul des propriétés physiques des systèmes les plus complexes. Elles sont utilisées également pour la prédiction de nouveaux matériaux et ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses voire irréalisables aux laboratoires.

Pour cela, plusieurs outils de simulation qui permet d'étudier des systèmes physiques de différentes natures (atomes, molécules ou solides) sont développés. De nos jours, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est une reformulation de la mécanique quantique basée sur la densité électronique est la méthode de calcul des propriétés physiques et chimiques la plus utilisée, de par la simplification drastique qu'elle apporte aux équations de la mécanique quantique. Ce travail de thèse a été réalisé par la méthode des premiers principes (*Ab-initio*) en utilisant des pseudo-fonctions avec la méthode du Couplage Linéaire des Orbitales Atomiques (LCAO) [23].

A travers ce travail, on se fixe comme objectif de contribuer, modestement sans doute, à l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et magnétiques des composés ternaires avec la composition stœchiométrique ABX_2 (A = atome d'alcalin ; B = terre rare ; X = atome chalcogénure). Le but à atteindre pour nous est donc d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés physiques de ces composés et de fournir de nouvelles données de références pour les chercheurs expérimentateurs. Ainsi cette étude peut se décrire comme une investigation détaillée sur les différentes propriétés physiques de ces matériaux très intéressants dans les applications technologiques.

Cette thèse comprend six chapitres en plus d'une introduction et d'une conclusion générales qu'ils nous permettent de faire un bilan sur la qualité et l'intérêt du choix de ces matériaux. Nos calculs ont été faits au sein de l'Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM) à l'université de Pau et des Pays de l'Adour en France et au sien du Laboratoire de Physique des Matériaux (LPM) à l'université d'Amar Telidji de Laghouat.

Dans le premier chapitre, on exposera en première partie, des généralités sur les différentes propriétés des semiconducteurs ternaires ABX_2 tandis que la deuxième partie est consacrée à la description de quelques concepts physiques importants.

Le deuxième chapitre présente les méthodes du calcul et les principales notions de la théorie de la densité fonctionnelle DFT depuis sa découverte jusqu'à sa contribution à l'étude des propriétés des différents matériaux.

Le troisième chapitre expose les résultats et l'interprétation des propriétés physiques des composés semiconducteurs $AEuS_2$ ($A = Li, Na, K, Rb$) obtenus par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le code CRYSTAL17 [24].

Le quatrième chapitre représente la capacité des composés $ABTe_2$ ($A = Li, Na, K, Rb ; B = Sc, Y, La$) d'être candidats pour la conversion de l'énergie lumineuse en utilisant différentes approches : GGA-PBE, HSE06 et PBE0 [25].

Le cinquième chapitre fera l'objet des résultats des propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages semiconducteurs $NaYS_2$ dopé par le Tellure (Te) avec différents pourcentages : 0, 0.33, 0.67 et 1. Les propriétés de transport comme la masse effective, l'énergie d'exciton sont prédit [26].

Dans le dernier chapitre (sixième), la configuration ferromagnétique est prédite pour les semiconducteurs magnétiques $RbLnSe_2$ ($Ln = Ce, Pr, Nd, Gd$). Ces matériaux pourraient donc avoir des applications dans le domaine de spintronique [27].

Finalement, on termine par une conclusion générale dans laquelle on résumera l'ensemble des résultats et les perspectives qui ressortent de cette étude.

Références

- [1] L. Havlák, V. Jarý, M. Rejman, E. Mihóková, J. Bárta, M. Nikl, Luminescence characteristics of doubly doped $KLuS_2:Eu, RE$ ($RE = Pr, Sm, Ce$), *Optical Materials*. 41 (2015) 94–97. doi:10.1016/j.optmat.2014.08.002.
- [2] V. Jarý, L. Havlák, J. Bárta, M. Buryi, E. Mihóková, M. Rejman, V. Laguta, M. Nikl, Optical, structural and paramagnetic properties of Eu-doped ternary sulfides $ALnS_2$ ($A = Na, K, Rb; Ln = La, Gd, Lu, Y$), *Materials*. 8 (2015) 6978–6998. doi:10.3390/ma8105348.
- [3] V. Jarý, L. Havlák, J. Bárta, E. Mihóková, M. Buryi, M. Nikl, $ALnS_2:RE$ ($A=K, Rb; Ln=La, Gd, Lu, Y$): New optical materials family, *Journal of Luminescence*. 170 (2016) 718–735. doi:10.1016/j.jlumin.2015.08.080.
- [4] B. Deng, D.E. Ellis, J.A. Ibers, New Layered Rubidium Rare-Earth Selenides: Syntheses, Structures, Physical Properties, and Electronic Structures for $RbLnSe_2$, *Inorganic Chemistry*. 41 (2002) 5716–5720. doi:10.1021/ic020324j.

- [5] Y.S. and M.H.N. Nisar Ahmed, Jawad Nisar, R Kouser, Azeem G Nabi, S Mukhtar, Study of electronic, magnetic and optical properties of KMS₂ (M=Nd, Ho, Er and Lu): first principle calculations, IOP Science. (2017).
- [6] J. Shi, T.F.T. Cerqueira, W. Cui, F. Nogueira, S. Botti, M.A.L. Marques, High-throughput search of ternary chalcogenides for p-type transparent electrodes, Scientific Reports. 7 (2017) 1–13. doi:10.1038/srep43179.
- [7] D.T. Mehring, S.S. Waukesha, Luminescent Sulfides Of Monovalent And Trivalent Cations, 1 (1997) 849–851. doi:10.1074/JBC.274.42.30033.(51).
- [8] Hidetoshi Masuda, T. Fujino, N. Sato, K. Yamada, ELECTRICAL PROPERTIES OF Na₂US₃, NaGdS₂ AND NaLaS₂, Materials Research Bulletin. 34 (1999) 1291–1300.
- [9] L.J. Butts, N. Strickland, B.R. Martin, Synthesis of layered sodium lanthanum selenide through ion exchange reactions, Materials Research Bulletin. 44 (2009) 854–859. doi:10.1016/j.materresbull.2008.09.012.
- [10] V. Jarý, L. Havlák, J. Bárta, M. Buryi, E. Mihóková, M. Rejman, V. Laguta, M. Nikl, Optical, structural and paramagnetic properties of Eu-doped ternary sulfides A₂LnS₂ (A = Na, K, Rb; Ln = La, Gd, Lu, Y), Materials. 8 (2015) 6978–6998. doi:10.3390/ma8105348.
- [11] Pauling Linus, The Nature of the Chemical Bond, thaca, NY: Cornell university press, 1960.
- [12] C.L. Teske, W. Bensch, A. Perlov, H. Ebert, Preparation, Crystal Structure, Physical Properties, and Electronic Band Structure of TlTaS₃, Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie. 628 (2002) 1511–1516. doi:10.1002/zaac.200700440.
- [13] I. Khan, I. Ahmad, D. Zhang, H.A. Rahnamaye Aliabad, S. Jalali Asadabadi, Electronic and optical properties of mixed Be-chalcogenides, Journal of Physics and Chemistry of Solids. 74 (2013) 181–188. doi:10.1016/j.jpcs.2012.08.012.
- [14] M. Safari, Z. Izadi, J. Jalilian, I. Ahmad, S. Jalali-Asadabadi, Metal mono-chalcogenides ZnX and CdX (X = S, Se and Te) monolayers: Chemical bond and optical interband transitions by first principles calculations, Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics. 381 (2017) 663–670. doi:10.1016/j.physleta.2016.11.040.
- [15] L. Tairi, S. Touam, A. Boumaza, M. Boukhtouta, H. Meradji, S. Ghemid, S. Bin Omran, F.E.H. Hassan, R. Khenata, Phase stability and electronic behavior of MgS, MgSe and MgTe compounds, Phase Transitions. 90 (2017) 929–941. doi:10.1080/01411594.2017.1302085.
- [16] T. Ohtani, H. Honjo, H. Wada, Synthesis, order-disorder transition and magnetic properties of LiLnS₂, LiLnSe₂, NaLnS₂ and NaLnSe₂ (Ln=Lanthanides), Materials Research Bulletin. 22 (1987) 829–840. doi:10.1016/0025-5408(87)90038-9.
- [17] G. Dutta, A. Manthiram, J.B. Goodenough, J.C. Grenier, Chemical synthesis and properties of Li_{1-δ}-xNi_{1+δ}O₂ and Li[Ni₂]O₄, Journal of Solid State Chemistry. 96 (1992) 123–131. doi:10.1016/S0022-4596(05)80304-4.
- [18] H. Lueken, W. Brüggemann, W. Bronger, J. Fleischhauer, Magnetic properties of NaCeS₂ between 3.7 and 297 K, Journal of The Less-Common Metals. 65 (1979) 79–88. doi:10.1016/0022-5088(79)90154-1.
- [19] M. Duczmal, L. Pawlak, Magnetic-Properties of TlLnS₂ Compounds (Ln-Tb, Ho and Tm), Journal of Alloys and Compounds. 219 (1995) 189–192. doi:10.1016/0925-8388(94)05028-7.
- [20] M. Duczmal, L. Pawlak, Magnetic properties of TlLnS₂ compounds (Ln Nd, Gd, Dy, Er and Yb), Journal of Alloys and Compounds. 209 (1994) 271–274. doi:10.1016/0925-8388(94)91112-6.
- [21] J.P. Cotter, J.C. Fitzmaurice, I.P. Parkin, New Routes to Alkali-metal-Rare-earth-metal Sulfides, J. Mater . Chem. 4 (1994) 1603–1609.
- [22] G. Quezel, R. Ballestracci, J. Rossat-Mignod, Propriétés magnetiques des oxysulfures de terres rares, Phys. Chem. Solids. 31 (1970) 669–684.
- [23] M. Causa, R. Dovesi, R. Orlando, C. Pisani, V.R. Saunders, Treatment of the exchange interactions in Hartree-Fock LCAO calculations of periodic systems, The Journal of Physical Chemistry. 92 (2005) 909–913. doi:10.1021/j100315a010.
- [24] L. Azzouz, M. Halit, M. Sidoumou, Z. Charifi, A. Allal, M. Bouchenafa, H. Baaziz, Electronic Structure, Elastic and Optical Properties of A₂EuS₂ (A = Na, K, Rb, and Cs) Ternary Sulfides: First-Principles Study, Physica Status Solidi B. (2019) 1900136–1900146. doi:10.1002/pssb.201900136.
- [25] L. Azzouz, M. Halit, M. Rérat, R. Khenata, A.K. Singh, M.M. Obeid, H.R. Jappor, X. Wang, Structural,

- electronic and optical properties of ABTe₂ (A = Li, Na, K, Rb, Cs and B = Sc, Y, La): Insights from first-principles computations, *Journal of Solid State Chemistry*. 279 (2019) 120954–120962. doi:10.1016/j.jssc.2019.120954.
- [26] L. Azzouz, M. Halit, Z. Charifi, C.F. Matta, Tellurium Doping and the Structural, Electronic, and Optical Properties of NaYS₂(1-x)Te_{2x} Alloys, *ACS Omega*. 4 (2019) 11320–11331. doi:10.1021/acsomega.9b01330.
- [27] L. Azzouz, M. Halit, Z. Charifi, H. Baaziz, M. Rérat, H. Denawi, C.F. Matta, Magnetic semiconductor properties of RbLnSe₂ (Ln=Ce, Pr, Nd, Gd): A density functional study, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 501 (2020) 166448. doi:https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166448.

CHAPITRE I

RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE DES COMPOSÉS ABX_2 & CONCEPTS IMPORTANTES

Ce chapitre est divisé en deux parties : La première partie a pour but d'introduire les différentes familles de semiconducteur ABX_2 et leurs propriétés physiques différentes. La deuxième partie présente des définitions pour quelques propriétés physiques importantes et généralités. Enfin une description rapide sur les éléments de terres rares.

PARTIE I

GENÉRALITÉS SUR LES COMPOSÉS TERNAIRES ABX_2

I.1. Introduction

Les semiconducteurs ternaires chalcogénures ABX_2 à base d'un atome d'alcalin, terre rare et de chalcogénures ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs riches structures cristallines [1] et propriétés physico-chimiques admirables très variées qui leurs permettent d'occuper une grande importance grâce à leurs applications dans divers domaines technologique. Dans ce cadre, ces composés ternaires qui sont définis comme des semiconducteurs avec un gap variant entre 1.56 et 4.08 eV [2–5], ont montré un large éventail d'application dans différents dispositifs optoélectronique notamment des matériaux électroluminescents [6], dispositifs d'affichage et d'éclairage utilisant un matériau scintillateur [6], source de lumière utilisant un matériau scintillateur et des diodes électroluminescentes (LED) [6,7]. Ces matériaux sont également utilisés comme des matériaux pour les batteries Lithium [8,9] et comme des électrodes conducteurs transparentes [5]. Les matériaux ABS_2 (S = Soufre) sont considérés aussi comme des matériaux qui ont une bonne transmission à l'infrarouge [10,11]. Parmi ces composés, $NaYS_2$ dopé par l'Europium (Eu) ou le Ytterbium (Yb), $NaYS_2: Eu^{+3}/Yb^{+3}$ est un transmetteur aux ondes infrarouges et réaffichant aux ondes ultraviolets, ce qui le rend un candidat potentiel dans le domaine médical et biologique, tel que l'absorbance du corps humain entre 700-900 nm [12].

A travers les recherches que nous avons menées dans le cadre de cette thèse, nous avons constaté que les composés chalcogénures ternaires des sous famille ABX_2 ne sont pas été suffisamment pris en considération. De ce fait, nous nous sommes intéressés à une étude théorique détaillée des propriétés physiques (structurales, électroniques, élastiques, optiques et magnétiques) des composés ABX_2 afin de fournir de nouvelles données de références pour les chercheurs expérimentateurs et contribuer à une meilleure compréhension des propriétés physiques de ces matériaux.

I.2. État de l'art des composés ABX_2

Les composés ternaires chalcogénures ABX_2 ont été étudiés pour la premières fois par **R. Ballestracci** et **F. Bertaut** en 1964 [13,14]. Ils ont synthétisés et étudiés les propriétés structurales des composés ternaires à base d'un alcalin, terre rare et chalcogénures ABX_2 (A = Li, Na ; B = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er et Y ; X = S, Se). Ils ont constaté qu'il existe une transformation structurale selon le rayon ionique de terres rares ou d'alcalins [14]. Quelques

études ont été faites tard sur les composés $RbBO_2$ ($B = Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$), ils ont été étudiés par **V. Klaus** et al. [15]. Le rapport c/a a été déterminé tel que la valeur de ce rapport est entre 5.57 et 5,64 pour la phase trigonale. L'étude de **T. Ohtani** et al. [16], a été faite sur des composés contenant Lithium (Li) ou Sodium (Na), c.à.d. $LiBX_2$ ou $NaBX_2$ ($B = Y, La, Ce, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er$; $X = S, Se$). Ils ont montré que la structure cubique (NaCl) peut être transformée vers la structure trigonal (α - $NaFeO_2$) selon l'effet de la température et/ou selon le rayon ionique de terre rare.

Dernièrement, en **2002**, les composés $RbBSe_2$ ($B = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Lu$) ont été synthétisés et étudiés. La structure cristalline et les paramètres de maille varient avec le rayon ionique de cation trivalent R^{+3} . La largeur de bande interdite E_g pour les composés $RbErSe_2$, $RbTbSe_2$ et $RbCeSe_2$ a été aussi déterminée et trouvée autour de 2 et 2.2 eV [2].

Plus récent, entre **2013** et **2015**, l'étude de **V. Jary** et al. sur les composés ternaire à base du Sulfure ABS_2 montre l'importance technologique de ces derniers, comme des sources de rayons X phosphorés (*X-ray phosphors*) ou des matériaux pour l'éclairage par des LEDs blanche à l'état solide (*materials for white LED solid-state lighting*) [6,17]. Tous les composés qui contiennent le Soufre ont une large bande interdite est égale ou supérieur à 3 eV, ce qui rend ces composés utilisables dans le domaine ultra-violet [3].

En **2016**, des composés ABS_2 : ($A = Na, K$ et $B =$ terres rares) sous forme des nanocristallins ont été synthétisés, les éléments de terre rare donnent des propriétés optiques particulières surtout comme des matériaux scintillateurs [18,19].

En **2019**, une nouvelle étude sur le composé $KLuS_2$ dopé par Tm et Yb présente un intérêt dans les applications Laser [20].

La plupart des recherches menées sur les composés ternaires ABX_2 ont mis l'accent sur les composés contenant du Soufre ABS_2 [1,21] et du Sélénium $ABSe_2$ [2,5]. Par ailleurs, on a constaté que les composés ternaires chalcogénures à base du Tellure $ABTe_2$ ont suscité moins d'importances. Un nombre limité de travaux de synthèse, de caractérisation des propriétés structurales et de calculs de l'énergie de gap de ces matériaux ont été réalisés et présentés dans les références [5,22,23]. Dans la suite, on va présenter les propriétés physiques des composés ABX_2 ($A =$ Alcalins, $B =$ Terre rares, $X =$ Chalcogénures).

I.3. Propriétés physiques des composés ABX₂

I.3.1. Propriétés structurales

Les matériaux ternaires ABX₂ (A est un atome alcalin, B est un atome de terre rare et X est un atome de chalcogénures) cristallisent dans diverses structures, telles que la structure cubique de type NaCl avec le groupe d'espace $Fm-3m$ [13,16], la structure cubique de type Th_3P_4 avec le groupe d'espace $I-4_3d$ [24], la structure rhomboédrique de type α -NaFeO₂ avec le groupe d'espace $R\bar{3}m$ [2,21] et la structure hexagonal de type β -RbScO₂ avec le groupe d'espace $P6_3/mmc$ [25]. La structure cristalline de ces composés dépend plusieurs facteurs : le rayon ionique de terres rares R^{+3} (ce qu'on appelle l'effet de la contraction des terres rares) [16,26], le nombre atomique Z des éléments de terres rares [6,9-11], le rapport c/a [15,21], les coordonnées fractionnaires ou réduites Z [21,22] et la température de synthèse [16].

L'effet du rapport de rayon ionique R entre les cations trivalents (les terre rares B^{+3}) et monovalents (les alcalins A^{+1}) *c.à.d.* $\frac{R^{+3}}{R^{+1}}$ joue un rôle très important pour déterminer la structure cristalline de ces composés. Selon la relation de **Shannon** [26], pour une valeur $0,95 < \frac{R^{+3}}{R^{+1}} < 1,08$: les composés sont cristallisés dans une structure cubique de type NaCl, tant que la diminution de ce rapport ($0,62 < \frac{R^{+3}}{R^{+1}} < 0,95$) change la structure cubique vers la structure rhomboédrique α -NaFeO₂ de groupe d'espace $R\bar{3}m$ comme indiqué dans la littérature [16,21]. Le rayon ionique des alcalins sont $R_{Li} = 0.89 \text{ \AA} < R_{Na} = 1.09 \text{ \AA} < R_K = 1.38 \text{ \AA} < R_{Rb} = 1.54 \text{ \AA} < R_{Cs} = 1.72 \text{ \AA}$ [27], et pour les terres rares entre $R_B = 1.10 \text{ \AA} \rightarrow 0.90 \text{ \AA}$ [13]. Donc le rayon ionique de K, Rb et Cs sont toujours supérieur au rayon ionique de terres rares, et on peut conclure que les composés ABX₂ contenant le Lithium (Li) et Sodium (Na) peuvent subir une transformation structurale cubique–trigonal. D'autre coté, les composés ABX₂ qui contiennent le Potassium (K), Rubidium (Rb) et Césium (Cs) ne peuvent pas subir une transformation structurale. La figure I.1 représente toutes les différentes structures cristallines des composés ABX₂ trouvant dans littérature.

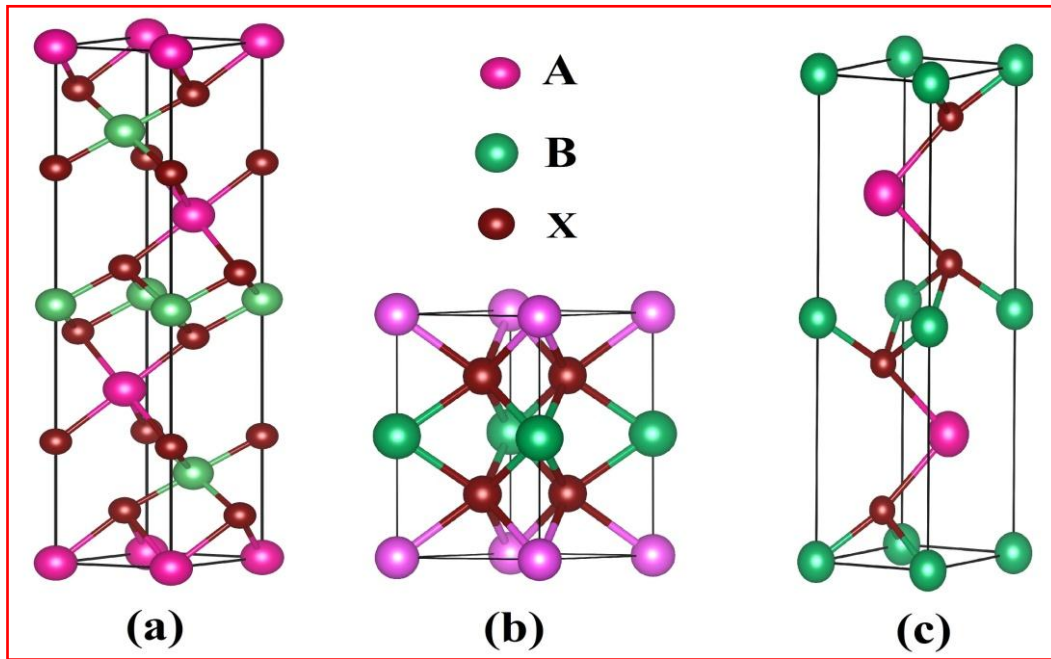


Figure I.1 : Structure cristalline des composés ABX_2 : **a)** structure Hexagonale avec groupe d'espace $P63/mmc$; **b)** Cubique avec $Fd-3m$; **c)** Rhomboédrique avec $R\bar{3}m$.

D'après notre recherche bibliographique, la structure rhomboédrique (α - $NaFeO_2$ avec le groupe d'espace $R\bar{3}m$, N°166) est la structure la plus stable et plus souvent trouvée pour les composés contenant le Potassium (K) et le Rubidium (Rb). Cette structure peut être décrite à partir d'un empilement cubique à faces centrées d'atomes chalcogénures (structure NaCl). Les plans cationiques perpendiculaires à la direction $[111]_{cub}$ sont alternativement composés des ions d'alcalins et des ions de terres rares, (voir figure I.2). La structure rhomboédrique ABX_2 sont ainsi habituellement décrites par le groupe d'espace $R\bar{3}m$ avec un point de symétrie ($-3m$) pour les ions de terres rares (B^{+3}) en utilisant une maille hexagonale comme illustré dans la figure I.2.

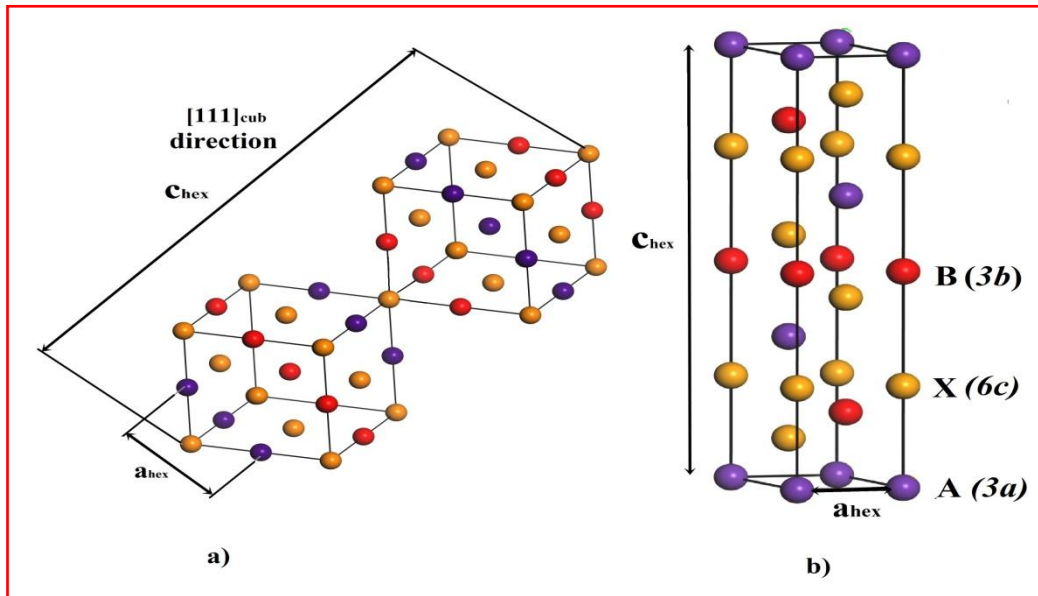


Figure I.2 : Représentation schématique de la structure ABX_2 , à partir de la structure de type NaCl (a), dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$ (b).

Les cristaux ABX_2 étudiés ici sont des matériaux en couches (*layered materials*) et présentent un fort caractère bidimensionnel et peuvent être vus comme un empilement de feuillets $[B^{+3}X_2^{-2}]$ constitués d'octaèdres BX_6 partageant uniquement des arêtes entre eux ; les ions A occupent les sites octaédriques entre ces feuillets. Les octaèdres AX_6 partagent uniquement des arêtes entre eux ainsi qu'avec les octaèdres BX_6 des feuillets adjacents, voir figure I.3. Les couches (feuillets) sont caractérisés par des liaisons B-X plutôt covalentes tandis que dans les espaces interfeuillets, les liaisons A-X sont plutôt de type ionique [2]. D'après la nomenclature proposée par *Delmas* et al. [28] la structure de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ est communément appelée structure de type « O_3 » puisque trois feuillets BX_2 sont nécessaires pour décrire une maille.

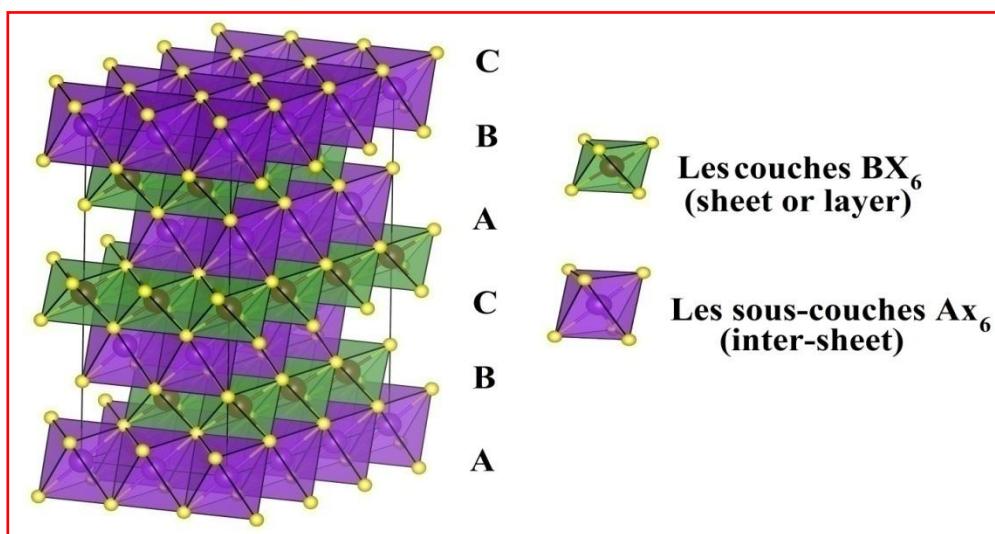


Figure I.3 : Représentation schématique de la structure ABX_2 . L'empilement compact AB CA BC des plans d'atomes chalcogénures est indiqué sur la figure.

La structure cristalline des composés ABX_2 dépend aussi du nombre atomique Z de terre rare [29,30]. La figure suivante montre la variation des paramètres de maille avec le nombre Z . Nous avons remarqué que le paramètre de maille a varie linéairement avec le nombre atomique Z de terre rare et le paramètre c est presque toujours constant. Et comme nous savons que le paramètre c « caractérise la distance entre les couches parallèles » varie pratiquement avec le rayon ionique d'élément de terre rare, et le paramètre a « caractérise la compacité à l'intérieur d'une couche » varie avec le rayon ionique d'élément alcalin. Nous remarquons ici une variation du paramètre a plus grand que la variation du paramètre c quand nous allons de Li vers Cs (voir Figure I.4).

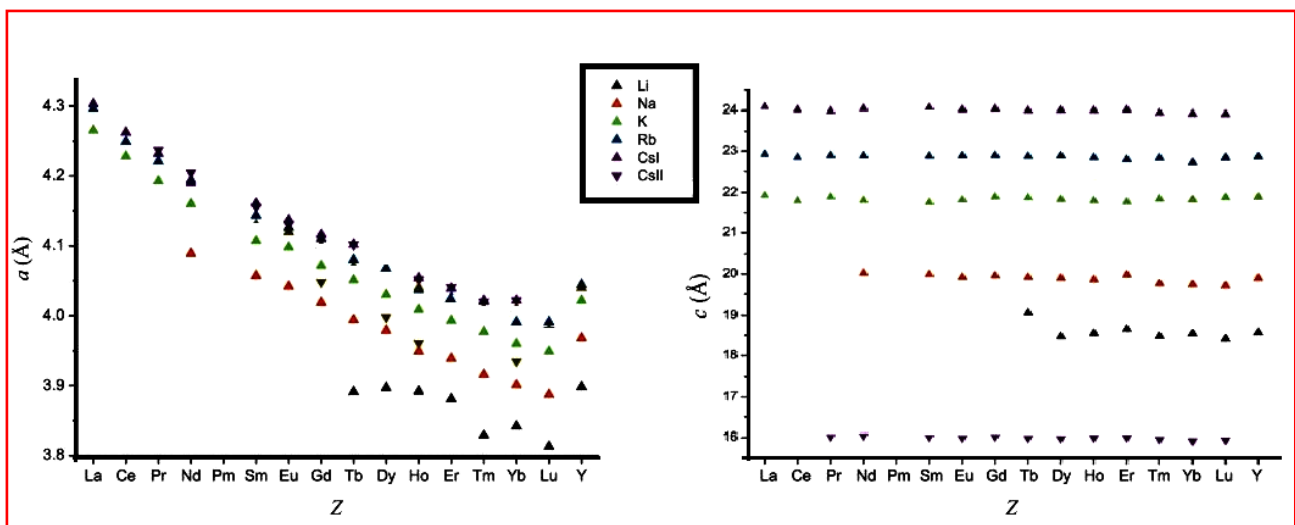


Figure I.4 : La variation des paramètres de maille avec le nombre atomique Z des Lanthanides [21].

I.3.2. Propriétés électroniques et optiques des composés ABX_2

Les matériaux ternaires à base du Soufre ABS_2 sont des matériaux prometteurs pour diverses applications. En effet, en raison de leurs larges gaps énergétiques (autour de 4 eV), ces matériaux peuvent être utilisés dans le domaine optique à longueur d'onde bleue et ultraviolette aussi que dans l'électronique à haute température [31]. L'électroluminescence bleu-violet obtenue à partir des cristaux de ABS_2 a montré que ces matériaux pourraient également être utilisables pour des dispositifs émetteurs de lumière de courte longueur d'onde [10,32,33].

ABS_2 dopé par un autre élément de terres rares sont des matériaux promoteurs pour les diodes électroluminescentes (LEDs) à émission verte ou bleue au vu de son gap énergétique qui peut varier selon la concentration de dopant [3,6,31,34–36]. L'intensité des spectres d'émissions photoluminescence sont 10 fois plus grand que les spectres observé pour le

composé BGO ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ qui pris comme un référence standard pour les matériaux scintillateurs) [31].

B. Delong et ses collaborateurs [2], étaient les premiers chercheurs ayant utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour calculer la structure électronique et les propriétés optiques de plusieurs matériaux ternaires à base du Sélénium RbBSe_2 . La largeur de la bande interdite calculée pour RbErSe_2 , RbTbSe_2 et RbCeSe_2 a été aussi déterminée et ils l'ont trouvée entre 2 et 2.2 eV. La fonctionnelle utilisée est la fonctionnelle LDA, et comme nous savons que les approches pures comme la GGA-PBE et la LDA sous-estiment les valeurs du gap jusqu'à 50% par rapport les valeurs expérimentales.

Une nouvelle étude purement théorique a été réalisée par **J. Shi** et *al.* [5] sur des composés ABX_2 par la fonctionnelle hybride HSE06. Selon cette étude, la valeur du gap est diminuée avec la substitution du Soufre par le Sélénium et Tellure. La plupart de ces composés sont classés comme des matériaux conducteurs transparents de type-*p*, puisqu'ils présentent une conduction électrique par les trous. Les composés KBS_2 (B = Nd, Ho, Er et Lu) présentent une large bande interdite calculait par GGA, GGA+U et TB-mBJ, ces deux derniers approches donnent un bon accord par rapport aux valeurs expérimentaux [4]. On présente dans le Tableau I.1 tous les résultats théoriques et expérimentaux trouvés dans littérature pour l'énergie de band interdite de composés ABX_2 .

Tableau I.1 : Les valeurs théoriques et expérimentales de la bande interdite (en eV) des composés ABX_2 .

Composés (à base de S)	Band gap	Composés (à base de Se)	Band gap	Composés (à base de Te)	Band gap
NaLuS_2	4.08 ¹	KScSe_2	2.37 ²	LiYTe_2	1.52 ²
NaYS_2	4.01 ¹	KYSe_2	2.85 ²	NaYTe_2	1.89 ²
NaGdS_2	3.76 ¹	RbScSe_2	2.40 ²	RbLaTe_2	2.30 ²
KLuS_2	4.03 ¹	$\text{Rb(Ce, Tb, Er)Se}_2$	2-2.2 ⁴	CsScTe_2	1.64 ²
KScS_2	2.89 ²	CsScSe_2	2.30 ²	CsYTe_2	2.03 ²
KYS_2	4.01 ¹ /3.37 ²	CsLaSe_2	3.00 ²		
KGdS_2	3.76 ¹	CsYSe_2	2.74 ²		
KLaS_2	3.82 ¹				
KNdS_2	2.78(0.65) ³				
KHoS_2	2.28(0.41) ³				
KErS_2	2.33(0.18) ³				
KLuS_2	2.29 ³				
RbLuS_2	4.00 ¹				
RbYS_2	4.04 ¹				
RbGdS_2	3.86 ¹				
RbLaS_2	3.84 ¹				
RbScS_2	2.88 ²				

¹Ref [3] ; ²Ref[5] ; ³Ref[4] ; ⁴Ref[2].

Les matériaux ternaires ABX_2 généralement sont profondément influencés par l'existence des états électroniques p de chalcogénures à proximité de la bande de valence et des états d et/ou f des éléments de terre rare à proximité de la bande de conduction (voir la structure de bande dans la figure ci-dessous). La configuration électronique avec le nombre atomique Z pour les composés ABX_2 sont respectivement regroupés dans le Tableau I.2.

Tableau I.2 : Configuration électronique et le nombre atomique Z des atomes de composés ABX_2 .

Z élément	Configuration	Z élément	Configuration	Z élément	Configuration
³ Li	1s ² 2s ¹	⁵⁸ Ce	Xe 6s ² 5d ¹ 4f ¹	⁶⁶ Dy	Xe 6s ² 4f ¹⁰
¹¹ Na	Ne 3s ¹	⁵⁹ Pr	Xe 6s ² 4f ³	⁶⁷ Ho	Xe 6s ² 4f ¹¹
¹⁹ K	Ar 4s ¹	⁶⁰ Nd	Xe 6s ² 4f ⁴	⁶⁸ Er	Xe 6s ² 4f ¹²
³⁷ Rb	Kr 5s ¹	⁶¹ Pm	Xe 6s ² 4f ⁵	⁶⁹ Tm	Xe 6s ² 4f ¹³
⁵⁵ Cs	Xe 6s ¹	⁶² Sm	Xe 6s ² 4f ⁶	⁷⁰ Yb	Xe 6s ² 4f ¹⁴
²¹ Sc	Ar 4s ² 3d ¹	⁶³ Eu	Xe 6s ² 4f ⁷	⁷¹ Lu	Xe 6s ² 5d ¹ 4f ¹⁴
³⁹ Y	Kr 5s ² 4d ¹	⁶⁴ Gd	Xe 6s ² 5d ¹ 4f ⁸	¹⁶ S	Ne 3s ² 3p ⁴
⁵⁷ La	Xe 6s ² 5d ¹	⁶⁵ Tb	Xe 6s ² 4f ⁹	³⁴ Se	Ar 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴
				⁵² Te	Kr 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴

La structure de bande typique des composés $KErS_2$ et $KNdS_2$, est représentée dans la figure I.5.

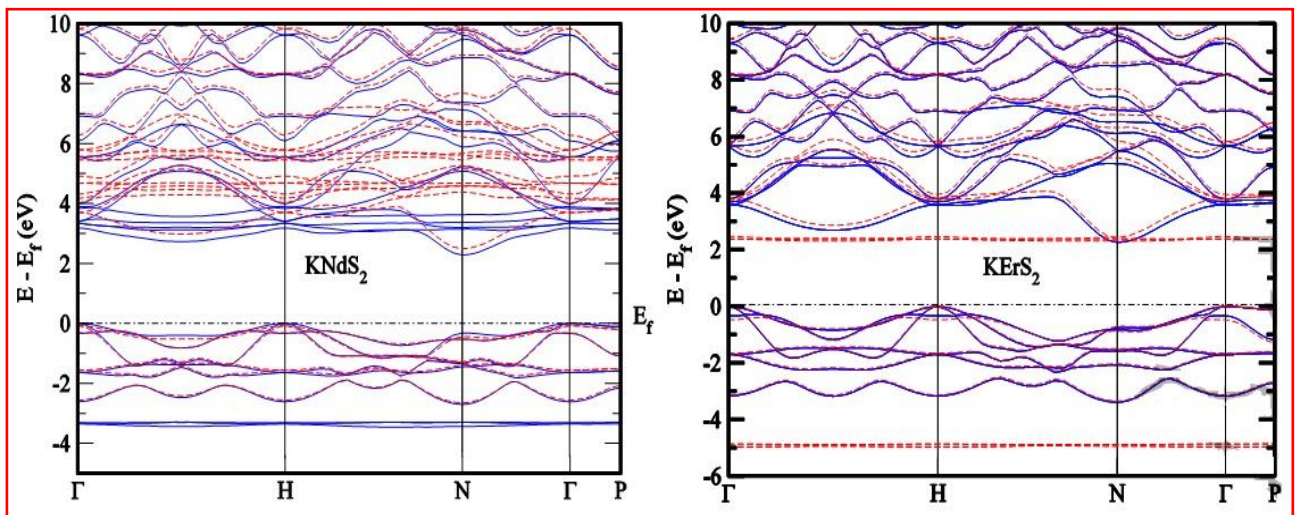


Figure I.5 : La structure de bande électronique des composés $KErS_2$ et $KNdS_2$ (bleu et rouge signifient le spin up et down respectivement) [4].

La bande de valence peut être divisée en deux parties, une bande supérieure (de 0 eV à -4 eV), c'est la liaison entre B-X due à la l'interaction des états d, f -B et p -X. Une bande inférieure (à -12 eV -n'est pas montrée dans la figure-), est en générale formé à partir des états s -X, et peu des états d, f -B [4].

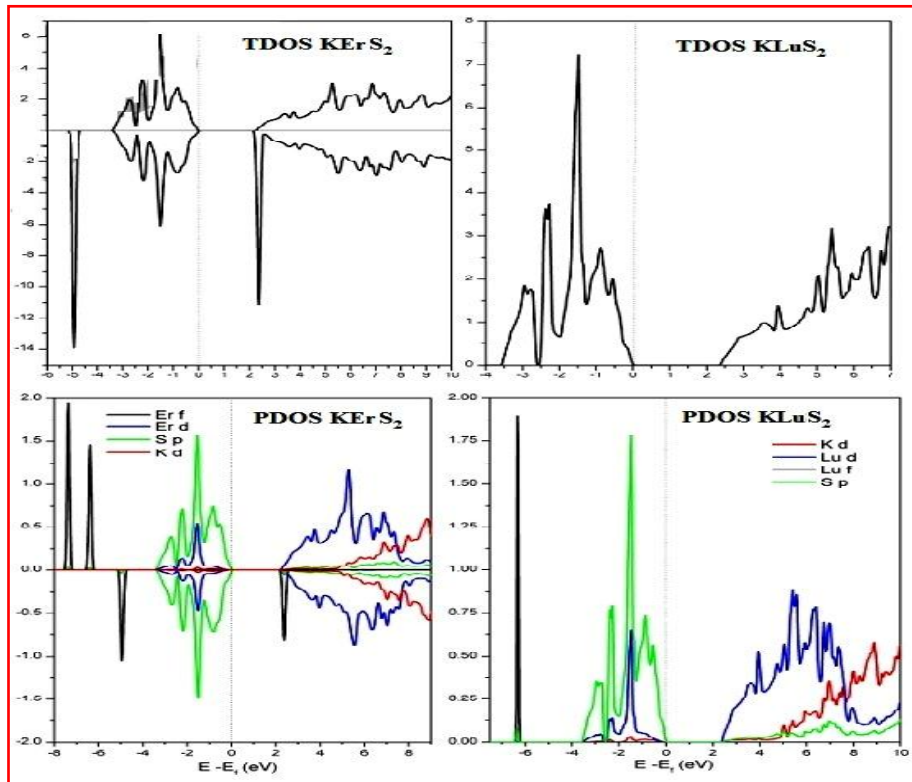


Figure I.6: La structure de la densité d'états des composés $KErS_2$ et $KLuS_2$ [4].

I.3.3. Propriétés magnétiques des composés ABX_2

Les terres rares sont essentiellement caractérisées par la présence de sous-couche insaturée $5d^1$ et/ou $4f^n$ et d'une sous-couche saturée $6s^2$ (voir le tableau au-dessus).

À partir du Xénon, gaz rare qui précède les lanthanides, la configuration électronique s'écrit : $[Xe] : 6s^2 4f^n ; n = 0 \text{ à } 14$.

A partir du Lanthane (La) jusqu'au Lutétium (Lu), les éléments suivants proviennent du remplissage de la sous-couche $4f$ par quatorze (14) électrons successifs. Ils sont donc classés dans la même case de la classification périodique des éléments.

L'existence de la sous-couche $5d$ et/ou $4f$ non saturée confère aux terres rares des propriétés magnétiques [2,4,5,37] et optiques remarquables : moments magnétiques très élevés, en particulier pour Tb, Dy, Ho, Er [16]. Ces propriétés sont l'origine de nombreuses applications, en particulier en électronique (luminescence, magnétisme). En effet, leurs propriétés magnétiques sont déterminées par l'occupation des états électroniques $4f$ fortement localisées, tandis que les électrons externes s et d déterminent la liaison et d'autres propriétés électroniques [38]. Le Tableau I.3 représente les valeurs expérimentales et théoriques des moments magnétiques pour les composés ABX_2 .

Tableau I.3: Les valeurs expérimentales et théoriques des moments magnétiques (en μ_B) totaux des composés ABX_2 .

Composés (à base de S)	Moment magnétique	Composés (à base de Se)	Moment magnétique	Composés (à base de Te)	Moment magnétique
LiYS ₂	0 ¹	LiYSe ₂	0 ¹	LiYTe ₂	0 ³
LiNdS ₂	3.61 ² /3.32 ¹	LiNdSe ₂	3.54 ¹	NaYTe ₂	0 ³
LiSmS ₂	1.35 ² /1.08 ¹	LiSmSe ₂	1.08 ¹	RbLaTe ₂	0 ³
LiEuS ₂	4.80 ²	LiGdSe ₂	7.90 ¹ /7.67 ¹	CsScTe ₂	0 ³
LiGdS ₂	7.28 ² /7.87 ¹	LiTbSe ₂	9.86 ¹ /9.78 ¹	CsYTe ₂	0 ³
LiTbS ₂	9.13 ² /9.77 ¹	LiDySe ₂	10.92 ¹ /10.15 ¹		
LiDyS ₂	9.93 ² /10.43 ¹ /9.99 ¹	LiHoSe ₂	10.16 ¹ /10.15 ¹		
LiHoS ₂	10.11 ² /10.29 ¹ /9.61 ¹	LiErSe ₂	9.32 ¹ /9.39 ¹		
LiErS ₂	8.93 ² /9.01 ¹ /9.42 ¹	NaYSe ₂	0 ¹		
LiYbS ₂	3.89 ²	NaLaSe ₂	0 ¹		
NaYS ₂	0 ¹	NaCeSe ₂	2.30 ¹		
NaLaS ₂	0 ¹	NaNdSe ₂	3.34 ¹		
NaCeS ₂	2.21 ¹	NaSmSe ₂	1.16 ¹		
NaNdS ₂	3.52/3.41 ¹	NaGdSe ₂	7.61 ¹		
NaSmS ₂	1.22 ¹	NaTbSe ₂	10.27 ¹		
NaGdS ₂	7.79 ¹	NaDySe ₂	10.88 ¹		
NaTbS ₂	9.43 ¹	NaHoSe ₂	10.54 ¹		
NaDyS ₂	10.15 ¹	NaErSe ₂	9.05 ¹		
NaHoS ₂	10.30 ¹	KScSe ₂	0 ³		
NaErS ₂	8.97 ¹	RbScSe ₂	0 ³		
KScS ₂	0 ³	RbCeSe ₂	2.68 ⁵		
KNdS ₂	3.0 ⁴	RbErSe ₂	9.47 ⁵		
KHoS ₂	4.0 ⁴	RbTbSe ₂	9.78 ⁵		
KErS ₂	3.0 ⁴	CsScSe ₂	0 ³		
KLuS ₂	0 ⁴	CsYSe ₂	0 ³		
RbScS ₂	0 ³				

¹Ref[16]; ²Ref [39]; ³Ref [5]; ⁴Ref [4]; ⁵Ref [2].

L'étude de **T. OHTANI** et ses collaborateurs [16] présente le comportement magnétique des composés ABX_2 ($A = \text{Li, Na}$; $B = \text{Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$ et $X = \text{S, Se}$) et ils ont trouvé que les composés ABX_2 ($A = \text{Li, Na}$; $B = \text{Y, La}$ et $X = \text{S, Se}$) sont des matériaux diamagnétique et paramagnétique. Parmi eux, les composé ternaires qui contiennent Dy, Tb et Ho sont particulièrement intéressants à cause de leurs moments magnétiques très élevés [16]. Le comportement magnétique de composés ABX_2 est très intéressant. On peut citer leurs applications en couplage magnétique [16] et le comportement antiferromagnétique du composé NaCeS₂ qui le rend un bon candidat pour les applications spintroniques [40]. Les propriétés magnétiques d'un grand nombre d'entre eux ne sont pas bien connues. Les propriétés électroniques sont aussi moins étudiées, ce qui rend la compréhension de l'origine des propriétés magnétiques ne sont pas bien claires. Dans plusieurs cas, il est difficile de savoir si les systèmes sont des semiconducteurs non-magnétiques ou des semiconducteurs magnétiques.

La stabilité magnétique (*magnetic ordering*) a été évaluée théoriquement (calculs *Ab-initio*) pour les composés KNdS₂, KHoS₂ et KErS₂ [4]. Cette stabilité magnétique est calculée par la différence de l'énergie totale à l'état fondamental entre la configuration antiferromagnétique (antiparallèle) et ferromagnétique (parallèle), c'est-à-dire :

$$\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}.$$

Le système est ferromagnétique si cette différence est positive. La différence entre les énergies totales pour les configurations FM et AFM montre que KNdS₂, KHoS₂ et KErS₂ sont des matériaux ferromagnétiques avec des moments magnétiques total élevés.

La susceptibilité magnétique pour RbBSe₂ (B= Ce, Tb et Er) a été déterminé avec des valeurs positives et montre un comportement paramagnétique entre la température 4 et 300 K [2]. Des composés isostructuraux de formule chimique TlBS₂ (Tl = Thallium et B terre rare) ont montré un comportement magnétique impressionnant [41,42].

D'autres composés de même espèce chimique mais avec une stœchiométrie différente *c.à.d.* AB₂X₃ présentent des propriétés magnétiques inhabituelles [43,44].

I.3.4. Diagramme de phase et propriétés vibrationnelles des composés ABX₂

Un diagramme de phase est une représentation graphique utilisée en thermodynamique, généralement à deux ou trois dimensions, représentant les domaines de l'état physique d'un système (corps pur ou mélange de corps purs), en fonction de la température, la pression, l'enthalpie, l'entropie, le volume massique, ainsi que la concentration en masse ou en volume d'un des corps purs constituant un mélange.

A. Eliseev et ses collaborateurs [45] ont traité la description des composés résultant des réactions de terres rares, des chalcogénures et des éléments d'alcalins. La figure I.7 représente un diagramme d'équilibre du système Na₂S-Nd₂S₃. Un composé ternaire, NaNdS₂, a observé dans ce diagramme. Les coordonnées de point eutectique sont observées entre Na₂S et NaNdS₂ en 930 ± 20 C° et 6.0 % mol de Nd₂S₃.

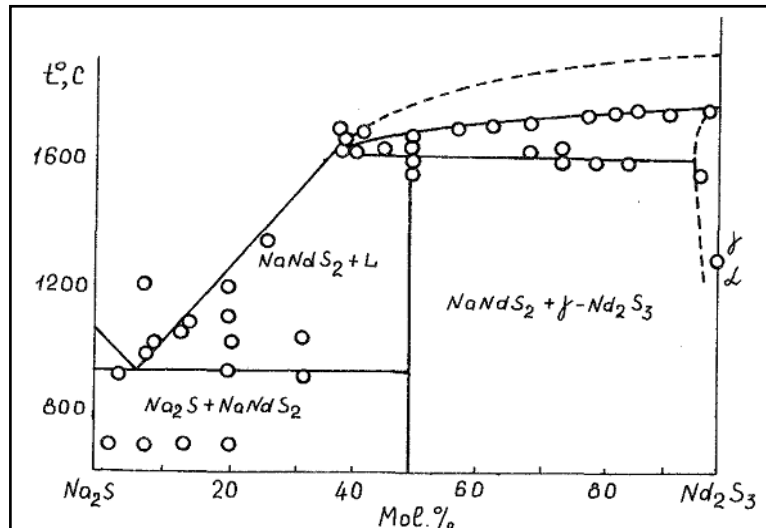


Figure I.7 : Diagramme de phase du système $\text{Na}_2\text{S}-\text{Nd}_2\text{S}_3$.

Avec le site "**materialsproject**" (www.materialsproject.org) ou bien avec "**springer materials**" (www.springermaterials.com) on peut élaborer quel système ternaire ou quaternaire avec un simple clic sur les éléments de tableau périodique. Comme par exemple, les diagrammes de Lithium-Lanthane-Soufre (Li-La-S) et Lithium-Lanthane-Sélénium (Li-La-Se) sont présentés sur la figure I.8. On trouve sur les arêtes du triangle les composés binaires et les composés ternaires tels que LiLaS₂ et LiLaSe₂.

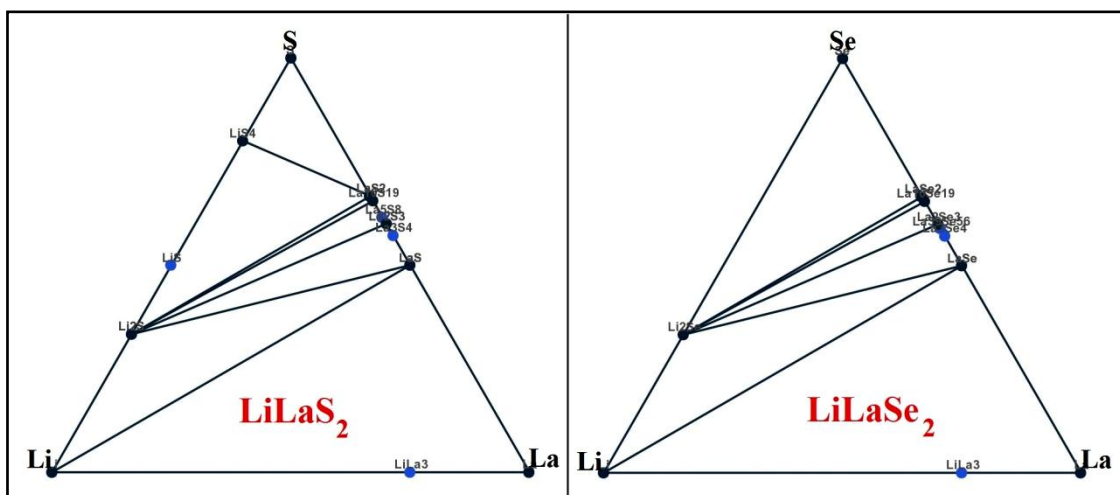


Figure I.8 : Diagramme de phase des systèmes LiLaS_2 et LiLaSe_2 .

D'autre part, les fréquences de vibrations sont déterminées par les spectres de Raman ou d'Infrarouge pour quelques composés ABS_2 [39,46]. On observe des modes doux (avec une fréquence réelle) entre 100 et 300 cm^{-1} pour ces composés. La fréquence est diminuée avec le nombre atomique Z des espèces chimiques, *e.g.* LiSmS_2 246 cm^{-1} → LiDyS_2 264 cm^{-1} → LiHoS_2 268 cm^{-1} , cette diminution s'explique par l'augmentation du rayon ionique des terres rares.

La plupart des composés étudiés dans les références [47,48] présentent deux (02) modes actifs de vibrations de Raman, A_{1g} et E_g , (voir la figure I.9). Les fréquences correspondantes sont collectées dans Tableau I.4.

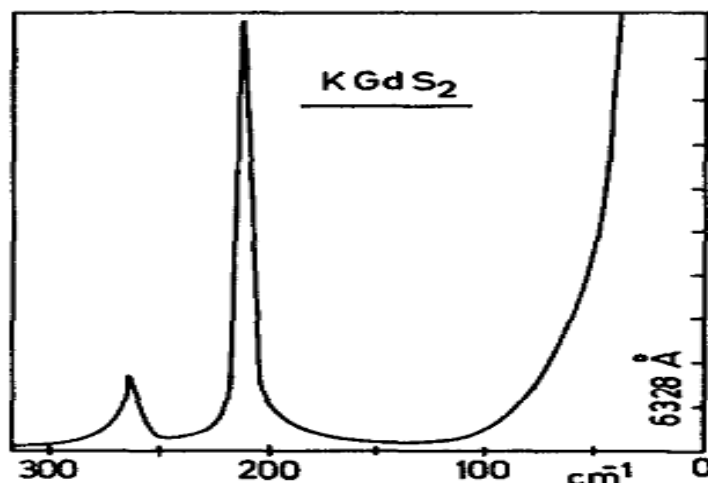


Figure I.9 : Spectre Raman d'un composé $KGdS_2$ [47].

Tableau I.4 : Fréquences actives de Raman pour des composés à base du Soufre [47].

X	$LiXS_2$	$NaXS_2$		KXS_2		
La		disordered structure		197	245	
Pr		(NaCl)		197	251	
Nd		203	258	203	254	
Sm	disordered structure	208	262	206	260	
Eu	(NaCl)	brown compound		brown compound		
Gd		212	268	210	265	
Tb		211	269	209	265	
Dy		216	274	213	270	
Ho	211	?	216	278	215	
Er	219	285	219	280	218	
Yb	spectrum not obtained		(?)	282	spectrum not obtained	
Lu	217	290	greenish compound		220	273
Y	disordered structure		217	278	213	273
	(NaCl)					

Les fréquences des composés contenant Li, Na et K sont presque identiques, la différence étant très faibles et, dans la plupart des cas, peu significatives. Il est bien évident que la nature du cation monovalent n'a pratiquement aucune influence sur les modes de vibrations correspondants. En effet, les fréquences dépendent alors, la nature du cation trivalent (terres rares). Donc l'effet du rayon ionique des terres rares et par conséquent l'effet de la distance terre rare-Soufre est bien évident sur les fréquences de vibrations [47,48].

On peut conclure que les fréquences Raman actives sont essentiellement déterminées par la force de liaison entre l'anion et le cation trivalent. Le cation monovalent ne joue aucun rôle important et doit être pratiquement au repos pendant ces vibrations. Le rôle du cation

trivalent se limite essentiellement à fournir la force de rappel. Les anions ne bougent que pendant les vibrations Raman actives.

Tableau I.5 : Fréquences actives d'Infrarouge pour des composés à base du Soufre [47].

X	LiXS ₂				NaXS ₂				KXS ₂			
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4 not observed	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4 not observed
La									260	218	168	
Pr									sh 270	220		
Nd					275	246	207		sh 260	230		
Sm					sh 277	239	203		sh 265	225		
Eu					sh 280	240	205		sh 270	223		
Gd					sh 280	245	210		276	227		
Tb					sh 280	254	206		279	235		
Dy						249	211		275	230		
Ho	sh 320	260	295			256	213		275	232	178	
Er		260	300			248	212		280	236		
Tm		261	302		288	245	213		282	231		
Yb	sh 330	259	309	165	sh 285	246	213		288	225	183	
Lu	sh 337	262	310	160		257	216		279	233		
Y					309	261	223		304	244	187	

Le Tableau I.5 présente les fréquences actives d'Infrarouge des composés ternaires à base du Soufre. Nous voyons qu'il y'a quatre (04) fréquences d'Infrarouge noté ν_1 , ν_2 , ν_3 et ν_4 dans l'ordre décroissante des fréquences. Ces fréquences sont très sensibles aux masses des cations monovalents [47,48].

PARTIE II

CONCEPTS PHYSIQUES IMPORTANTS

I.4. Introduction

Dans cette partie nous allons présenter brièvement quelques notions théoriques sur les propriétés physiques étudiées au cours de cette thèse : les propriétés électroniques basées sur l'analyse des structures de bandes d'énergies, la notion de l'énergie de la liaison d'un exciton (*exciton binding energy*) et la notion de la masse effective. Nous allons présenter aussi quelques notions importantes sur les propriétés élastiques et diélectriques qui caractérisent les matériaux solides.

I.5. Quelques concepts physiques importants

I.5.1. Structure de bandes et propriétés électroniques

La plupart des propriétés physiques des solides sont directement ou indirectement liées à la structure de la bande électronique. Une étude sur la structure de bandes électroniques dans la première zone **Brillouin** (BZ) est utilisée pour comprendre les propriétés électroniques, et afin d'expliquer quelques phénomènes optiques sachant que les spectres d'absorptions et phénomènes de transport dans le solide.

a. Structure de bandes et densité d'état électroniques

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leurs vecteurs d'ondes \vec{k} . On les représente donc dans l'espace réciproque. Pour nous simplifier la tâche, on les présente pour les points de haute symétrie de la première zone de **Brillouin**.

Les bandes d'énergie se décomposent en bandes de conduction la plus haute, la bande de valence la plus basse et la bande interdite qui les sépare et qui détermine principalement les propriétés de transport du solide. Les matériaux solides peuvent être classés en trois groupes : les conducteurs, les semiconducteurs et les isolants (voir figure I.10). La distinction entre un matériau et un autre dépend de la nature de la structure de bande ; selon le remplissage des bandes et la valeur du gap à $T = 0$ K.

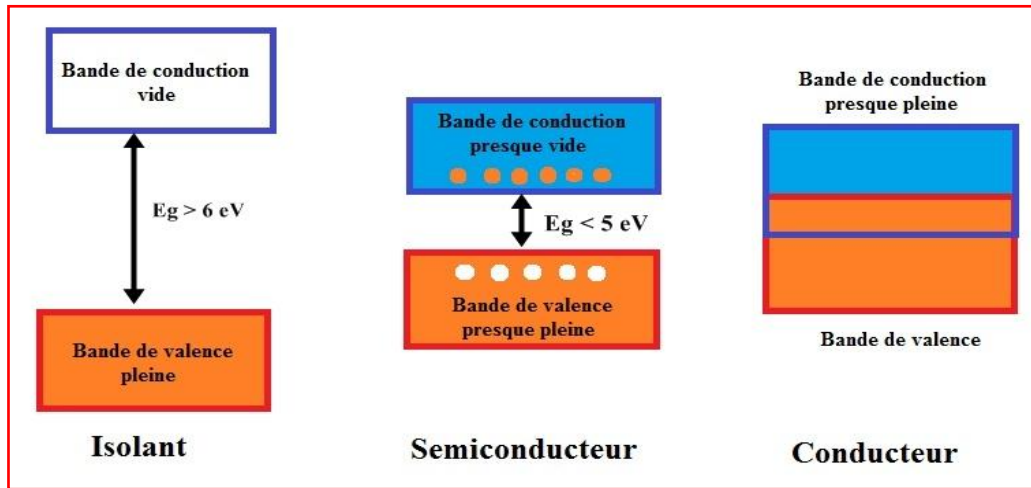


Figure I.10 : Schéma simplifié des positions des bandes d'énergie pour un isolant, un semiconducteur et un métal.

Dans les applications photovoltaïques ou photochimiques, la bande interdite optimale doit être supérieure à 1,1 eV et inférieure à 3 eV [49–52]. Par conséquent, la bande interdite détermine la nature des transitions électroniques de l'état $i(\mathbf{k}) \rightarrow j(\mathbf{k}')$. Dans le calcul de l'absorption via la partie imaginaire de la fonction diélectrique, seules les transitions électroniques directes $i(\mathbf{k}) \rightarrow j(\mathbf{k})$ doivent être prises en compte et comme résultat, les transitions directes entre les bandes seront donc importantes pour les applications de photo conversion énergétique.

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

b. Notion d'une paire électron-trou et d'un exciton

Sans aucune agitation thermique, c'est à dire à température nulle, aucun électron du semiconducteur ne peut se déplacer. D'autre côté, à température ambiante, parce que les constituants (atomes, électrons) du solide s'agitent, quelques électrons sont éjectés de leur place douillette. Ils laissent cette place vacante et on appelle celui-ci un trou. On dit qu'on a créé une paire "électron déplaçable-trou" parce que dès qu'on a un électron déplaçable, on a aussi un trou. On dira par la suite "paire électron-trou".

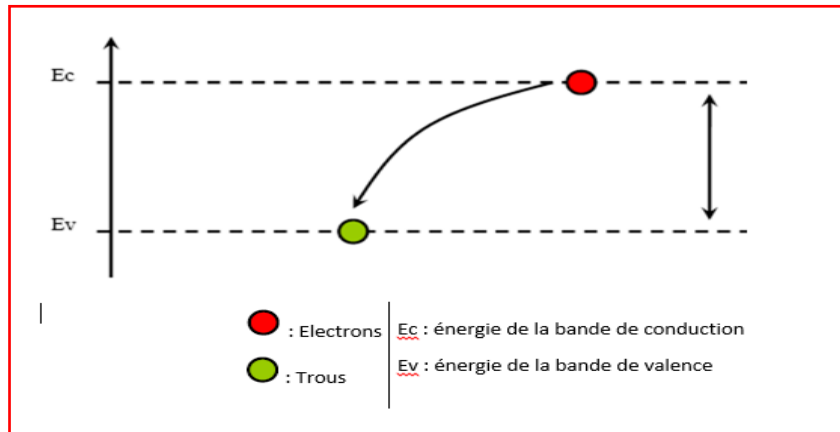


Figure I.11 : Schéma représentatif d'une paire électron-trou.

En physique, un exciton est une quasi-particule que l'on peut voir comme une paire électron-trou liée par des forces de Coulomb. Une analogie souvent utilisée consiste à comparer l'électron et le trou respectivement à l'électron et au proton d'un atome d'hydrogène. Ce phénomène se produit dans les semiconducteurs et les isolants. On distingue généralement deux sortes d'exciton :

L'exciton de **Mott-Wannier** [53], dont le rayon (l'analogie du rayon de Bohr dans l'atome d'hydrogène) est nettement plus grand que le paramètre de maille du matériau cristallin dans lequel il se produit. Généralement, il caractérise les semiconducteurs inorganiques. L'exciton de **Frenkel** [54], beaucoup plus petit, qui se produit quand la constante diélectrique du matériau est plus faible, typiquement, il caractérise les matériaux organiques. Dans la figure I.12, on présente la différence entre les deux modèles.

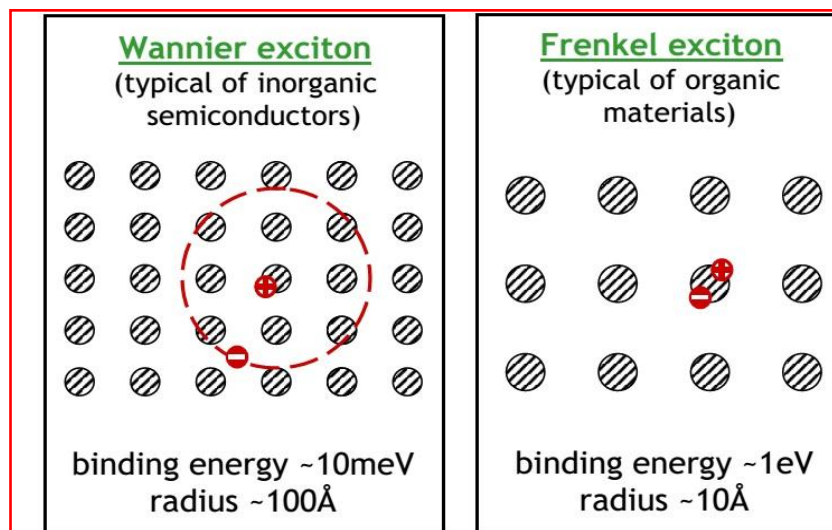


Figure I.12 : Schéma simplifié la différence entre l'exciton de **Frenkel** et l'exciton de **Wannier-Mott**.

Dans les semiconducteurs, l'exciton se manifeste par la présence d'un pic d'absorption situé à une énergie plus faible que l'énergie de bande interdite du matériau. La différence entre les

deux énergies est l'énergie de liaison E_b de l'exciton, et le pic excitonique n'est observable que lorsque l'énergie de liaison n'est pas négligeable devant l'énergie thermique : $K_B T < E_b$.

c. Energie de liaison d'un exciton

L'énergie de liaison de l'exciton (*exciton binding energy*) notée E_b est l'énergie électron-trou qui doit être basse que possible pour faciliter la dissociation. L'énergie thermique est capable de dissocier l'exciton signifie que le E_b doit être inférieur à $K_B T$ c.à.d. environ 25 meV à la température ambiante. De plus, il est bien connu que la force électrostatique F entre les électrons et les trous dans un environnement diélectrique est liée à la valeur de la constante diélectrique (ϵ_r) :

$$F = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R^2} \quad (1)$$

La force électrostatique est proportionnelle à l'inverse de la constante diélectrique, où la grande valeur de constante diélectrique affaiblit les interactions Coulombiennes entre électrons et trous, conduisant à une faible énergie de liaison E_b . Cette faible énergie est bénéfique pour le processus de séparation des électrons et des trous [55]. D'après les littératures scientifiques, nous remarquons que les valeurs de E_b sont inférieures à 25 meV dans les matériaux utilisés pour les applications photovoltaïques de façon que la valeur ϵ_r devient supérieure à 10, (voir le Tableau I.6).

L'énergie de liaison E_b de l'exciton est calculée à l'aide du modèle de **Wannier** [56], dans lequel l'exciton est traité comme un atome d'hydrogène, et le trou étant comme un proton. Il est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$E_b = E_H \frac{\mu}{\epsilon_r^2} \quad (2)$$

E_H est l'énergie de l'orbitale 1s de l'hydrogène (-13,6 eV), ϵ_r est la constante diélectrique et μ est la masse réduite de l'exciton, et on peut calculer cette dernière à l'aide de la formule suivante:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (3)$$

d. La masse effective et la mobilité électronique

La masse effective m^* est la masse qu'aura un électron placé dans un potentiel périodique et accéléré par un champ électrique ou magnétique. Selon où l'électron se trouve dans un état énergétique, sa masse effective sera positive ou négative. Les états correspondant à une masse effective positive sont localisés au voisinage de la limite inférieure de la bande (bande

conduction) et de courbure dirigée vers le haut. Les états correspondant à une masse effective négative se trouvent au voisinage de la limite supérieure de la bande (bande valence). La signification physique de la masse effective négative est que lors du passage d'un état k à un état voisin $k+\Delta k$, le transfert de quantité de mouvement du réseau à l'électron est supérieur à celui de la force appliquée sur l'électron. La masse effective est liée à la mobilité des porteurs de charges et a la forme d'un tenseur. Cependant pour une relation parabolique $E(k)$, et aux extrémités des bandes où nous prenons les électrons comme des particules libres, cette grandeur devient un scalaire. Le calcul de la masse effective se fait au minimum de la bande de conduction au voisinage d'un point de symétrie en utilisant la relation :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial^2 k} \quad (4)$$

Où E et k sont respectivement l'énergie de l'électron et le vecteur d'onde dans un potentiel périodique.

La mobilité des porteurs de charge dans ces systèmes est un paramètre important pour caractériser le matériau utilisé, elle est directement liée à la masse effective (m^*) et le temps de collision (τ) des porteurs de charge libres. Selon la relation d'Einstein on a :

$$\mu = e \frac{\tau}{m^*} \quad (5)$$

La mobilité des porteurs de charge est élevée si la masse effective est faible. D'autre côté, les porteurs de charge sont délocalisés, ce qui signifie que le temps de collision (τ) est élevé, ce qui est obtenu dans un semiconducteur sans défauts. En générale, la masse effective trouvée dans les semiconducteurs utilisés dans les dispositifs photovoltaïques est inférieur de $0,5 m_0$ donne une bonne mobilité. Le Tableau I.6 présente la masse effective d'électrons et des trous de semiconducteurs couramment utilisés dans les dispositifs photovoltaïques et photochimique.

Tableau I.6 : Propriétés des semiconducteurs utilisés dans les applications photovoltaïques.

Compounds	E_g (eV)	m_h^*	m_e^*	ϵ_r	E_b (meV)
CH₃NH₃PbI₃	1.6 ^[57]	0.1 ^[58]	0.1 ^[58]	9-10 ^[57]	2-55 ^[57]
Si	1.17 ^[59]	0.54 ^[59]	0.19 ^[59]	12.1 ^[59]	15 ^[60]
Ge	0.74 ^[59]	0.04 ^[59]	0.08 ^[59]	16 ^[59]	4 ^[60]
CdS	2.48 ^[59]	0.7 ^[59]	0.25 ^[59]	8.3 ^[59]	27 ^[61]
CdSe	1.73 ^[59]	0.45 ^[59]	0.11 ^[59]	9.1 ^[59]	15 ^[59]
CdTe	1.47 ^[59]	0.12 ^[59]	0.09 ^[59]	10.4 ^[59]	10 ^[62]
ZnO₂	3.4 ^[59]	0.59 ^[59]	0.28 ^[59]	7.8 ^[59]	60 ^[63]
SrSnS₃	1.6 ^[50]	0.12 ^[50]	0.18 ^[50]	-	42.7 ^[50]
SrSnSe₃	0.9 ^[50]	0.23 ^[50]	0.43 ^[50]	-	9.6 ^[50]
GaAs	1.52 ^[64]	0.55 ^[65]	0.07 ^[64]	12.9 ^[66]	5 ^[67]

I.5.2. Constantes élastiques et conditions de stabilité mécanique

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

$$\sigma_{ij} = \sum_{ijkl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (6)$$

Où σ_{ij} , C_{ijkl} et ε_{kl} sont les tenseurs de contrainte, des constantes élastiques et les tenseurs de déformation respectivement.

a. Tenseurs des constants élastiques

a.1. Le tenseur des contraintes et tenseur de déformations

Les contraintes appliquées à un cristal et les déformations résultantes sont représentées par les tenseurs de 2^{ème} ordre:

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad \varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}$$

Et à partir la transformation de **Voigt** [68], on peut écrire la loi de **Hooke** comme suivante :

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix}$$

Dans la notation σ_{ij} , l'indice i indique la direction de la force, et l'indice j réfère la normale au plan sur lequel s'applique la force (voir figure I.13). On peut calculer théoriquement la contrainte par :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \varepsilon_{kl}, \quad (7)$$

Sachant que : $C_{ijkl} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}}$ (8)

Les éléments du tenseur des déformations ε_{ij} sont définis d'une façon générale par la relation suivante :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (9)$$

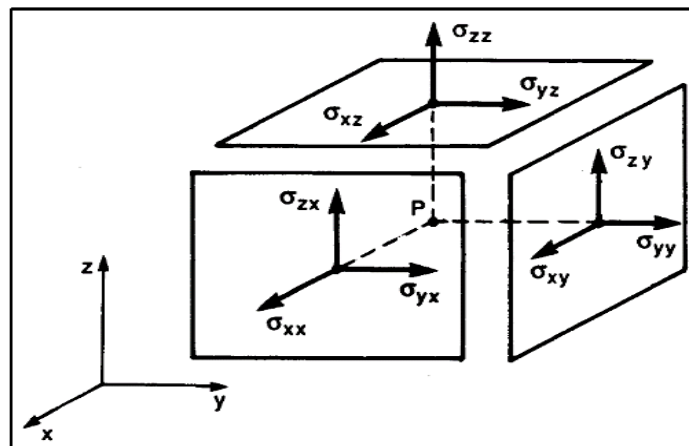


Figure I.13 : Les composantes du tenseur des contraintes [69].

a.2. Effet de la symétrie

Les propriétés de symétrie des cristaux ont pour effet de réduire le nombre de constantes élastiques indépendantes ; le nombre de constantes indépendantes décroît avec l'augmentation de la symétrie cristalline. Le nombre de constantes élastiques indépendantes et leur anisotropie sont étroitement liés à la structure cristalline (selon le groupe de symétrie); il en résulte que 13 constantes pour les cristaux monocliniques, 9 pour les matériaux possédant une structure orthorhombique, 6 ou 7 pour le trigonal et le tétragonal, 5 pour l'hexagonale, et 3 pour les cristaux cubiques [70].

b. Condition de stabilité

L'une des propriétés importantes qui découle de l'étude des propriétés élastique d'un solide est sa stabilité mécanique. Cette stabilité mécanique a été originellement formulée par les deux chercheurs **Born** et **Huang** [71], qui ont montré qu'il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques, tout en considérant l'énergie interne d'un cristal positive pour des petites déformations. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques soit positivement définie (critère de **Born**). Une matrice est positivement définie si les déterminants des matrices d'ordres successifs qui la composent sont tous positifs. Pour un cristal à symétrie cubique cela donne :

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > C_{12}, C_{11} + 2C_{12} > 0$$

Pour un cristal à symétrie Hexagonal on a :

$$\begin{cases} C_{11} > |C_{12}| ; 2C_{13}^2 < C_{33}(C_{11} + C_{12}) \\ C_{44} > 0 ; C_{66} > 0 \end{cases}$$

Pour un cristal à symétrie Rhomboédrique on a :

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

I.5.3. Les terres rares

Les terres rares sont un groupe de métaux aux propriétés voisines comprenant le Scandium (Sc), l'Yttrium (Y), et les quinze (15) Lanthanides. Ces métaux sont, contrairement à ce que suggère leur appellation, assez répandus dans la croûte terrestre, à l'égal de certains métaux usuels tels que le cuivre, le cobalt et le zinc [72]. Sous forme élémentaire, les terres rares ont un aspect métallique et sont assez tendres, malléables et ductiles. Ces éléments sont chimiquement assez réactifs, surtout à des températures élevées ou lorsqu'ils sont finement divisés. La première découverte pour les terres rares est en début de l'année **1787** par le minéralogiste suédois **Carl Axel Arrhenius** [73], le premier élément découvert c'est le Yttrium (Y), voir le diagrammes des découvertes des terres rares.

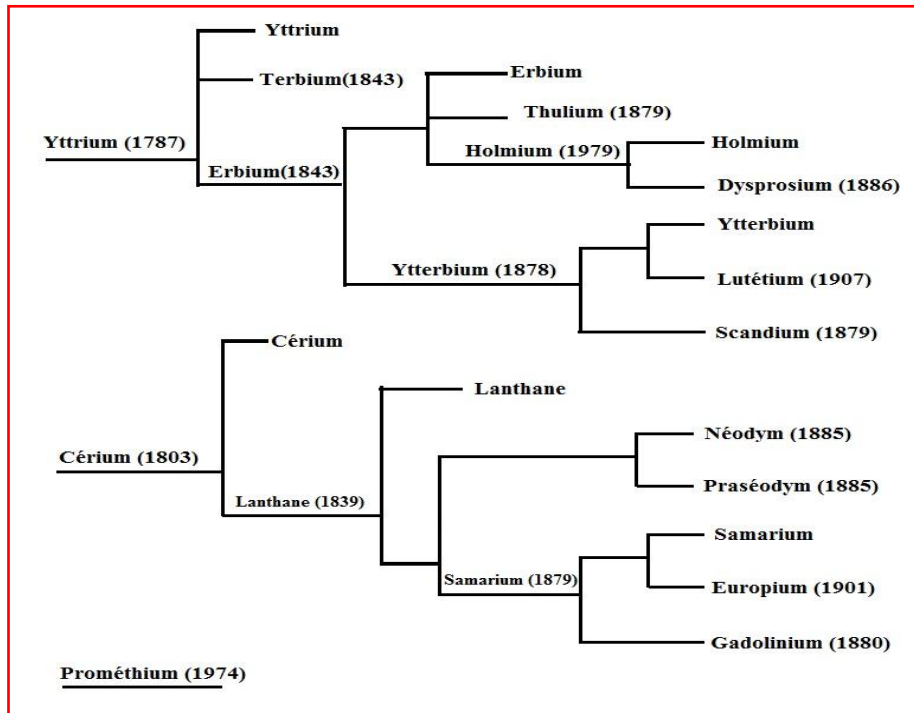


Figure I.14 : Diagramme des découvertes des terres rares. Les dates entre parenthèses sont les dates d'annonces des découvertes [74].

Les terres rares entrent dans la fabrication des gammes actuelles de Smartphones, des tablettes tactiles, des télévisions à écran plat, des mémoires d'ordinateurs, la production d'aimants dits de métaux rares, la production de batteries à haute densité d'énergie particulièrement pour les véhicules hybrides et électriques et la production des lasers notamment.

Comme les terres rares ont des propriétés chimiques très voisines, il est difficile de les séparer. Leurs propriétés électromagnétiques proviennent de leur configuration électronique avec remplissage progressif de la sous-couche $4f$, à l'origine du phénomène appelé "contraction des lanthanides".

a. Propriétés fondamentales des terres rares

Les terres rares possèdent un certain nombre de particularités touchant par exemple, à leur configuration électronique, à leur rayon ionique, ou à d'autres propriétés chimiques, nous allons passer rapidement en revue les plus intéressantes d'entre elles.

a.1. Rayons ioniques et coordinence

Les ions de terres rares trivalents possèdent des rayons ioniques relativement différents (Tableau I.7). Le rayon ionique va en décroissant dans le sens des numéros atomiques

croissants du Lanthane au Lutétium, ce phénomène est souvent désigné sous le terme de "contraction".

Tableau I.7 : Rayon ionique et le numéro atomique des atomes de terres rares.

Symbole	Dénomination	Numéro at.	masse atomique (g/mol ⁻¹)	rayon ionique Ln ³⁺ (Å)
Y	Yttrium	39	88,91	0,88
La	Lanthane	57	138,91	1,061
Ce	Cérium	58	140,12	1,034
Pr	Praséodyme	59	140,91	1,013
Nd	Néodyme	60	144,24	0,995
Pm *	Prométhéum	61	147	
Sm	Samarium	62	150,35	0,964
Eu	Europium	63	151,96	0,950
Gd	Gadolinium	64	157,25	0,938
Tb	Terbium	65	158,92	0,923
Dy	Dysprosium	66	162,50	0,908
Ho	Holmium	67	164,93	0,894
Er	Erbium	68	167,26	0,881
Tm	Thulium	69	168,93	0,869
Yb	Ytterbium	70	173,04	0,858
Lu	Lutétium	71	174,97	0,848

* cet élément est radioactif, il n'existe pas à l'état naturel

a.2. Electronégativité, degré d'oxydation et acidité des ions

Les terres rares sont des éléments très faiblement électronégatifs (~1.1-1.2). Le degré d'oxydation normal des terres rares est III (+3), mais quelques éléments ont la possibilité de stabiliser des degrés d'oxydation supérieurs (IV (+5) pour le Cérium), ou inférieur (II (+2) pour l'Europium, l'Ytterbium, et le Samarium) en se rapprochant de l'état vide, semi complet ou complet de la couche 4f pour ces degrés d'oxydation. On observe alors des variations importantes des propriétés chimiques des sels et oxydes [73].

Les cations de terres rares trivalents sont peu acides ; les hydroxydes précipitent entre pH = 6,3 (Lu) et pH = 7,8 (La), le Cérium (+5) est très acide.

b. Quelques propriétés et applications de terres rares

Les applications des terres rares sont très variées, à la fois par les phénomènes physiques qu'elles exploitent, et par les domaines commerciaux concernés. Les lanthanides sont utilisés pour leur propriétés luminescentes, colorantes, magnétiques, électriques, catalytiques, réfractaires et métalliques, dans des secteurs aussi divers que l'électronique, l'industrie du verre, l'éclairage, la catalyse industrielle ... etc. [75].

Nous parlerons très brièvement des principales applications des terres rares au stade industriel.

b.1. Applications électroniques

On utilise beaucoup les propriétés de luminescence des terres rares. En effet, sous l'influence d'une radiation, la plupart des terres rares émettent des radiations lumineuses dans une large gamme de longueur d'onde, et souvent selon des raies étroites et très intenses. Cette propriété permet d'employer des composés de terres rares comme luminophores pour la télévision couleur. Ces phénomènes de luminescence sont également utilisés pour améliorer le rendu des couleurs des tubes fluorescents, on les utilise aussi dans le domaine du marquage des objets.

Les terres rares sont également très appréciées pour leurs propriétés magnétiques, on peut les engager dans des structures où apparaîtront des composés de terres rares ferromagnétiques, antiferromagnétiques, ou ferrimagnétiques. Ces propriétés permettent la fabrication d'aimant permanents.

b.2. Applications électriques

On emploie souvent les oxydes de terres rares dans les condensateurs céramiques de qualité afin de limiter la variation de la capacité avec la température, certaines céramiques contenant des lanthanides constituent d'excellents supraconducteurs à haute température critique.

b.3. Industrie du verre

La plupart des terres rares possédant des spectres d'absorption étroits dans un large domaine de longueur d'onde, il en résulte des couleurs assez pures et brillantes, ce qui permet de les employer pour des verres techniques ou en verrerie d'art. Par effet de compensation optique on peut aussi les utiliser pour décolorer les verres. De plus des composés de terres rares non absorbants permettent d'augmenter l'indice de réfraction, ce qui est très utilisé pour les verres optiques.

b.4. Catalyse

Les terres rares sont aussi employées pour leurs propriétés chimiques ; alors on n'a pas besoin de les séparer, c'est particulièrement le cas lors de leur utilisation comme catalyseur, principalement pour le craquage de dérivés pétroliers (25% des oxydes de terres rares). Des études portent également sur leur utilisation pour les pots d'échappements catalytiques pour automobiles.

b.5. Métallurgie

Les métaux des terres rares sont employés comme additifs en métallurgie, principalement lors de la fabrication de fontes et d'aciers spéciaux dont on améliore ainsi leur résistance, on utilise alors un mélange de terres rares légères.

Certains alliages de terres rares présentent également la propriété de capter l'hydrogène, ce qui présente un intérêt en vue de stocker ce gaz.

I.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté quelques propriétés physiques de matériaux ABX_2 . Les matériaux ABX_2 cristallisent dans des structures cubiques, hexagonales et rhomboédriques. Grace à leurs larges bandes interdites, les composés ternaires à base de Soufre sont des matériaux candidats pour les applications optiques surtout pour la luminescente. Les propriétés magnétiques, de point de vue technologique, attirent l'attention et très intéressant à étudier pour ces composés. Quelques concepts physiques importants tels que les propriétés structurales, électroniques, diélectriques et élastiques ont été présentés. Et puisque les terres rares sont les éléments les plus importants dans cette étude, nous avons les présenté particulièrement en montrant leurs applications dans les divers domaines industriels et aussi leurs propriétés intrinsèques.

Références

- [1] J. Fábry, L. Havlák, M. Dušek, P. Vaněk, D. Jan, K. Jurek, Structure determination of $KLaS_2$, $KPrS_2$, $KEuS_2$, $KGdS_2$, $KLuS_2$, KYS_2 , $RbYS_2$, $NaLaS_2$ and crystal- chemical analysis of the group 1 and thallium(I) rare-earth sulfide series., *Acta Crystallographica Section B*. 70 (2014) 10–12. doi:10.1107/S2052519213034416.
- [2] B. Deng, D.E. Ellis, J.A. Ibers, New Layered Rubidium Rare-Earth Selenides: Syntheses, Structures, Physical Properties, and Electronic Structures for $RbLnSe_2$, *Inorganic Chemistry*. 41 (2002) 5716–5720. doi:10.1021/ic020324j.
- [3] V. Jarý, L. Havlák, J. Bárta, M. Buryi, E. Mihóková, M. Rejman, V. Laguta, M. Nikl, Optical, structural and paramagnetic properties of Eu-doped ternary sulfides $ALnS_2$ ($A = Na, K, Rb$; $Ln = La, Gd, Lu, Y$), *Materials*. 8 (2015) 6978–6998. doi:10.3390/ma8105348.
- [4] Y.S. and M.H.N. Nisar Ahmed, Jawad Nisar, R Kouser, Azeem G Nabi, S Mukhtar, Study of electronic, magnetic and optical properties of KMS_2 ($M=Nd, Ho, Er$ and Lu): first principle calculations, *IOP Science*. (2017).
- [5] J. Shi, T.F.T. Cerqueira, W. Cui, F. Nogueira, S. Botti, M.A.L. Marques, High-throughput search of ternary chalcogenides for p-type transparent electrodes, *Scientific Reports*. 7 (2017) 1–13. doi:10.1038/srep43179.
- [6] V. Jarý, L. Havlák, J. Bárta, E. Mihoková, M. Buryi, M. Nikl, $ALnS_2:RE$ ($A=K, Rb$; $Ln=La, Gd, Lu, Y$): New optical materials family, *Journal of Luminescence*. 170 (2016) 718–735. doi:10.1016/j.jlumin.2015.08.080.

- [7] D.T. Mehring, S.S. Waukesha, Luminescent Sulfides Of Monovalent And Trivalent Cations, 1 (1997) 849–851. doi:10.1074/JBC.274.42.30033.(51).
- [8] Hidetoshi Masuda, T. Fujino, N. Sato, K. Yamada, ELECTRICAL PROPERTIES OF Na₂US₃, NaGdS₂ AND NaLaS₂, Materials Research Bulletin. 34 (1999) 1291–1300.
- [9] L.J. Butts, N. Strickland, B.R. Martin, Synthesis of layered sodium lanthanum selenide through ion exchange reactions, Materials Research Bulletin. 44 (2009) 854–859. doi:10.1016/j.materresbull.2008.09.012.
- [10] X. Luo, L. Ma, M. Xing, Y. Fu, X. Zhou, M. Sun, Preparation of NaGdS₂ via thermolysis of Gd[S₂CN(C₄H₈)]₃-phen complexes and sodium diethyldithiocarbamate mixtures, Materials Research Bulletin. 48 (2013) 1999–2001. doi:10.1016/j.materresbull.2013.01.010.
- [11] D.O. Kipp, T.A. Vanderah, Synthesis Of (A-NaFeO₂-Type UYS₂ By An Ion-Exchange Reaction., Mat. Res. Bull. 25 (1990) 933–937.
- [12] J. Zhang, L. Zhang, J. Ren, L. Zhang, Y. Luo, S. Lü, Near-infrared luminescence characteristics of Yb³⁺- and Er³⁺-codoped NaYS₂ powder material, Journal of Luminescence. 152 (2014) 145–147. doi:10.1016/j.jlumin.2013.12.002.
- [13] R. Ballestracci, E.F. Bertaut, Étude cristallographique de sulfures de terres rares et de sodium, Bulletin De La Societe Francaise Mineralogie Et De Cristallographie. 87 (1964) 512–517.
- [14] R. Ballestracci, E. Bertaut, Etude cristallographique de nouveaux seleniures des terres rares et de sodium, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 88 (1965) 207–210.
- [15] V.K. Seeger, R. Hoppe, Terniire Oxide der Seltenen Erden vom Typ RbSEO₂, Zeitschrift Fiir Anorganische Und Allgemeine Chemie. 365 (1969) 22–25. doi:10.1007/s10067-009-1224-x.
- [16] T. Ohtani, H. Honjo, H. Wada, Synthesis, order-disorder transition and magnetic properties of LiLnS₂, LiLnSe₂, NaLnS₂ and NaLnSe₂ (Ln=Lanthanides), Materials Research Bulletin. 22 (1987) 829–840. doi:10.1016/0025-5408(87)90038-9.
- [17] L. Havlák, V. Jarý, M. Rejman, E. Mihóková, J. Bárta, M. Nikl, Luminescence characteristics of doubly doped KLuS₂:Eu, RE (RE = Pr, Sm, Ce), Optical Materials. 41 (2015) 94–97. doi:10.1016/j.optmat.2014.08.002.
- [18] T.A. Pomelova, S.E. Khandarkhaeva, T.Y. Podlipskaya, N.G. Naumov, Top-down synthesis and characterization of exfoliated layered KLnS₂ (Ln = La, Ce, Gd, Yb, Lu) nanosheets, their colloidal dispersions and films, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 504 (2016) 298–304. doi:10.1016/j.colsurfa.2016.05.075.
- [19] Y. Ding, J. Gu, T. Zhang, A.X. Yin, L. Yang, Y.W. Zhang, C.H. Yan, Chemoaffinity-mediated synthesis of NaRES₂-based nanocrystals as versatile nano-building blocks and durable nano-pigments, Journal of the American Chemical Society. 134 (2012) 3255–3264. doi:10.1021/ja211103b.
- [20] J. Šulc, R. Švejkar, M. Fibrich, H. Jelínková, L. Havlák, V. Jarý, M. Ledinský, M. Nikl, J. Bárta, M. Buryi, R. Lorenzi, F. Cova, A. Vedda, Infrared spectroscopic properties of low-phononlanthanide-doped KLuS₂ crystals, Journal of Luminescence. (2019). doi:10.1016/j.jlumin.2019.03.005.
- [21] J. Fábry, L. Havlák, M. Dušek, P. Vaněk, J. Drahoukoupil, K. Jurek, Structure determination of KLaS₂, KPrS₂, KEuS₂, KGdS₂, KLuS₂, KYS₂, RbYS₂, NaLaS₂ and crystal-chemical analysis of the group 1 and thallium(I) rare-earth sulfide series, Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. 70 (2014) 360–371. doi:10.1107/S2052520613034574.
- [22] K. Stöwe, C. Napoli, S. Appel, Synthesen und Kristallstrukturen von neuen Alkalimetall-Selten-Erd- Telluriden der Zusammensetzungen KLnTe₂ (Ln = La, Pr, Nd, Gd), RbLnTe₂ (Ln = Ce, Nd) und CsLnTe₂ (Ln = Nd), Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie. 629 (2003) 1925–1928. doi:10.1002/zaac.200300167.
- [23] J.M. Babo, T. Schleid, Two alkali-metal yttrium tellurides: Single crystals of trigonal KYTe₂ and hexagonal RbYTe₂, Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie. 635 (2009) 1160–1162. doi:10.1002/zaac.200900029.
- [24] F.A. Benko, F.P. Koffyberg, Preparation and structure of sodium rare-earth Sulfides, NaLnS₂ (Ln = rare earth elements), Mat. Res. Bull. 19 (1984) 1215–1220.
- [25] W. Bronger, W. Bruiggemann, M. Ahe von der, D. Schmitz, Zur Synthese und Struktur ternfirer Chalcogenide der Seltenen Erden Al nX₂ mit A= Alkalimetall und X = Schwefel, Selen oder Tellur*, Journal of Alloys and Compounds. 200 (1993) 205–210.
- [26] L. Havlák, J. Fábry, M. Henriques, M. Dušek, Structure determination of KScS₂, RbScS₂ and

- KLnS₂ (Ln = Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Tm and Yb) and crystal-chemical discussion, *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry*. 71 (2015) 623–630. doi:10.1107/S2053229615011833.
- [27] A. Verheijen, W. Van Enckevort, J. Bloem, L. Giling, Flux Growth, Analysis and Crystallographic Aspects of Alkali Rare Earth Sulfides, *Journal de Physique*. C3 (1975) 3–39.
- [28] C. Delmas, J. Fouassier, B. Claude, P. Hagenmuller, Electrochemical intercalation of sodium in Na_xCoO₂ bronzes, *Solid State Ionics*. 3 (1981) 165–169. doi:10.1016/0167-2738(88)90351-7.
- [29] R. Clos, M. Devalette, C. Fouassier, P. Hagenmuller, Sur deux nouveaux oxydes doubles KCeO₂ et KPrO₂ à structure NaFeO₂. Les solutions solides, *Mat. Res. Bull.* 5 (1970) 179–184.
- [30] M. Brunel, F. De Bergevin, M. Gondrand, Determination theorique et domaines d'existence des differentes surstructures dans les composes A₃+B₁+X₂₂- de type NaCl, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 33 (1972) 1927–1941. doi:10.1016/S0022-3697(72)80492-X.
- [31] V. Jarý, L. Havlák, J. Bárta, E. Mihóková, M. Nikl, Luminescence and structural properties of RbGdS₂ compounds doped by rare earth elements, *Optical Materials*. 35 (2013) 1226–1229. doi:10.1016/j.optmat.2013.01.028.
- [32] V. Jarý, L. Havlák, J. Bárta, E. Mihóková, P. Průša, M. Nikl, Optical properties of Ce³⁺-doped KLuS₂ phosphor, *Journal of Luminescence*. 147 (2014) 196–201. doi:10.1016/j.jlumin.2013.11.013.
- [33] D.O. Kipp, T.A. Vanderah, Synthesis of α-NaFeO₂-type LiYS₂ by anion-exchange reaction, *Materials Research Bulletin*. 25 (1990) 933–937. doi:10.1016/0025-5408(90)90072-A.
- [34] L. Havlák, V. Jarý, M. Nikl, P. Boháček, J. Bárta, Preparation, luminescence and structural properties of RE-doped RbLaS₂ compounds, *Acta Materialia*. 59 (2011) 6219–6227. doi:10.1016/j.actamat.2011.06.019.
- [35] V. Jarý, L. Havlák, J. Bárta, M. Nikl, Preparation, luminescence and structural properties of rare-earth-doped RbLuS₂ compounds, *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*. 6 (2012) 95–97. doi:10.1002/pssr.201105481.
- [36] V. Jarý, L. Havlák, J. Bárta, E. Mihóková, P. Průša, M. Nikl, Optical properties of Eu²⁺-doped KLuS₂ phosphor, *Chemical Physics Letters*. 574 (2013) 61–65. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2013.05.001.
- [37] G. Quezel, R. Ballestracci, J. Rossat-Mignod, Proprietes magnetiques des oxysulfures de terres rares, *Phys. Chem. Solids*. 31 (1970) 669–684.
- [38] P. Strange, A. Svane, W.M. Temmerman, Z. Szotek, H. Winter, Understanding the valency of rare earths from first-principles theory, *Nature*. 399 (1999) 756–758. doi:10.1038/21595.
- [39] J.P. Cotter, J.C. Fitzmaurice, I.P. Parkin, New Routes to Alkali-metal-Rare-earth-metal Sulfides, *J. Mater. Chem.* 4 (1994) 1603–1609.
- [40] H. Lueken, W. Brüggemann, W. Bronger, J. Fleischhauer, Magnetic properties of NaCeS₂ between 3.7 and 297 K, *Journal of The Less-Common Metals*. 65 (1979) 79–88. doi:10.1016/0022-5088(79)90154-1.
- [41] M. Duczmal, L. Pawlak, Magnetic properties of TlLnS₂ compounds (Ln Nd, Gd, Dy, Er and Yb), *Journal of Alloys and Compounds*. 209 (1994) 271–274. doi:10.1016/0925-8388(94)91112-6.
- [42] M. Duczmal, L. Pawlak, Magnetic-Properties of TlLnS₂ Compounds (Ln-Tb, Ho and Tm), *Journal of Alloys and Compounds*. 219 (1995) 189–192. doi:10.1016/0925-8388(94)05028-7.
- [43] T. Heinze, W. Urland, Neue ternare Selenide der Lanthanide durch Reduktion der Sesquiselenide, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*. 620 (1994) 1698–1701.
- [44] T. Heinze, W. Urland, New ternary selenides of lanthanides prepared by reduction of the sesquiselenides, *Journal of Alloys and Compounds* 225. 225 (1995) 178–180.
- [45] A.A. Eliseev, G.M. Kuzmichyeva, Chapter 89 Phase equilibrium and crystal chemistry in rare earth ternary systems with chalcogenide elements, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. 13 (1990) 191–281. doi:10.1016/S0168-1273(05)80132-1.
- [46] P. Brüesch, C. Schüler, Raman And Infrared Spectra of Crystals With The Cadmium Chloride Structure, *J. Phys. Chem. Solids*. 32 (1971) 1025–1038. doi:https://doi.org/10.1016/S0022-3697(71)80347-5.
- [47] P. Tarte, M. Tromme, A. Rulmont, Vibrational spectrum of ABO₂ and ABS₂ compounds with the rhombohedral α-NaFeO₂ Structure, *Spectrochimica Acta*. 28 (1972) 1709–1720.
- [48] P. Brüesch, C. Schüler, Raman and infrared spectra of crystals with α-NaFeO₂ structure, *J. Phys.*

- Chem. Solids. 32 (1971) 1025–1038. doi:[https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(71\)80347-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(71)80347-5).
- [49] Q. Xu, D. Yang, J. Lv, Y.-Y. Sun, L. Zhang, Perovskite Solar Absorbers: Materials by Design, *Small Methods*. 2 (2018) 1700316–1700335. doi:10.1002/smt.201700316.
- [50] M.G. Ju, J. Dai, L. Ma, X.C. Zeng, Perovskite Chalcogenides with Optimal Bandgap and Desired Optical Absorption for Photovoltaic Devices, *Advanced Energy Materials*. 7 (2017) 1700216–1700223. doi:10.1002/aenm.201700216.
- [51] A. Jodlowski, D. Rodríguez-Padrón, R. Luque, G. de Miguel, Alternative Perovskites for Photovoltaics, *Advanced Energy Materials*. 21 (2018) 1703120–1703144. doi:10.1002/aenm.201703120.
- [52] Y. Moriya, T. Takata, K. Domen, Recent progress in the development of (oxy)nitride photocatalysts for water splitting under visible-light irradiation, *Coordination Chemistry Reviews*. 257 (2013) 1957–1969. doi:10.1016/j.ccr.2013.01.021.
- [53] P. Brüesch, C. Schüller, Raman and infrared spectra of crystals with α -NaFeO₂ structure, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 32 (1971) 1025–1038. doi:10.1016/S0022-3697(71)80347-5.
- [54] L.R. Vurgaftman, I.; Meyer, J. R.; Ram-Mohan, Band parameters for III--V compound semiconductors and their alloys, *Journal of Applied Physics*. 89 (2001) 5815–5875.
- [55] T. Le Bahers, M. Rérat, P. Sautet, Semiconductors used in photovoltaic and photocatalytic devices: Assessing fundamental properties from DFT, *Journal of Physical Chemistry C*. 118 (2014) 5997–6008. doi:10.1021/jp409724c.
- [56] A. V. Rodina, M. Dietrich, A. Göldner, L. Eckey, A. Hoffmann, A.L. Efros, M. Rosen, B.K. Meyer, Free excitons in wurtzite GaN, *Physical Review B*. 64 (2001) 115204. doi:10.1103/PhysRevB.64.115204.
- [57] K. Galkowski, A. Mitioglu, A. Miyata, P. Plochocka, O. Portugall, G.E. Eperon, J.T.W. Wang, T. Stergiopoulos, S.D. Stranks, H.J. Snaith, R.J. Nicholas, Determination of the exciton binding energy and effective masses for methylammonium and formamidinium lead tri-halide perovskite semiconductors, *Energy and Environmental Science*. 9 (2016) 962–970. doi:10.1039/c5ee03435c.
- [58] A. Miyata, A. Mitioglu, P. Plochocka, O. Portugall, J.T.W. Wang, S.D. Stranks, H.J. Snaith, R.J. Nicholas, Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic-inorganic tri-halide perovskites, *Nature Physics*. 11 (2015) 582–587. doi:10.1038/nphys3357.
- [59] M. Henini, *Semiconductors: Data Handbook*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2004. doi:10.1016/j.mejo.2004.04.001.
- [60] J. Pelant, Ivan and Valenta, *Luminescence spectroscopy of semiconductors*, Oxford University Press, 2012.
- [61] J. Zhang, T. Ruf, R. Lauck, M. Cardona, Isotope effects on exciton energies in CdS, *Physical Review B*. 57 (1998) 9716–9722. doi:10.1142/2508.
- [62] T. Taguchi, J. Shirafuji, Y. Inuishi, Excitonic emission in cadmium telluride, *Physica Status Solidi (B)*. 68 (1975) 727–738. doi:10.1002/pssb.2220680234.
- [63] A. Teke, Ü. Özgür, S. Doğan, X. Gu, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, H.O. Everitt, Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO, *Physical Review B*. 70 (2004) 1–10. doi:10.1103/PhysRevB.70.195207.
- [64] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys, *Journal of Applied Physics*. 89 (2001) 5815–5875. doi:10.1063/1.1368156.
- [65] M. Rinzan, MBM and Perera, AGU and Matsik, SG and Liu, HC and Wasilewski, ZR and Buchanan, AlGaAs emitter/ GaAs barrier terahertz detector with a 2.3 THz threshold, *Applied Physics Letters*. 86 (2005) 71–112.
- [66] H. Young, KF and Frederikse, *Compilation of the static dielectric constant of inorganic solids*, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2 (1973) 313–410.
- [67] D. Gilleo, MA and Bailey, PT and Hill, Free-carrier and exciton recombination radiation in GaAs, *Physical Review*. 174 (1968) 898.
- [68] Voigt Woldemar, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, Leipzig, 1928.
- [69] P. Kittel, Charles and McEuen, Paul and McEuen, *Introduction to solid state physics*, 7th ed.,

- Wiley New York, 1996.
- [70] K. Khelifa, Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type $X\text{N}\text{Ca}_3$, Université Ferhat Abbas de Sétif, 2013.
- [71] M. Born. and K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford, 1956.
- [72] P. Henderson, Rare earth element geochemistry, Elsevier, 2013.
- [73] S. V. Eliseeva, J.-C.G. Bunzli, Rare earths: jewels for functional materials of the future, *New Journal of Chemistry*. 35 (2011) 1165–1176. doi:10.1039/c0nj00969e.
- [74] C. Evans, Episodes from the history of the rare earth elements, Springer Science, University of Pittsburgh, Pittsburgh, United States, 2012. doi:10.1007/978-94-009-0287-9.
- [75] C. Li, L. Jun, Rare earth fluoride nano-/microcrystals: synthesis, surface modification and application, *Journal of Materials Chemistry*. (2010) 6831–6847. doi:10.1039/c0jm00031k.

CHAPITRE II

THEORIE *AB-INITIO* ET METHODES DE CALCUL

Dans ce chapitre, nous décrivons la théorie sur laquelle repose le code CRYSTAL utilisé tout au long de cette thèse. Nous donnerons tout d'abord les principes de base des calculs *Ab-initio* dites « premier principe » puis nous présenterons les méthodes d'approximation utilisées : l'approximation du gradient généralisé GGA et les fonctionnelles hybrides HSE06, PBE0 etc. Après, on présente les méthodes permettant le calcul de différentes propriétés physiques (constante diélectrique, méthode de perturbation de Hartree-Fock/Kohn-Sham (CPHF/KS), les propriétés élastiques ... etc.). Nous présenterons enfin une brève description du code CRYSTAL.

II.1. Introduction

Dès la fin des années **1920**, la physique quantique a généré diverses approches allant des méthodes semi-empiriques, qui s'appuient partiellement sur des paramètres déduits de l'expérience, comme par exemple les méthodes dynamiques moléculaire (MD) aux méthodes des premiers principes dites *Ab-initio*, c'est-à-dire ne requérant aucune connaissance préalable de quelques données expérimentales que ce soient [1]. A partir les années **50**, avec le développement des utiles informatiques, la physique quantique *Ab-initio* a rendu possible l'étude des systèmes de plus en plus complexes. Le couplage de plus en plus bénéfique entre l'informatique et la physique quantique, a généré des logiciels performants, dont certains dédiés de façon spécifique à l'étude des propriétés des systèmes en phases condensées.

Dans ce chapitre, nous présentons et illustrons les méthodes que nous avons utilisées pour l'étude *Ab-initio* quantique des propriétés physiques des systèmes cristallins. En physique du solide, comme d'ailleurs en physique atomique et moléculaire, l'état fondamental d'un système donné, caractérisé par une fonction d'état ψ_0 , l'énergie E_0 et la densité électronique ρ_0 , joue un rôle très important. En outre, la description de l'état fondamental, tant au niveau électronique que structural, est un préalable indispensable à la compréhension et la détermination des propriétés physiques et chimiques qui lui sont associées. L'approche de **Hartree** et **Fock** [2] utilise une fonction d'onde antisymétrique construite sur des états monoélectroniques pour modéliser un système poly-électronique. Cependant, cette approche a le désavantage de ne pas prendre en compte la corrélation électronique et certaines propriétés physico-chimiques pour des systèmes à l'état solide. Pour ce type de systèmes, une approche originale a été formulée par **Hohenberg-Kohn** [3], et **Kohn-Sham** [4] basée sur l'exploitation des propriétés dérivées de la densité électronique de l'état fondamental : c'est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). La difficulté essentielle dans cette approche est celle de l'évaluation de l'énergie d'échange et de corrélation. Plusieurs approximations permettant d'évaluer cette énergie comme nous allons les voir dans la suite.

II.2. L'Hamiltonien du système et les approximations fondamentales

L'équation de **Schrödinger** permet de rendre compte du comportement des systèmes constitués de particules élémentaires (électrons légers de charge négative et noyaux lourds de charge positive). Le problème général est celui d'essayer de calculer toutes les propriétés de

ces particules (noyaux + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de **Schrödinger** indépendante du temps :

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

Où E est l'énergie totale et H désigne l'opérateur Hamiltonien du système qui est défini par :

$$H = T_i + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{Ne} \quad (2)$$

$T_i = -\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$, l'opérateur associé à l'énergie cinétique des n électrons ;

$T_N = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_i^2$, l'opérateur associé à l'énergie cinétique des N noyaux ;

$V_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|r_i - r_j|}$, l'opérateur associé à l'énergie d'interaction électrons-électrons ;

$V_{Ne} = -\sum_{i=1}^n \sum_{\alpha}^N \frac{Z_{\alpha}}{|r_i - R_{\alpha}|}$, l'opérateur associé à l'énergie d'interaction électrons-noyaux ;

$V_{NN} = \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|}$, l'opérateur associé à l'énergie d'interaction noyaux-noyaux.

Dans l'équation (eq. 2), les mouvements des électrons et des noyaux sont couplés et leurs coordonnées respectives ne peuvent pas être traitées séparément. Le problème est celui d'un système à $(Ne + NN)$ corps en interaction, dont la résolution analytique de l'équation de **Schrödinger** correspondante est impossible, d'où le recours à quelques approximations.

II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de **Born-Oppenheimer** [5] se base sur le fait de la masse du noyau qui est plus grande que celle de l'électron. Aussi, nous pouvons découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux et que leur mouvement est beaucoup plus rapide [6]. Donc, nous pouvons éliminer le terme T_N , et nous considérons que T_i est une constante, ce qui permet d'écrire :

$$H = T_i + V_{ee} + V_{Ne} \quad (3)$$

Alors

$$H = -\sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha}^N \frac{Z_{\alpha}}{|r_i - R_{\alpha}|} \quad (4)$$

L'énergie totale est la somme :

$$E_{tot} = E_{\text{éle}} + E_{\text{noyau}} \quad (5)$$

L'équation (4) représente le problème de N corps. La résolution disciplinaire ne peut pas se faire analytiquement sauf pour les cas simples comme celui de l'atome de l'hydrogène. Dans le cas général, il faut recourir à une autre approximation dite approximation de **Hartree-Fock**.

II.2.2. Approximation de Hartree-Fock

Pour résoudre le problème des interactions électron-électron, nous sommes obligés de faire des approximations. En **1928**, **Hartree** [2] fut le premier à proposer une approximation qui insiste sur le fait que chaque électron se déplace de façon indépendante dans un champ moyen créé par les autres électrons et le noyau. Donc, cette approximation permet de remplacer le potentiel qui dépend des coordonnées de deux électrons par une expression qui explique l'interaction électronique et qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé.

Ainsi, l'Hamiltonien peut être écrit comme une somme d'Hamiltoniens décrivant chacun le comportement d'un seul électron :

$$H = \sum_i H_i^{elec} \quad (6)$$

Avec :

$$H_i^{elec} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_N(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \quad (7)$$

Où $V_N(\vec{r})$ est le potentiel d'interaction d'un électron avec tous les noyaux :

$$V_N(\vec{r}) = -\sum_{\alpha}^N \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \quad (8)$$

$V_H(r) = V_{ee}(r)$: est le potentiel de **Hartree** associé à l'interaction coulombienne avec les autres électrons :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (9)$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j \neq i}^n |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad (10)$$

En introduisant ces relations dans l'équation de **Schrödinger**, nous trouvons :

$$H_i^{elec} \psi_i(\vec{r}_i) = \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha}^N \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad (11)$$

Donc, cette approximation ramène le problème à N corps en interaction à celui d'un problème d'électrons indépendants. La fonction d'onde à N électrons $\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n)$ est séparable en un produit de fonctions d'ondes à un seul électron $\varphi_i(r_i)$:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) = \varphi(\vec{r}_1) \cdot \varphi(\vec{r}_2) \cdot \varphi(\vec{r}_3) \dots \varphi(\vec{r}_n) = \prod_{i=1}^n \varphi_i(\vec{r}_i) \quad (12)$$

D'autre part, le système électronique dans l'approximation de **Hartree** est non complètement décrit. En **1930**, **Fock** [7] a montré que la fonction d'onde de **Hartree** ne respecte pas le principe d'exclusion de **Pauli** car elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques (les électrons sont des fermions donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques). Il a remplacé la fonction d'onde $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n)$ par un déterminant de **Slater**.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_2(r_1) & \dots & \varphi_n(r_1) \\ \varphi_1(r_2) & \varphi_2(r_2) & \dots & \varphi_n(r_2) \\ \vdots & \dots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(r_n) & \dots & \dots & \varphi_n(r_n) \end{bmatrix} \quad (13)$$

Où $\varphi_i(\vec{r}_i)$ est une fonction d'onde monoélectronique.

Ce déterminant donné par l'équation (eq. 13) conduit aux équations de **Hartree-Fock** pour un système à n particule :

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{\alpha}^N \frac{Z_{\alpha}}{|r-R|}}_{V_{ext}} + \underbrace{\sum_{j \neq i}^n \int \frac{|\varphi_j(\hat{r})|^2}{|r-\hat{r}|} d\hat{r}}_{V_H} \right] \varphi_i(r) - \underbrace{\sum_{j \neq i}^n \int \frac{\varphi_j(r) \varphi_j^*(\hat{r})}{|r-\hat{r}|} d\hat{r}}_{\text{terme d'échange}} \varphi_i(\hat{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (14)$$

Alors que la méthode de **Hartree** ne tient pas compte de l'impossibilité pour deux électrons de même spin d'être dans le même état quantique, la méthode de **Hartree-Fock** permet de combler cette lacune en introduisant ces effets quantiques désignés sous le terme d'échange. La différence entre l'énergie de l'état fondamental du système déterminée à partir (eq. 11) et celle déterminée à partir de (eq. 14) est l'énergie d'échange.

Rappelons que les interactions électrons-électrons sont décrites, dans ce modèle, comme les interactions de chaque électron avec un champ moyen dû aux autres électrons, ce qui revient à négliger la corrélation électronique. La différence entre l'énergie de l'état fondamental vraie et celle déterminée à partir de (eq. 14) est l'énergie de corrélation.

L'approche de **Hartree-Fock** donne de bons résultats quand il s'agit de traiter de petits systèmes à savoir les molécules, elle est donc souvent utilisée par les chimistes pour déterminer l'énergie de l'état fondamentale. Cependant, elle ne donne pas une bonne description pour les grands systèmes, car elle néglige les corrélations entre les électrons. Il est

donc nécessaire de définir un autre cadre théorique qui tient compte non seulement de l'échange mais également de la corrélation entre les électrons pour de tels systèmes.

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

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) est aujourd'hui l'une des méthodes les plus utilisées en modélisation de systèmes moléculaires. La raison de ce succès tient au fait qu'elle offre un très bon compromis entre précision et temps de calcul, permettant ainsi de traiter des systèmes de taille moyenne à grande (de l'ordre de quelques centaines d'atomes), plus réalistes que les modèles accessibles par les méthodes post *Hartree-Fock* puisqu'il est possible de considérer l'environnement chimique.

II.3.1. Modèle de Thomas-Fermi

Le modèle de *Thomas-Fermi*, développé indépendamment par *Thomas* [8] et *Fermi* [9] à la fin des années 1920, peut être considéré comme l'ancêtre de la DFT car c'est avec lui qu'apparaît pour la première fois l'idée d'utiliser la densité électronique à la place de la fonction d'onde dans la résolution de l'équation de *Schrödinger*. L'avantage d'utiliser la densité électronique est qu'elle ne dépend que de trois paramètres spatiaux, au lieu des $3n$ paramètres spatiaux et n paramètres de spin dont dépend la fonction d'onde électronique. La densité de probabilité de présence d'un des n électrons dans un volume \vec{dr} est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = n \int |\psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2 \dots \dots \vec{r}_n, s_n)|^2 d\vec{r}_1 ds_1 d\vec{r}_2 ds_2 \dots \dots d\vec{r}_n ds_n \quad (15)$$

Cette densité de probabilité de présence, ou densité électronique, présente deux propriétés importantes :

- d'une part, elle s'annule quand $\vec{r} \rightarrow \infty$
- et d'autre part, son intégration sur tout l'espace est égale à n

Le modèle de *Thomas-Fermi* s'appuie sur un modèle statistique pour déterminer la distribution électronique et le champ électrique autour des noyaux. Malgré quelques améliorations apportées, notamment, par *Dirac* [10] puis par *Von Weizsäcker* [11], ce modèle n'a jamais dépassé le stade semi-quantitatif. Il a été quelque peu utilisé pour des équations d'états en matière condensée mais s'est avéré incapable de décrire raisonnablement la liaison chimique [12].

II.3.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn : la densité électronique comme variable fondamentale

Le premier théorème établit en effet que le potentiel externe de tout système électronique est une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental. Comme, par ailleurs, le potentiel externe intervient dans l'expression de l'Hamiltonien de ce système, il apparait clairement que la connaissance complète d'un système moléculaire à l'état fondamental, avec toutes ses propriétés observables, passe soit par la connaissance de sa fonction d'onde, soit par celle de la densité électronique, soit encore par celle du potentiel externe (dans ce cas, le potentiel des noyaux, V_N). Ainsi, connaître l'une de ces fonctions, c'est connaître les autres.

$$\psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2 \dots \dots \vec{r}_n, s_n) \Leftrightarrow \rho(\vec{r}) \Leftrightarrow V_N$$

A l'état fondamental, l'énergie totale d'un système poly-électronique en interaction s'exprime comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\begin{aligned} E = E[\rho] &= \langle \psi | H | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | T[\rho] + V[\rho]_{ee} + V_{ext} | \psi \rangle \\ &= F_{HK}[\rho] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \end{aligned}$$

Où, $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V[\rho]_{ee}$: est la fonctionnelle de **Hohenberg** et **Kohn** composée de l'énergie cinétique et l'interaction électron-électron.

Le second théorème de **Hohenberg** et **Kohn** repose sur que l'énergie totale $E[\rho]$ du système poly-électronique est minimale lorsque la densité électronique $\rho(r)$ coïncide avec celle de l'état fondamental.

Nous appliquons le principe variationnel à l'énergie totale de l'état fondamentale non dégénéré $E[\rho]$, avec la densité électronique $\rho(r)$ comme variable variationnelle :

$$\frac{\partial E}{\partial \rho} = \mu \quad (16)$$

Où, μ est une constante de **Lagrange** qui impose la contrainte relative à la conservation du nombre de particules :

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N_e \quad (17)$$

Nous obtenons l'équation fondamentale de la DFT suivante :

$$\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\rho(\vec{r})) + \frac{\partial F_{HK}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (18)$$

La résolution de cette équation nécessite la connaissance de la fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$. C'est ce que ne donnent pas les théorèmes de **Hohenberg** et **Kohn**.

II.3.3. Equations de Kohn et Sham

Afin de déterminer la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$, **Kohn** et **Sham** [4] en **1965** ont proposé de remplacer le terme d'énergie cinétique $T[\rho]$ du système réel d'électrons en interaction par le terme d'énergie cinétique $T_0[\rho]$ d'un système fictif (système de **Kohn-Sham**) d'électrons sans interaction mais de même densité $\rho(r)$ que le système réel. Ils ont proposé d'écrire l'énergie totale du système réel dans un potentiel extérieur V_{ext} sous la forme suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (19)$$

La fonctionnelle E_{xc} est appelée fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle tient compte des effets d'échange et de corrélation, comme elle tient compte de l'erreur due au remplacement de $T[\rho(\vec{r})]$ par $T_0[\rho(\vec{r})]$:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \underbrace{(T[\rho(\vec{r})] - T_0[\rho(\vec{r})])}_{E_c} + \underbrace{(E_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}')}_{E_x} \quad (20)$$

$$\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\partial T_0[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (21)$$

Nous poserons :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (22)$$

Le système poly-électronique en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} , est remplacé par un système fictif sans interaction dans un champ effectif V_{eff} . L'équation (eq. 21) est remplacée par l'équation suivante :

$$\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = V_{eff}(\vec{r}) + \frac{\partial T_0[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (23)$$

La fonction d'onde électronique du système, peut s'écrire comme le produit antisymétrique des fonctions d'ondes monoélectronique, qui sont obtenues en résolvant le système d'équations auto-cohérentes de **Kohn** et **Sham** suivant :

$$[-\nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r})]\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (24)$$

Avec :

$$\rho(i) = \sum_i^{occ} |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (25)$$

φ_i est appelée spin-orbitale de **Kohn-Sham** donnée par :

$$\varphi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \Phi_\alpha(r) \quad (26)$$

Où $\Phi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et les $C_{i\alpha}$ sont les coefficients de l'expansion.

On retrouve ainsi une série d'équations (équations de **Kohn-Sham**) qui doivent redonner, par un processus auto-cohérent, la densité électronique du système réel :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{H}_{KS} = \sum_i \mathbf{h}_{KS} = \sum_i \left(-\nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right) \\ \mathbf{h}_{KS} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \\ V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \\ \rho(r) = \sum_i^{occ} |\varphi_i(\vec{r})|^2 \end{array} \right. \quad (27)$$

En résumé, la DFT est une méthode de champ moyen, permettant en principe la résolution exacte de l'équation de **Schrödinger**, mais nécessitant en pratique une approximation de la fonctionnelle d'échange et corrélation. Depuis l'apparition de la DFT en **1965**, plusieurs approximations ont été proposées et implémentées, et il n'est pas rare que le choix de la fonctionnelle ait un impact sur les propriétés calculées. Le choix de la fonctionnelle peut donc être un problème crucial, et il convient alors de comparer les performances des différentes fonctionnelles afin de mieux cerner leurs limites.

II.4. Approximations de l'énergie d'Échange-Corrélation

II.4.1. Approximation de la densité locale LDA :

L'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation*), a été introduite par **Kohn** et **Sham** [4]. Elle repose sur l'hypothèse, que la densité électronique d'un système non homogène peut être considérée comme étant localement constante. L'énergie d'échange et corrélation s'écrit de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(r)) dr \quad (28)$$

Le terme $\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(r))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électron uniforme de la densité $\rho(r)$. De plus, $\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(r))$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(r)) = \varepsilon_x(\rho(r)) + \varepsilon_c(\rho(r)) \quad (29)$$

L'énergie d'échange pour un gaz homogène d'électrons (terme d'échange de **Dirac** [10]) symbolisé par S car reprise par **Slater** est connue exactement :

$$\varepsilon_x^S(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (30)$$

L'énergie de corrélation $\varepsilon_c(\rho(r))$ ne peut être exprimée de manière exacte. L'approximation de cette énergie est établie par **Vosko, Wilk et Nussair (VWN)** [13]. Elle est basée aussi sur une interpolation de résultats de calculs Monte-Carlo quantique très précis sur le gaz uniforme d'électrons réalisé par **Ceperley et Alder** [14].

Par le concept de LDA il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale d'un système inhomogène. Cette approximation considérée localement permet de décrire correctement les systèmes ayant une densité électronique variant faiblement dans l'espace. Par contre la LDA, présente quelques défauts : certaines grandeurs sont surestimées, telles que les énergies de liaisons, d'autres sont sous-estimées, telles que les valeurs de la bande interdite pour les semi-conducteurs et les composés isolants.

II.4.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

La densité électronique d'un système est, non seulement pas uniforme, mais elle peut varier rapidement dans l'espace. La manière la plus logique d'améliorer la LDA, est d'exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (31)$$

Les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] = E_x[\rho(r), \nabla\rho(r)] + E_c[\rho(r), \nabla\rho(r)] \quad (32)$$

De nombreuses paramétrisations ont été proposées tant pour l'échange que pour la corrélation telles que : **Perdew-Wang (PW91)**, **Perdew-Burk-Ernzerhof (PBE)** [15], **Perdew-**

Burke-Ernzerhof révisée pour les solides (PBE-sol),etc. Avec l'approximation de la GGA-PBE-sol, on obtient des résultats de calculs correctes pour les matériaux de transitions et une meilleure description de leurs propriétés magnétiques.

Cependant, ces fonctionnelles demeurent semi-locales dans la mesure où elles dépendent uniquement de la densité et des orbitales de **Kohn et Sham** en un point donné \vec{r} et dans un intervalle infinitésimal autour de ce point. La prise en considération explicite du caractère non-local ne peut être atteinte qu'en utilisant des fonctionnelles d'échange corrélation appelées (hybrides) par référence aux autres catégories de fonctionnelles présentées jusqu'ici (LDA, GGA) qui constituent des fonctionnelles DFT.

II.4.3. Fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles précédentes présentent un problème car la partie échange est très mal décrite en raison d'un problème d'auto-interaction électronique. En revanche, la partie d'échange en HF est définie avec précision. Une approche alternative serait donc d'utiliser un mélange de DFT et HF pour décrire l'énergie d'échange. Cependant, prendre la partie de corrélation de DFT et la partie d'échange de HF donne de mauvais résultats (plus pire que GGA). Une première approche de ce problème serait de regrouper les parties d'échange et de corrélation, afin d'obtenir une fonctionnelle qui décrive le système mieux que la fonctionnelle GGA. La solution finale de ce problème est l'utilisation d'une combinaison de HF, GGA et LDA pour décrire la partie exacte d'échange et de corrélation de la fonction hybride. Habituellement, les fonctionnelles hybrides sont composées d'un mélange d'échanges exacts et DFT. L'élément principal de ces fonctionnelles provient des fonctionnelle GGA, elles sont donc souvent appelées fonctionnalités hybrides GGA.

- **PBE0** a été développé par **Adamo** et **Barone** [16]. C'est une combinaison de 75% d'échange GGA-PBE et de 25% d'échange HF.

$$E_{xc}^{PBE0} = 0.25E_x^{HF} + 75E_x^{PBE} - E_c^{PBE} \quad (33)$$

- **B3LYP** la fonctionnelle hybride la plus connue et la plus utilisée par les chimistes [17,18]. Elle contient des fractions de l'énergie d'échange de LDA, HF et B98 (**Becke 1988**) ainsi que l'énergie de corrélation de LDA et de GGA (LYP), le tout modulé par trois paramètres empiriques (B3).

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{PBE0} + 0.2(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + 0.72(E_x^{PBE} - E_x^{LDA}) + E_c^{LDA} + 0.81(E_c^{PBE} - E_c^{LDA}) \quad (34)$$

- **HSE06** est basée sur la fonctionnelle GGA-PBE. La première innovation de fonctionnelle hybride HSE en **2003** par **J. Heyd, G. Scuseria** et **M. Ernzerhof** dite HSE03 [19], trois ans plus tard, en **2006**, **J. Heyd** et *al.* dans leur article ont corrigé le paramètre d'écrantage "*screening parameter*", où ils ont utilisé ce paramètre $\omega = 0.11a_0^{-1}$ pour l'échange HF et aussi pour l'échange GGA-PBE, la nouvelle fonctionnelle corrigée est appelée HSE06 [20]. Cette fonctionnelle est répandu dans la plus part des codes, à cause de leur capacité à améliorer la précision des fonctionnelles standard telles que la GGA-PBE, en particulier les valeurs des bandes interdites des semi-conducteurs. Elle conserve uniquement l'échange **Fock** à courte portée (*short range RS*) et préserve la précision du PBE0 tout en évitant le coût et les échecs de l'échange **Fock** à longue portée (*long range LS*).

$$E_{xc}^{HSE} = aE_x^{HF,SR}(\omega) + (1 - a)E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE} \quad (35)$$

Où a est le paramètre de mixage et ω est un paramètre réglable contrôlant le caractère court porté (*short range RS*) de l'interaction.

Les études récentes utilisent ces fonctionnels hybrides où elles ont résous le problème de précision de calcul. Cependant, l'utilisation d'une partie de l'échange HF augmente considérablement la demande des ressources de calcul, *c.à.d.* le nombre important de la RAM et des processeurs pour les systèmes périodiques.

La hiérarchie actuelle des principales catégories de fonctionnelles utilisées couramment est décrite de façon schématique dans le Tableau II.1 (ordre de précision décroissant du haut vers le bas du Tableau). Toutefois, chacune des approximations peut être recommandée selon la propriété que l'on veut étudier dans le matériau.

Tableau II.1 : Hiérarchie des principales familles de fonctionnelles d'échange-corrélation.

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

II.5. Méthode de combinaison linéaire d'orbitales atomiques

La méthode de combinaison linéaire d'orbitales atomiques, LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*), est une superposition d'orbitales atomiques et une technique de calcul permet de calculer les orbitales moléculaires [21]. En mécanique quantique, les configurations électroniques des atomes sont décrites comme des fonctions d'onde. Au sens mathématique, ces fonctions d'onde constituent l'ensemble de base des fonctions, les fonctions de base, qui décrivent les électrons d'un atome donné. Dans les réactions chimiques, les fonctions d'onde orbitale sont modifiées, c'est-à-dire que la forme du nuage d'électrons est modifiée en fonction du type d'atomes participant à la liaison chimique.

La méthode LCAO a été introduite en **1929** par **J. Lennard-Jones** [22] pour décrire les liaisons des molécules diatomiques de la première ligne du tableau périodique des éléments, mais elle a été utilisée auparavant par **L. Pauling** pour H_2^+ [23,24]. Cette méthode consiste que la fonction d'onde $\psi(r)$ de l'orbitale moléculaire est décrite comme une combinaison linéaire de toutes les orbitales atomiques Φ_i mises en commun par les atomes de la molécule, et s'écrit donc :

$$\psi = \sum_{i=1}^n C_i \Phi_i \quad (36)$$

Les fonctions Φ_i définissent les orbitales atomiques. Les coefficients C_i sont calculés par la méthode des variations dites méthodes de **Hartree-Fock**.

Les orbitales atomiques utilisées sont typiquement celles d'atomes de type hydrogène puisque ceux-ci sont connus analytiquement, c'est à dire des orbitales de type **Slater** mais d'autres choix sont possibles, tels que les fonctions **Gaussiennes** ou les orbitales pseudo-atomiques à partir de pseudopotentiel à **Onde Plane**.

II.6. Résolution des équations de Kohn-Sham

II.6.1. Différentes méthodes pour la résolution des équations de KS

Plusieurs méthodes sont proposées pour résoudre les équations de **Kohn-Sham** (eq. 27). Le choix d'une implémentation le plus couramment consiste à définir le traitement du potentiel effectif (V_{eff}), le choix de la base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'ondes et le potentiel d'échange-corrélation (V_{xc}). Nous allons présenter une description simplifiée des principaux choix d'implémentation disponible :

$$\left[\underbrace{-\nabla^2}_a + \underbrace{V_{eff}(\vec{r})}_b \right] \underbrace{\varphi_i(\vec{r})}_c = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (37)$$

Le choix de la résolution est basé sur la définition des éléments qui constituent de l'équation (eq. 37) :

- (a) **L'énergie cinétique** : dans le cas des éléments légers, cette énergie peut être traitée de façon non-relativiste. Concernant les éléments lourds (métaux de transition ou terres rares), une formulation relativiste de l'énergie cinétique est introduite pour améliorer les calculs.
- (b) **Potentiel effectif**, où il contient le potentiel d'échange et corrélation. Le choix de ce potentiel est indépendant de la base choisie.
- (c) **Base** sur laquelle est développée la fonction d'onde :
 - ✓ Base atomique de type **Slater** ou **Gaussienne**.
 - ✓ Base numérique de type ondes planes, utilisée pour traiter les réseaux cristallins.
 - ✓ Base optimisée : Orbitales linéarisées Muffin-Tin (LMTO), Ondes planes augmentées (LAPW).

II.6.2. Bases Atomiques et théorème de Bloch

II.6.2.1. Théorème de Bloch

La fonction de **Bloch** (BF) ou état de **Bloch** est un type de fonction d'onde pour une particule dans un environnement qui se répète périodiquement, le plus souvent un électron dans un cristal. Il s'agit donc d'une forme mathématique d'une fonction d'onde électronique en présence d'une énergie potentielle périodique.

L'équation de **Schrödinger** indépendante du temps pour un électron dans un potentiel périodique sera :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r})\right]\psi = \varepsilon\psi \quad (38)$$

Un potentiel périodique apparaît car les ions sont disposés avec une périodicité de leur réseau de Bravais. Selon le théorème de **Bloch**, la solution de l'équation de **Schrödinger**, l'équation (eq. 38), sera le produit d'une onde plane et une fonction avec la périodicité du réseau de **Bravais**.

$$\psi_n^k = u_n^k(r)e^{ik \cdot r} \quad (39)$$

Avec :

$$u_n^k(\vec{r}) = u_n^k(\vec{r} + \vec{R}) \quad (40)$$

Où \vec{R} est un vecteur de translation du réseau directe, r est la position, ψ est la fonction d'onde de **Bloch**, u_n^k est une fonction périodique ayant la même périodicité que le cristal, k est un vecteur d'onde du cristal et i est un nombre imaginaire. D'un autre côté, si vous multipliez une onde plane par une fonction périodique, vous obtenez une onde de **Bloch**. Le nombre quantique n , apparait dans la dernière équation, est un indice discret appelé indice de bande et prend les nombres $n = 1, 2, 3, \dots$. Ce nombre quantique correspond aux états propres indépendants d'énergies différentes mais avec le même k (chacun ayant une composante périodique différente de u). Dans une bande (c'est-à-dire pour un nombre n fixé), ψ_n^k varie de façon continue avec k , de même que son énergie. Aussi, pour tout vecteur de réseau réciproque G , $\psi_n^k = \psi_n^{k+G}$. Par conséquent, toutes les ondes de **Bloch** distinctes se produisent pour les valeurs k dans la première zone de **Brillouin** du réseau réciproque.

La première zone de **Brillouin** est un ensemble restreint de vecteurs k avec la propriété qu'il n'y a pas deux équivalents, mais chaque k possible est équivalent à un (et un seul) vecteur dans la première zone de **Brillouin**. Si nous limitons k dans la première zone de **Brillouin**, chaque état de **Bloch** a un k unique. Par conséquent, la première zone de **Brillouin** est souvent utilisée pour décrire tous les états de **Bloch** sans redondance (voir la figure II.1).

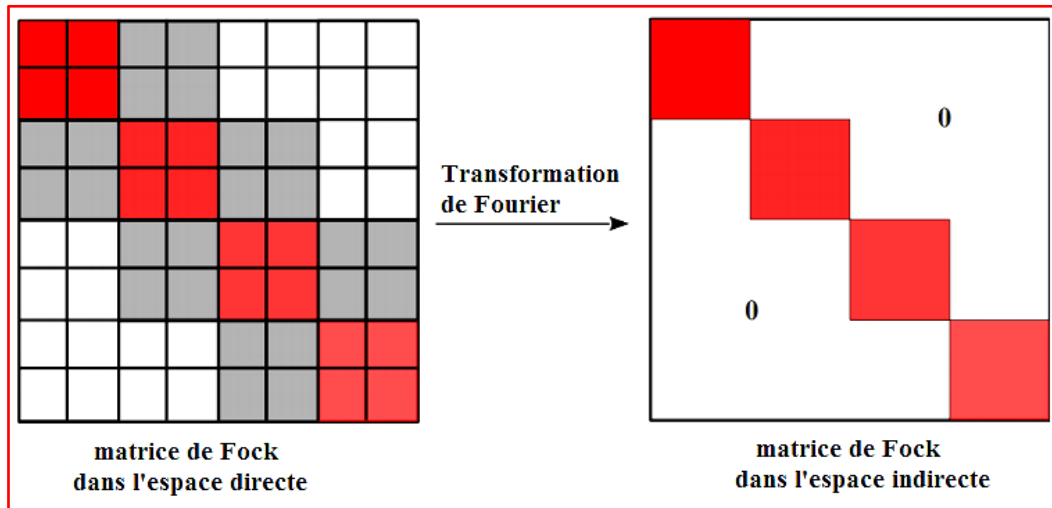


Figure II.1 : Représentation matricielle de l'opérateur Hamiltonien de Fock dans l'espace direct et réciproque. Une matrice diagonale ne pourrait être obtenue que pour l'espace de réseau réciproque. La transformation de Fourier permet le passage de l'espace direct à l'espace réciproque et vice-versa.

II.6.2.2. Bases Atomiques

Pour déterminer précisément les caractéristiques électroniques des atomes, un jeu de fonctions sont très nécessaires permettant de définir le plus précisément possible les orbitales atomiques. Le choix de la base a une forte influence sur les ressources de calcul utilisées. En effet, l'effort numérique pour les intégrales bi-électroniques croît avec la taille de la base. Plus la base sera petite, moins les ressources nécessaires pour calculer les intégrales seront importantes. Par contre, moins la base sera précise pour décrire les OM, plus la précision des résultats obtenus seront mauvaises.

On voit donc que le choix de la base d'orbitales est primordial pour les calculs de chimie quantique. Il existe deux types de fonctions de base principalement utilisées dans les calculs de structures électroniques : les Orbitales de Type **Slater** (STO) et celles de Type **Gaussiennes** (GTO). Il existe d'autres types de bases, comme les grilles numériques, les bases d'ondes planes (utilisées pour l'étude de systèmes périodiques). Ces bases dépassant le cadre de ce travail, elles ne seront pas abordées.

II.6.2.1.a. Les orbitales de type Slater (STO)

Comme nous le savons, les orbitales hydrogénoïdes sont les solutions de l'équation de **Schrödinger** appliquées à un système monoélectronique. Pour un système à plusieurs électrons, l'introduction d'un potentiel coulombien répulsif électron-électron dans l'écriture de l'Hamiltonien complet sera obligatoire et qui entraîne de considérables complications pour sa résolution. En considérant les électrons indépendamment les uns des autres, la résolution

devient plus aisée. L'Hamiltonien complet peut s'écrire comme la somme d'Hamiltoniens monoélectroniques et ses solutions sont alors le produit des orbitales hydrogéoïdes. Ce type de solution ne tient pas compte de la répulsion électronique.

Une solution simple consiste alors à modifier la taille des solutions de type hydrogéoïde en modifiant l'attraction du noyau ressenti de la part de l'électron. En remplaçant la valeur de la charge nucléaire Z apparaissant dans les expressions des orbitales hydrogéoïdes par une charge nucléaire effective Z^* où elle reflète au mieux la charge nucléaire ressentie par l'électron dans le cadre d'une perturbation moyenne apportée par les autres électrons. L'orbitale 1s orbitales s'écrit alors :

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{z^*}{a}\right)^{3/2} e^{-z^*.r/a} \quad (41)$$

Où, a est la constante de **Bohr** et r désigne la distance entre l'électron et le noyau. Une recherche de la valeur de Z^* pour l'atome d'hélium ($Z = 2$) mène alors à une valeur corrigée de 1,69. Ceci signifie que chacun des électrons de cette orbitale 1s se trouve dans le champ d'un atome de charge nucléaire +1,69 u.a. L'électron étant moins attiré par le noyau, l'orbitale est plus diffuse. Dans le cadre de cette approximation, les trois nombres quantiques n , l et m jouent toujours le même rôle.

En **1930**, **J. C. Slater** [25] a défini de nouvelles formes analytiques pour les parties radiales qui ne dépendent que de n et indépendantes du nombre quantique l afin de simplifier encore la forme des solutions. Les parties radiales s'écrivent alors sous la forme :

$$R_n(r) = N r^{(n-1)} e^{-\alpha.r} \quad (42)$$

Le paramètre α vaut alors Z^*/n . Le niveau énergétique associé à cette orbitale vaut quant à lui:

$$E_n = -\frac{1}{2} \left(\frac{z^*}{a}\right)^2 \quad (43)$$

D'une façon générale, les orbitales de **Slater** s'écrivent sous la forme :

$$\Phi_{n,l,\alpha}^S(\vec{r}, s) = N \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\alpha.r} \quad (44)$$

Où n , l et m sont respectivement les nombres quantiques principal, secondaire et magnétique associés à un électron de coordonnées spatiales \vec{r} et de spin s , et α est l'exposant qui détermine la taille de l'orbitale. $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ sont les harmoniques sphériques et N est une constante de normalisation. Ces orbitales sont regroupées sous l'acronyme STO, pour « Slater Type Orbital ».

Les fonctions STO ont l'avantage de se comporter comme les orbitales réelles aux limites et de présenter un ensemble de propriétés mathématiques semblables (discontinuité de la dérivée quand $r \rightarrow 0$, intégration correcte...). L'exposant α est ajusté, pour chaque orbitale et pour chaque atome, soit empiriquement à partir de valeurs expérimentales (taille de l'atome, niveaux d'énergie... etc.) [25] ou soit théoriquement en le faisant varier jusqu'à obtenir une valeur minimale pour l'énergie d'un atome isolé dans son état fondamental [26]. Mais quelques limitations peuvent être notées concernant ces fonctions (STO). Elles présentent une difficulté de traiter les intégrales bi-électroniques faisant intervenir des orbitales centrées sur différents atomes (calcul des intégrales bi-électroniques à 3 ou 4 centres ne peut se faire de façon analytique, par exemple).

II.6.2.2.b. Les orbitales de type Gaussiennes (GTO)

D'une façon générale, les orbitales *gaussiennes* s'écrivent sous la forme :

$$\Phi_{n,l,\alpha}^G(\vec{r}, s) = N \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{2n-2-l} e^{-\alpha \cdot r^2} \quad (45)$$

Les fonctions *gaussiennes* montrent une dépendance en r^2 et sont beaucoup plus simple car le produit de deux *gaussiennes* centrées en deux points A et B est équivalent à une gaussienne centrée au point C. Cette propriété mathématique permet de faciliter considérablement le calcul d'intégrales moléculaires multicentriques, ce qui n'est pas le cas des orbitales de *Slater*. De plus, ces fonctions ont l'avantage de réduire considérablement le temps de calcul, notamment celui des intégrales biélectroniques, mais ne possèdent pas les mêmes propriétés mathématiques que les fonctions de *Slater* puisque :

- Leur dérivée est nulle quand $r \rightarrow 0$,
- Elles décroissent trop rapidement quand $r \rightarrow \infty$.

Comme il est possible assez facilement de combiner cette fonction gaussienne, plusieurs solutions sont possibles pour représenter les orbitales atomiques.

Une base minimale dans laquelle chaque orbitale atomique sera représentée par une GTO (*Gaussien Type Orbital*). Ainsi, nous ne retiendrons qu'une fonction de type *s* pour représenter l'orbitale 1s de l'hydrogène. Ce choix est loin d'être le meilleur du fait il nous donne une mauvaise représentation de la densité électronique à proximité et à grande distance du noyau. Par exemple, la base STO-3G, chaque orbitale atomique est décrite par une combinaison linéaire de trois fonctions *gaussiennes* dont l'exposant et le coefficient sont optimisés afin de reproduire au mieux l'orbitale de *Slater* correspondante (voir la figure II.2).

Ces dernières ont rapidement été remplacées par les bases de **Pople** [27], de notation générale « $n - m\grave{m}G$ », dans lesquelles les orbitales de cœurs sont décrites par une combinaison linéaire de n **gaussiennes** et chaque orbitale de valence est décomposée en deux ou trois orbitales, elles-mêmes décrites par m et \grave{m} **gaussiennes**.

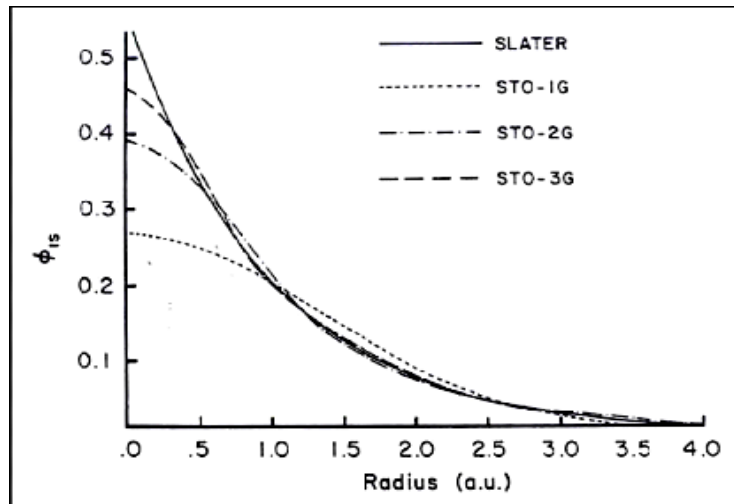


Figure II.2 : Comparaison entre fonction de Slater et fonctions gaussiennes pour la description de l'orbitale 1s.

La base est dite « *double zêta* », quand les orbitales de valence sont décrites par deux jeux de fonctions, les orbitales sont décrites par trois jeux de fonctions, la base est dite « *triple zêta* », ... etc. Il s'agit ici de doubler (ou de tripler) le nombre de fonction initiale pour représenter les orbitales atomique. Ainsi, l'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène sera représenté par deux fonctions **gaussiennes** possédant des valeurs de zêta différentes. Cette augmentation des fonctions permet de mieux représenter la densité électronique à courte et longue distance.

La combinaison linéaire des fonctions **gaussiennes** initiales que l'on appellera les primitives (PGTO), et les nouvelles fonctions sont définies alors comme des fonctions **gaussiennes** contractées (CGTO) :

$$\Phi(\text{CGTO}) = \sum_i^k a_i \Phi_i(\text{PGTO}) \quad (46)$$

Dans l'équation (eq. 46), on contracte k orbitales primitives (*Primitive Gaussian Type Orbitals* : PGTO) en une orbitale contractée (*Contracted Gaussian Type Orbital* : CGTO).

Où, k représente le degré de contraction, et a_i étant le coefficient de contraction de la gaussienne primitive Φ_i .

On présente quelques exemples de bases classiquement utilisées :

- **3-21G, 4-31G, 6-31G** [28,29] : il s'agit là de base dénommée à valence splittée (split valence) où seules les orbitales de valence seront doublées, triplées ... Notons que les chiffres

3, 4 et 6 avant le « - » correspondent au nombre de primitives *gaussiennes* qui seront utilisées pour décrire les orbitales de cœur des atomes lourds (autres que l'hydrogène). Par contre les chiffres 21 et 31 avant la lettre « G » correspondent au nombre de fonction de bases qui seront utilisées pour décrire les orbitales de valence.

Deux autres types de fonction sont ajoutées à ces bases, qui permettent notamment une meilleure représentation des hétéroatomes ou des systèmes chargés ou radicalaires :

- *Fonction de polarisation* : le but de ces orbitales est de décrire une modification de la forme de la densité électronique autour d'un noyau de sorte qu'elle présente un maximum de plasticité. Pratiquement, il s'agit de modifier la forme des orbitales atomiques. Ceci se fait en ajoutant à la couche de valence des fonctions de l supérieur : orbitales $p, d \dots$ pour l'atome d'hydrogène, $d, f, g \dots$ pour les atomes de la deuxième période... etc. En effet, au voisinage d'un atome d'hydrogène ne possédant qu'une orbitale $1s$, aucune direction de l'espace ne peut être privilégiée. Avec les orbitales p , on peut particulariser une direction, et avec un mélange sp , une direction et un sens, et ainsi de suite avec les hybrides sd, spd etc.

Pratiquement, à la base considérée, nous rajouterons une « * » pour indiquer l'ajout de ces orbitales de polarisation. Par exemple :

- **6-31G*** : ajout d'une orbitale d pour les éléments de la deuxième ligne et d'une orbitale f pour les métaux de transition.

- **6-31G**** : de même que ci-dessus plus ajout d'une orbitale de type p pour les atomes d'hydrogène.

- *Fonction diffuse* : le but de ces orbitales est de décrire une modification de la densité électronique à longue distance du noyau. Ceci est particulièrement vrai pour les atomes chargés ou radicalaire pour lesquels ces électrons sont généralement localisés dans des orbitales plus diffuses. Pratiquement, on peut ajouter des orbitales diffuses, c'est-à-dire d'exposant α faible, qui diminuent lentement quand on s'éloigne du système. Ces orbitales ne sont pas indispensables dans les systèmes usuels, mais le deviennent quand on s'intéresse à des interactions à longue distance (complexes de **Van-der-Waals**), quand on a un anion, ou pour effectuer des calculs électroniques à l'état excité. Dans ce cas l'électron supplémentaire tend à s'éloigner sensiblement du noyau et il faut fournir les fonctions permettant d'optimiser cette situation. La polarisation est moins importante pour ces orbitales, et un ensemble s et p est en général suffisant. Pratiquement, à la base considérée, nous rajouterons un « + » pour indiquer l'ajout de ces orbitales diffuses Par exemple :

- **6-31+G** : orbitales diffuses ajoutées sur les atomes lourds.

- **6-31++G** : ajout supplémentaire sur les atomes d'hydrogène.

De nombreuses autres bases existent et peuvent être utilisées dans des cas bien spécifiques.

II.6.2.3. Potentiels Effectifs

Pour les éléments situés au-delà de la troisième ligne du tableau périodique, il devient difficile, d'un point de vue numérique, de considérer tous les électrons explicitement et de décrire chaque orbitale par un jeu de fonctions de base, aussi simple soit-il.

Afin de limiter la taille de la base, il est intéressant d'utiliser une approximation pour représenter les électrons de cœur, que l'on considère ne pas être perturbés par le potentiel cristallin à l'inverse des électrons de valence. Pour les atomes de charge atomique importante, on utilise un pseudopotentiel, potentiel simulant les effets de cœur et permettant ainsi de restreindre les calculs aux électrons de valence. La performance des pseudopotentiels en physique des solides est généralement bonne, à part quelques cas, comme la simulation des effets de haute pression où la relaxation des électrons de cœur est importante, ou encore, lorsque la configuration électronique dans l'environnement cristallin diffère complètement de celle des atomes isolés. Nous citons par exemple les pseudopotentiels non-locaux de **Durond** et **Barthelat** [30–32] qui ont la forme suivante :

$$W = -\frac{Z}{r} + \sum_l W_l(r) \cdot P_l \quad (47)$$

Avec, $-\frac{Z}{r}$ terme attractif où Z est la charge nette des électrons de cœur, et $\sum_l W_l(r) \cdot P_l$ terme répulsif, où, P_l est un opérateur de projection sur les moments angulaires et $W_l(r)$ est un opérateur gérant les termes radiaux :

$$W_l(r) = \exp(-\beta r^2) \sum_k^{n_k} c_k r_k \quad (48)$$

Où c_k , β et n_k dépendent de l'atome considéré.

En tous cas, il existe deux méthodes permettant d'optimiser les pseudopotentiels atomiques :

- L'approche « *shape-consistent* » dans laquelle les pseudo-orbitales sont choisies pour reproduire la forme des orbitales réelles dans la région de valence mais ont une forme polynomiale sans nœud dans la région de cœur. Le pseudopotentiel est alors extrait avec la condition de minimisation de l'énergie des pseudo-orbitales.
- L'approche « *energy-consistent* » dans laquelle l'information orbitale est ignorée et le pseudopotentiel est optimisé afin de reproduire des observables telles que l'énergie totale de l'atome, son potentiel d'ionisation, son affinité électronique... etc.

En pratique, ces deux approches conduisent à des résultats très similaires.

II.6.3. Echantillonnage et intégration de la zone de Brillouin

L'intégration numérique pour les systèmes à l'état solide périodiques, **1D**, **2D**, **3D**, est généralement réalisée dans un espace réciproque où la première zone de **Brillouin** (BZ) est divisée par un nombre fini de points \mathbf{k} (voir figure II.3). Les points \mathbf{k} décrivent l'échantillonnage de la fonction d'onde électronique. Pour le code **CRYSTAL**, il est obligatoire de donner des informations sur le facteur de contraction qui s'appelle le facteur **SHRINK** qui génère une grille proportionnelle de points \mathbf{k} dans un réseau réciproque, selon la méthode de **Pack-Monkhorst** [33], où la matrice de l'Hamiltonien calculée dans l'espace direct est transformée par la transformation de Fourier pour chaque valeur \mathbf{k} et diagonalisée pour obtenir des vecteurs propres et des valeurs propres. Cette méthode permet d'obtenir une grille uniforme de points \mathbf{k} , déterminé par une formule valable quel que soit le cristal.

$$k_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{i=1}^3 \frac{2n_i - 2 + \delta_i}{2N_i} G_i \quad (49)$$

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

Pratiquement, pour un échantillonnage très fin dans la ZB, il nécessite un ensemble discret de vecteur \mathbf{k} pertinent (maillage très dense), ce qui allonge énormément le temps de calcul. Dans le cas des isolants ou des semiconducteur, on obtient de bons résultats de l'énergie totale avec un petit nombre de points \mathbf{k} , par contre, un nombre très important nécessite pour décrire avec précision la surface de **Fermi** dans le cas d'un métal [34]. Il faudra donc trouver un arrangement entre le temps de calcul et le nombre de points \mathbf{k} qui donne des valeurs d'énergie convergées. Généralement, la vitesse de convergence et la taille de la grille de **Pack-Monkhorst** dépendent des propriétés physiques modélisées ainsi que de système étudié.

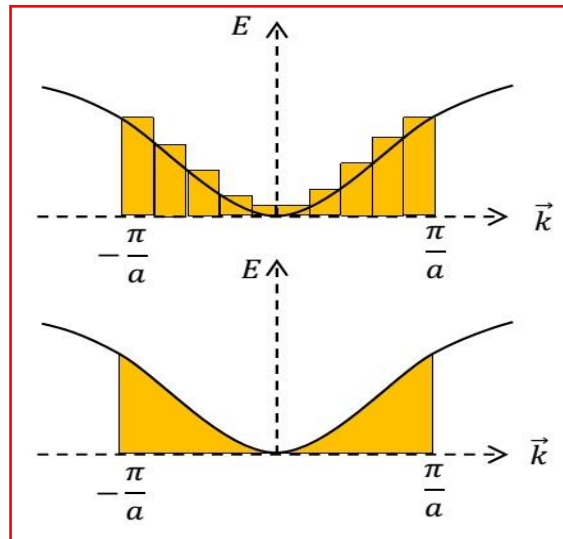


Figure II.3 : Echantillonnage de la 1^{ère} zone de Brillouin.

II.6.4. Démarche de résolution numérique des équations de KS

La reformulation de l'équation insoluble de **Schrödinger** (eq. 11) par les équations de de **Kohn** et **Sham** (eq. 27) présentent de nombreux avantages. Tout d'abord, elles sont solubles car nous sommes passés d'une équation à N corps à N équations à 1 corps. Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations :

- La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$\rho(r) \Rightarrow V_{eff}[\rho(r)] = V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}(r) \quad (50)$$

- La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de **Schrödinger** monoélectroniques dans le but d'obtenir les φ_i :

$$V_{eff}[\rho(r)] \Rightarrow \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}(r)\right]\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (51)$$

- La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde monoélectroniques :

$$\varphi_i(r) \Rightarrow \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (52)$$

A cause de leur interdépendance, les équations (eq. 27) doivent être résolues de manière auto cohérente, *i.e.* en commençant à partir d'une certaine densité électronique initiale, on calcule V_{eff} avec l'équation (eq. 50) puis on résout l'équation différentielle (eq. 51) pour obtenir ψ_i , et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. Cette nouvelle densité permet de calculer un nouveau potentiel V_{eff} amélioré, ... etc. L'opération est ainsi recommencée jusqu'à

l'auto-cohérence ($\rho_{out}(r) = \rho_{int}(r)$). La détermination de l'état fondamental se fait à travers d'algorithmes numériques classiques de minimisation (voir figure II.4).

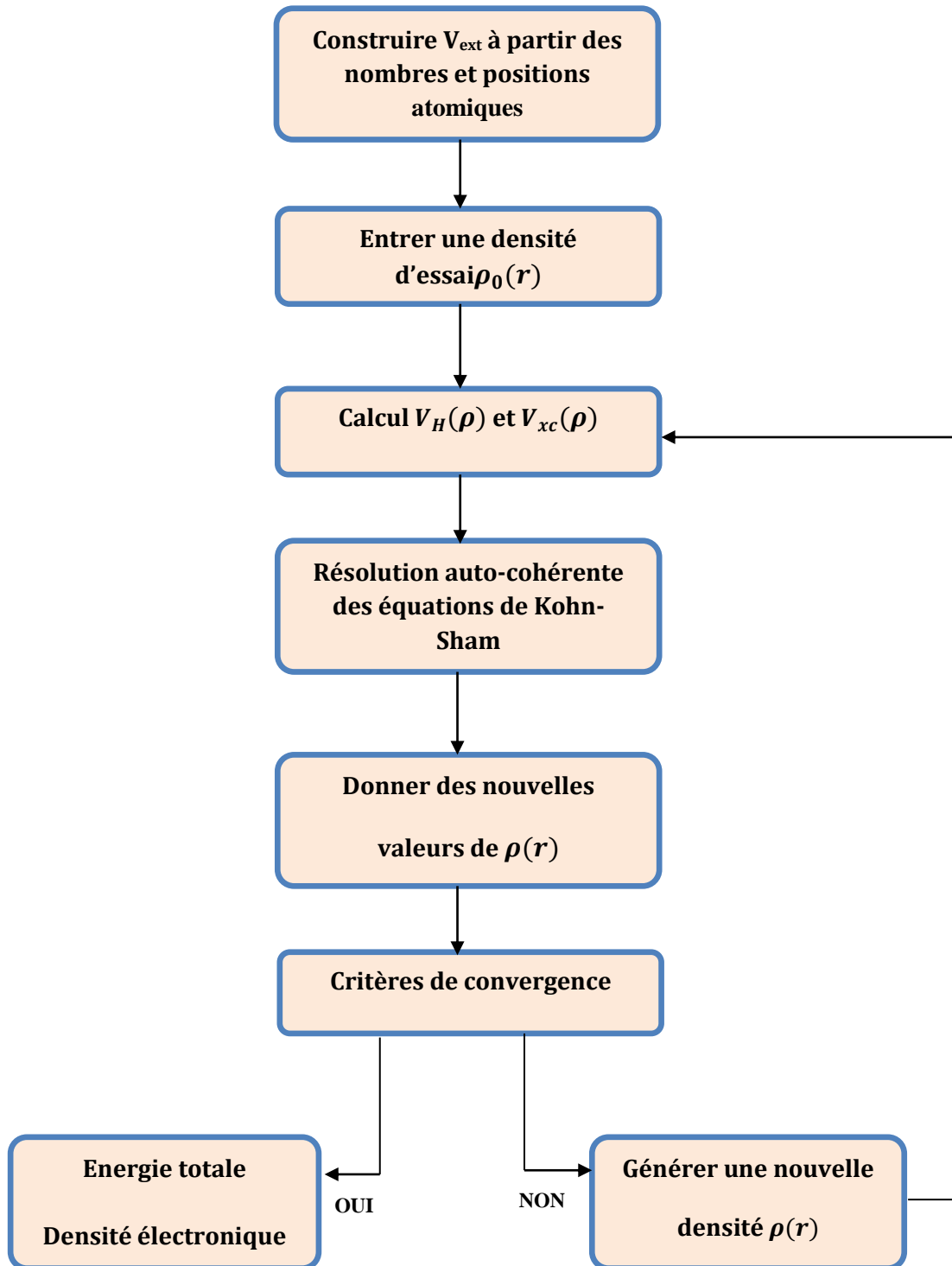


Figure II.4 : Organigramme représentant le principe de la résolution des équations de Kohn-Sham.

La procédure de résolution numérique consiste à résoudre les équations de **Kohn-Sham** pour une grille de points k et une différence d'énergie totale entre deux itérations successives

donnée en fixant un critère de convergence. L'algorithme s'arrête une fois que la variation d'énergie est inférieure à une valeur seuil donnée par l'utilisateur.

II.7. Méthode et code du calcul

II.7.1. Présentation générale du code CRYSTAL

Plusieurs logiciels de calcul de structure électronique périodique sont actuellement disponibles et largement distribués tant dans le domaine de la recherche et de l'industrie, en particulier, **CRYSTAL**, **ABINIT**, **WIEN2K**, **VASP**, **CASTEP** ... etc. Le code **CRYSTAL** [35] que nous avons utilisé dans cette thèse est un programme de chimie quantique, conçu principalement pour les calculs des propriétés physiques et chimiques des cristaux (**3D**), les slabs (**2D**), les polymères (**1D**) et les molécules ou les clusters (**0D**). Le programme a été développé conjointement par le groupe de chimie théorique à l'Université de Turin en **Italie** et le groupe de la science des matériaux par modélisation au laboratoire de Daresbury près de Warrington, dans le Cheshire, en **Angleterre**. La première version du code a été publiée en 1988, puis 8 versions actualisées se sont succédées **CRYSTAL92, 95, 98, CRYSTAL03, 06, 09, 14** et **CRYSTAL17**. Nous avons utilisé la dernière version '**CRYSTAL17**'.

Les fonctionnalités les plus courantes permettent de traiter les caractéristiques physico-chimiques du système sont :

- Optimisation de la géométrie.
- Analyse des fragments.
- Fréquences de vibration.
- Propriétés élastiques et thermodynamiques.
- Spectres UV-visible, IR et Raman.
- Recherche des états de transitions.
- Structure de bande électronique.

Le fonctionnement de ce programme peut être séparé en certaines parties spécifiques qui sont exécutées en séquence. Dans la suite les étapes principales pour les calculs d'un système périodique sont :

- Définir les paramètres d'entrées contenant toutes les informations structurales nécessaires du système, l'ensemble de bases utilisé et les paramètres de calcul SCF (voir la partie de structure du fichier d'entrée, (Tableau II.2)).

- Construire les fonctions base de **Bloch** en tant que combinaison linéaire des bases locales des orbitales atomiques.
- Évaluer la matrice de **Fock** (ou **Kohn-Sham**) dans un espace réel (F^R) pour une base locale.

$$F_{\mu\nu}^R = \int \varphi_{\mu}(r) \hat{F}(r) \varphi_{\nu}(r - k) dr \quad (53)$$

Les indices μ et ν spécifient deux OA (φ) et \mathbf{k} est le vecteur de réseau direct. La valeur moyenne de l'opérateur de **Fock** peut être calculée en faisant la somme des contributions des termes d'énergie cinétique $T_{\mu\nu}^R$, des interactions électron-noyau $V_{\mu\nu}^R$, et électron-électron de Coulomb $C_{\mu\nu}^R$ et des interactions d'échange $X_{\mu\nu}^R$:

$$F_{\mu\nu}^R = T_{\mu\nu}^R + V_{\mu\nu}^R + C_{\mu\nu}^R + X_{\mu\nu}^R \quad (54)$$

- Représenter les matrices de **Fock** ($F_{\mu\nu}^R$) dans l'ensemble de bases de la fonction de **Bloch** en chaque point \mathbf{k} de l'espace réciproque par la transformation de Fourier, puis les diagonaliser pour obtenir les valeurs propres et les vecteurs propres et résoudre l'équation matricielles de **Fock** (eq. 53).
- Déterminer l'énergie de **Fermi** (l'état occupé le plus élevé du système dans la première zone de **Brillouin**) et construire une nouvelle matrice de densité dans l'espace direct.
- Déterminer l'énergie totale du système (par maille), E_{tot} , et reconstruire les matrices de **Fock** (ou **Kohn-Sham**), en répétant les étapes qui suivent un cycle itératif jusqu'à ce que l'obtention de la convergence soit atteinte (calcul de champ auto-cohérent, SCF). Dans **CRYSTAL17**, cela est déterminé par la différence d'énergie totale entre les cycles successifs atteignant le seuil spécifié dans le fichier d'entrée.
- Enfin, la fonction d'onde convergée de la procédure SCF peut être utilisée pour calculer les diverses propriétés telles que la densité d'états, la structure de bande et les densités de charge.

Le fichier d'entrée dans le **CRYSTAL17** comprend un titre et trois sections (appelées « blocs »). Chaque bloc est constitué des mots-clés et des paramètres numériques. Chaque bloc se termine par le mot-clé **END** (obligatoire) ou **STOP**. Ce dernier entraînera l'arrêt immédiat de l'exécution. Des mots clés optionnels peuvent être présents dans chaque section. Des informations détaillées sur les fonctions de saisie figurent dans le guide «CRYSTAL User's Manual» [36].

II.7.1.1. Structure du fichier d'entrée

Le Tableau suivant représente les paramètres d'entrée (données obligatoires) :

Tableau II.2 : Les paramètres d'entrée dans un fichier input.

<u>BLOC 1</u>	<u>TITRE</u>
	<u>DONNEES GEOMETRIQUES</u>
	<ul style="list-style-type: none"> - Des paramètres géométriques standards (le groupe d'espace, les coordonnées atomiques ... etc.) - <i>Des mots-clés optionnels</i> <p style="text-align: center;"><u>FIN</u></p>
<u>BLOC 2</u>	<u>BASES SETS</u>
	<ul style="list-style-type: none"> - Des fonctions de bases standards ou avec PP - <i>Des mots-clés optionnels</i> <p style="text-align: center;"><u>FIN</u></p>
<u>BLOC 3</u>	<u>PARAMETRES DE CALCUL ET CONTROLE SCF</u>
	<ul style="list-style-type: none"> - Choix E_{xc} - Facteur SHRINK (nombre de points k dans l'espace réciproque) - Nombre maximum de cycles SCF - <i>Des mots-clés optionnels</i> <p style="text-align: center;"><u>FIN</u></p>

Dans le bloc 1, l'entrée géométrique est introduite comme point de départ de la simulation géométrique. Ce bloc commence par le titre de la structure, puis en déterminant le type de périodicité de la structure en tapant différents mots-clés. Pour présenter les systèmes **3D**, le mot-clé **CRYSTAL** est utilisé, **SLAB** est utilisé pour les systèmes **2D**, **POLYMER** pour **1D** et **MOLECULE** est utilisé pour simuler des molécules **0D**. Ensuite, la symétrie de la structure doit être identifiée par le groupe d'espace. Après avoir défini le groupe de symétrie, il est nécessaire de spécifier les paramètres de réseau et les coordonnées fractionnaires pour la structure étudiée. À la fin de ce bloc, nous pouvons saisir quelques mots-clés pour définir l'objet du calcul (optimisation de la géométrie, calcul des fréquences, calcul de la polarisabilité,, etc.), qui sera présenté dans la section suivante.

Le second bloc est utilisé pour introduire les fonctions de bases pour chaque atome avec un numéro atomique conventionnel différent défini dans l'entrée de la structure cristalline. Chaque atome défini dans la structure cristalline est relié à la base définie par son numéro atomique conventionnel Z. Pour les fonctions de bases avec pseudopotentiel effectif (ECP), l'atome doit être représenté par un numéro atomique conventionnel Z + 200 (exemple :

numéro atomique conventionnel de Si = 14 pour une standard fonction de base; et = 214 pour une base avec ECP). Le bloc d'ensembles de base se termine par le formulaire:

« **99 0** » numéro atomique conventionnel, et 0 orbital. Une bibliothèque de bases optimisées adoptées pour les systèmes périodiques est disponible sur le site web du **CRYSTAL** : <http://www.crystal.unito.it>. Le choix de la fonction de base est le point le plus crucial pour effectuer des calculs *Ab-initio* de systèmes périodiques.

La description de l'Hamiltonien, les paramètres de calcul et le contrôle SCF sont les données d'entrées du troisième bloc. Commençons par la détermination du type de calcul (HF, DFT) et de la description de l'Hamiltonien (LDA, GGA, HSE06, B3LYP, ...) ; puis en définissant le facteur de **SHRINK** (pour générer une grille proportionnelle de points k dans un espace réciproque) ; et nous terminons ce bloc par les paramètres de commande SCF (nombre maximum de cycles SCF et convergence sur l'énergie totale).

Pour chaque bloc, il existe généralement des mots-clés supplémentaires. Vous trouverez plus de détails dans le guide « CRYSTAL User's Manual » [36].

II.7.1.2. Les mots-clés utilisés dans cette étude

Dans cette partie, nous allons discuter les mots-clés qui sont appliqués dans cette étude :

- Pour l'optimisation géométrique :
Les mots clés **OPTGEOM** et **FULLOPTG** ont été utilisés pour réaliser une optimisation complète de la géométrie (coordonnées atomiques et paramètres de réseau).
- Pour les calculs de fréquence :
Le calcul des fréquences harmoniques vibrationnel au point Γ est appelé par le mot clé **FREQCALC** dans le bloc d'entrée 1.
- Pour la polarisabilité, les constantes diélectriques et les propriétés optiques linéaires :
CPHF ou **CPKS**, ces mots-clés calculent la polarisabilité et les hyper-polarisabilités de premier et deuxième ordre via la méthode de perturbation couplée de **Hartree-Fock/Kohn-Sham** (HF/KS) [37]. Ces mots-clés doivent être le dernier mot du bloc d'entrée 1.
- Pour le calcul des constantes élastiques :
Les constantes élastiques peuvent être calculées à la fois avec le mot clé **ELASTCON**, à insérer à la fin du bloc d'entrée 1.
- Pour les propriétés magnétiques :

Pour les systèmes magnétiques, le mot-clé **SPIN** doit être défini dans le bloc d'entrée 3. Ensuite la définition de l'occupation électronique (α et β) est effectuée avec les mots-clés **SPINLOCK** et **BETALOCK**.

Le programme est construit de plusieurs modules. Parmi ces modules, le module **CRYSTAL** et le module **PROPERTIES**. La figure II.5 représente les différentes étapes de calcul en utilisant le module **CRYSTAL** et le module **PROPERTIES**.

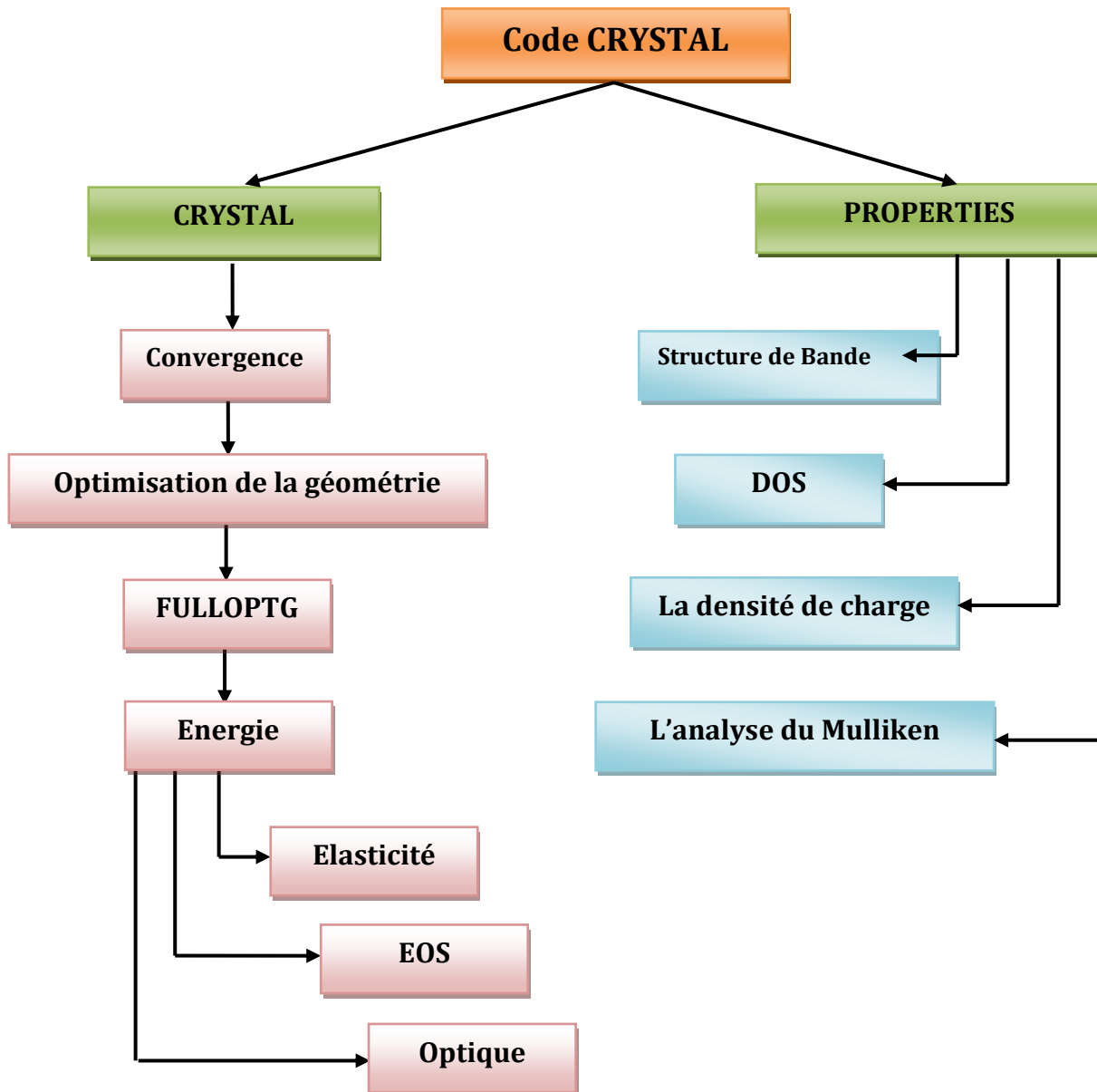


Figure II.5 : les étapes de calcul avec le code CRYSTAL17.

II.7.1.3. Choix de la fonction de base

Le choix de l'ensemble de base est un problème critique dans ce type de calcul puisqu'il détermine la précision avec laquelle la fonction d'onde calculée et les quantités dérivées

peuvent approcher la solution exacte. Chaque atome possède, généralement, plusieurs fonctions atomiques. Nous avons choisi la première option (énergie minimale) afin d'obtenir de bons résultats de calcul. Les fonctions atomiques sont choisies à partir de la bibliothèque de fonctions de base de **CRYSTAL17** sur le site web : <http://www.crystal.unito.it>. **CRYSTAL** peut utiliser les diverses bases d'orbitales atomiques disponibles :

SZ : simple zêta ou « single zêta ».

DZ : double zêta.

DZP : double zêta + une fonction de polarisation.

TZP : triple zêta + une fonction de polarisation.

TZ2P : triple zêta + deux fonctions de polarisation.

QZ2P : quadruple zêta + deux fonctions de polarisation.

L'optimisation des bases dans cette étude a été réalisée manuellement en modifiant la valeur des exposants (α en *Bohr*⁻²) et en recherchant celle qui correspond à l'énergie minimale.

Il est intéressant d'améliorer les bases en ajoutant des orbitales *sp*, *d*..., vides ou de polarisation. Un exemple sur la base set de composé NaYS₂ sera présenté pour élucider cette stratégie et mettre en évidence l'influence de la base sur les propriétés structurales et électroniques.

Nous avons commencé avec la base 8-511G (dernier exposant $\alpha_{sp} = 0.273$) pour l'atome de Na [38], les pseudopotentiels (ECP) **HAYWSC** (dernier exposant $\alpha_d = 0.3318$) pour l'atome de Y [39] et **DURAND-31G** (dernier exposant $\alpha_d = 0.21$) pour l'atome de S [40]. Nous avons ensuite optimisé ces derniers exposants ou ajouté des nouveaux exposants dans chaque atome. Les nouveaux exposants ajoutés sont ($\alpha_d = 0.18$) pour l'atome de Y et ($\alpha_d = 0.064$) pour l'atome de S. L'influence de ce changement sur les propriétés structurales et électroniques calculées pour la structure trigonale du composé NaYS₂ est représentée dans le Tableau II.3.

Tableau II.3 : L'influence de la base sur les propriétés structurales et électroniques calculées pour la structure trigonale du composé NaYS₂. B₁($\alpha_d = 0.3318$ pour Y et $\alpha_d = 0.21$ pour S) et B₂($\alpha_d = 0.18$ pour Y et $\alpha_d = 0.064$ pour S) représentent les bases sets avec les valeurs initiales et finales de l'exposant.

Paramètres	B ₁	B ₂	EXP[41]
a (Å)	3.974	3.969	3.98
c (Å)	19.810	19.904	19.90
V (Å ³)	271.00	271.65	273.0
E_g (eV)	5.45	3.96	4.01

D'après les ces résultats, on peut noter que l'ajout d'autres exposants d aux atomes de Y et S améliorera les propriétés structurales et électroniques prenons les valeurs expérimentales comme référence. Cependant, pour B₁ cela donne une surestimation de la valeur de la bande interdite, supérieure de 1.44 eV à celle expérimentale, par contre B₂ donne sous-estimation d'environ 0.05 eV. La situation est inversée pour les propriétés structurales avec une sous-estimation de 0.73 % et 0.49 % par rapport aux valeurs expérimentales pour B₁ et pour B₂ respectivement.

II.7.2. DFT et calcul de propriétés

Des méthodes permettant le calcul de différentes propriétés physiques (tenseur élastique, propriétés électroniques, diélectriques ...) ont été élaborées à partir de la DFT. Au cours de cette thèse, nous nous sommes servis de la DFT afin de calculer les propriétés élastiques et diélectriques de divers matériaux. Nous allons donc présenter les méthodes permettant le calcul de ces propriétés adoptées par le code **CRYSTAL**.

II.7.2.1. Les propriétés élastiques

En principe, il existe deux manières pour calculer les propriétés mécaniques d'un monocristal à partir des méthodes *Ab-initio* : l'approche énergie-déformation (*energy-strain approach*) et l'approche contrainte-déformation (*stress-strain approach*).

L'approche énergie-déformation est basée sur le calcul de l'énergie total des cristaux pour des structures déformées avec un choix convenable des déformations. Pour cette méthode, les constantes élastiques peuvent être obtenues en analysant des énergies sous différentes petites contraintes.

L'approche contrainte-déformation, d'autre part, s'appuie sur le calcul direct du tenseur de contrainte du cristal. Dans cette approche, une fois que les composantes du tenseur de contrainte peuvent être calculées par une méthode *Ab-initio* et avec un choix judicieux de la déformation appliquée les constantes élastiques peuvent être directement dérivées de la loi de **Hooke** généralisée. L'application d'une déformation homogène donnée et le calcul de la contrainte résultante nécessite beaucoup moins d'effort de calcul, puisque la cellule unité est fixée et seulement les positions ioniques exigent l'optimisation. Un schéma automatisé de calcul de C (et de $S = C^{-1}$, matrice de *compliance*) a été mis en œuvre dans le programme **CRYSTAL**, qui exploite les gradients analytiques et calcule numériquement les dérivées secondes [42,43].

On présente comment les contraintes et les déformations doivent être mesurées, y compris les directions, permet de définir de nombreux types de modules d'élasticités :

Les éléments du tenseur élastique C_{ij} pour les systèmes 3D sont généralement définis comme des dérivées secondaires de l'énergie par rapport à des paires de déformations :

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E}{\partial \sigma_i \partial \sigma_j} \Big|_0 \quad (55)$$

Où, σ est le tenseur de contrainte, V le volume de la cellule à l'équilibre. Les notations de **Voigt** [44] sont utilisés selon lesquels $i, j = 1, \dots, 6$ ($1 = xx, 2 = yy, 3 = zz, 4 = yz, 5 = xz, 6 = xy$).

Nous voyons donc émerger une méthode de calcul du tenseur élastique C_{ij} pouvant se baser sur la DFT :

- Une direction de déformation est déterminée en fonction de la symétrie du cristal.
 - $2n$ déformations sont ensuite générées dans cette direction, n en compression et n en dilatation.
 - Pour chaque déformation, l'énergie est minimisée en optimisant uniquement les positions atomiques.
 - Les dérivées premières $\frac{\partial E}{\partial \sigma_i}$ sont obtenues par dérivation analytique.
 - Les dérivées secondes sont calculées par différences finies, donnant ainsi la valeur du C_{ij} correspondant.
- **Le module de cisaillement ou module de rigidité (G)**, décrit la tendance d'un objet à se cisailer (déformation de la forme à volume constant) sous l'effet de forces opposées ; il est défini comme une contrainte de cisaillement. Le module de cisaillement fait partie de la dérivation de la viscosité. **F. Mouhat** et al. [45], ont montré que le module de rigidité (G) peut ensuite être calculés à partir du tenseur élastique C, suivant la méthode de **Voigt** [44]:

$$G_V = \frac{1}{30} (7C_{11} - 5C_{12} + 12C_{44} + 2C_{33} + 4C_{13}) \quad (56)$$

ou, suivant la méthode de **Reuss** [46]:

$$G_R = \frac{5}{2} \left\{ \frac{[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2]C_{44}C_{66}}{3\beta_V C_{44}C_{66} + ((C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2)(C_{44} + C_{66})} \right\} \quad (57)$$

- **Le module de compression ou bulk modulus (β)**, décrit l'élasticité volumétrique, ou la tendance d'un objet à se déformer dans toutes les directions lorsqu'il est chargé uniformément dans toutes les directions ; il est défini comme le rapport entre la contrainte par rapport à la déformation en volume. Le module de compression est une extension du module de Young à trois dimensions (voir la figure II.6). Le module de compression (β)

peut ensuite être calculés suivant la méthode de **Voigt** et de **Reuss** respectivement comme suit :

$$\beta_V = \frac{2}{9} (C_{11} + C_{12} + \frac{C_{33}}{2} + 2C_{13}) \quad (58)$$

$$\beta_R = \frac{((C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2)}{C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13}} \quad (59)$$

- **Le module de Young (E)**, décrit l'élasticité en traction, ou la tendance d'un objet à se déformer le long d'un axe lorsque des forces opposées sont appliquées le long de cet axe ; il est défini comme le rapport de la contrainte de traction à la déformation. On parle souvent simplement de module d'élasticité. Le module d'**Young** est défini par :

$$E = \frac{9\beta G}{3\beta + G} \quad (60)$$

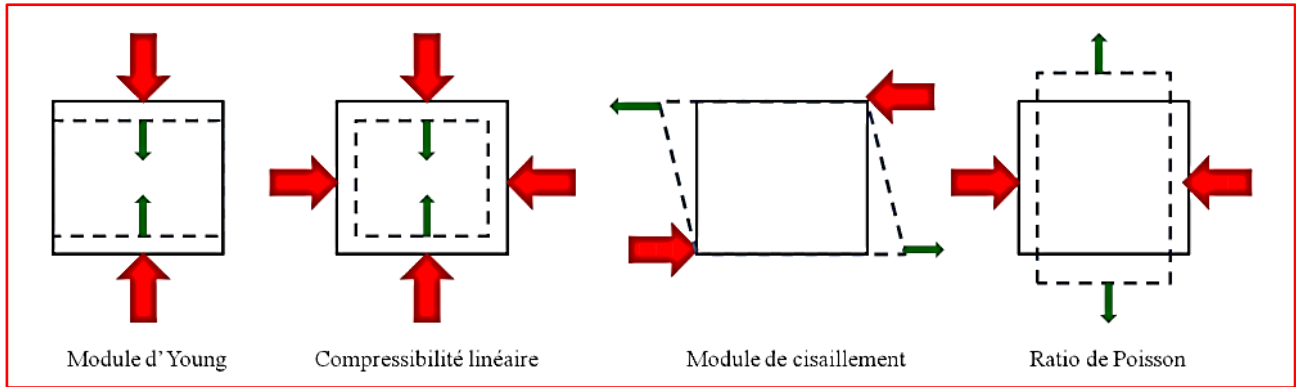


Figure II.6 : Représentation graphique des différents modules d'élasticité. Les flèches rouges indiquent la direction de la contrainte, et les flèches vertes représentent la direction dans laquelle la déformation est mesurée. Figure adaptée de la référence [47].

II.7.2.2. Constante diélectrique

La polarisabilité α d'un atome est définie en termes de champ électrique local au niveau de l'atome :

$$\mu = \alpha E_{local} \quad (61)$$

Où la constante diélectrique ϵ décrit l'interaction des matériaux diélectriques avec le champ électrique. Comme indiqué dans l'équation suivante :

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} = (1 + 4\pi\chi)\vec{E} = \epsilon\vec{E} \Rightarrow D_i = \epsilon_{ij}E_j \quad (62)$$

Où \vec{D} déplacement électrique, χ est la susceptibilité diélectrique.

À partir de cette équation, il est défini en termes de champ macroscopique E comme suit :

$$\varepsilon = \frac{E+4\pi\chi E}{E} = 1 + 4\pi\chi \quad (63)$$

La constante diélectrique ε_r est défini également comme la permittivité relative d'un matériau et est liée à l'indice de réfraction n comme étant : $n = (\varepsilon_r)^{1/2}$.

La polarisabilité est une propriété atomique, mais la constante diélectrique dépend de la manière dont les atomes sont assemblés pour former un cristal. En appliquant les équations précédentes, les deux propriétés pourraient être reliées comme suit :

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi\alpha}{V} \quad (64)$$

Où V représente le volume de la cellule ayant la polarisabilité α .

Il est noté que ces deux propriétés (polarisabilité et constante diélectrique) peuvent être décomposées en deux contributions : contributions électroniques et vibrationnelle. Ensuite, par exemple, la polarisabilité statique totale peut être déterminée comme suit :

$$\alpha^0 = \alpha^{elec} + \alpha^{vib} = \alpha^{elec} + \sum_p \frac{\bar{Z}_p^2}{\nu_p^2} \quad (65)$$

Où α^{elec} est la contribution électronique. La contribution vibrationnelle (ionique) α^{vib} est donnée, dans l'approximation harmonique, par le second terme. \bar{Z}_p^2 sont les charges de Born et ν_p est la fréquence vibrationnelle du mode p . Les charges de Born sont calculées avec **CRYSTAL** selon le schéma de **Berry** [48,49].

Le tenseur de diélectrique statique total peut s'écrire comme suit :

$$\varepsilon_{ij}^0 = \varepsilon_{ij}^{elec} + \varepsilon_{ij}^{vib} = \varepsilon_{ij}^{elec} + \frac{4\pi}{V} \sum_p \frac{Z_{p,i}Z_{p,j}}{\nu_p^2} \quad (66)$$

Où ε_{ij}^{elec} et ε_{ij}^{vib} sont les contributions électronique et vibrationnelle (ionique).

Les parties, réelle et imaginaire de ε_{ij}^{elec} , sont données respectivement par les équations (eq. 67) et (eq. 68).

$$Re[\varepsilon_{ij}^{elec}(\omega)] = 1 + 4\pi \left[\frac{Ne^2}{m} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (2\omega\gamma)^2} \right] \quad (67)$$

$$Im[\varepsilon_{ij}^{elec}(\omega)] = 1 + 4\pi \left[\frac{Ne^2}{m} \frac{2\omega\gamma}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (2\omega\gamma)^2} \right] \quad (68)$$

Avec N est le nombre d'électrons, ω est la fréquence, ω_0 est la fréquence propre du matériau (fréquence de résonance) et γ un facteur d'amortissement constant.

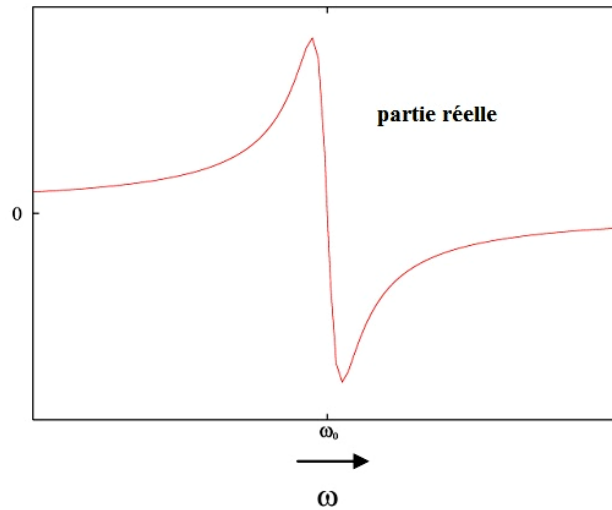


Figure II.7 : Partie réelle du ϵ d'un oscillateur de fréquence propre ω_0 au voisinage de ω_0 .

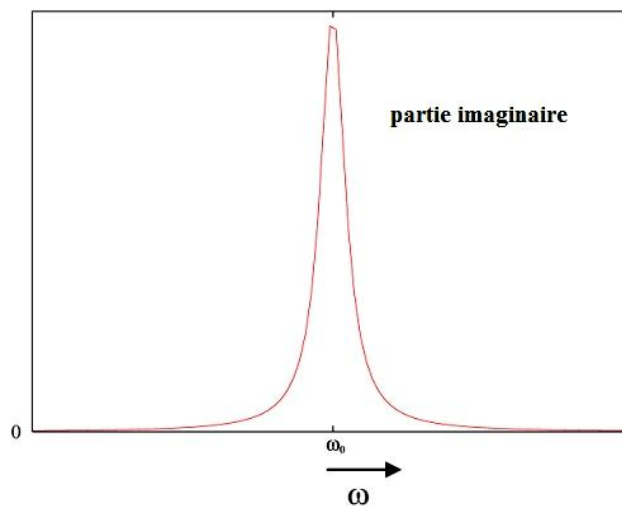


Figure II.8 : Partie imaginaire du ϵ d'un oscillateur de fréquence propre ω_0 au voisinage de ω_0 .

Sur la figure II.8, nous donnons la partie imaginaire du ϵ_{ij}^{elec} au voisinage de ω_0 , où on constate que l'absorption de $Im[\epsilon_{ij}^{elec}(\omega)]$ est maximale pour $\omega = \omega_0$.

Sur la figure II.7 qui donne la partie réelle du ϵ_{ij}^{elec} , la dispersion du $Re[\epsilon_{ij}^{elec}(\omega)]$ autour de la résonance à ω_0 , nous montre le déphasage entre le champ appliqué et la polarisation de la molécule. Pour ω proche de ω_0 , le retard est maximal avant ω_0 ($Re[\epsilon_{ij}^{elec}(\omega)] \geq 0$); au-delà de ω_0 la polarisation subit une avance de phase *vis-à-vis* de l'excitation électrique ($Re[\epsilon_{ij}^{elec}(\omega)] \leq 0$).

La connaissance des deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet de calculer d'autres paramètres optiques tels que, l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$ utilisant les relations suivantes [50] :

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} \left[(\epsilon(\omega))^{\frac{1}{2}} - \epsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (69)$$

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\varepsilon(\omega))^{\frac{1}{2}} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (70)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{(\varepsilon(\omega))^{\frac{1}{2}} - 1}{(\varepsilon(\omega))^{\frac{1}{2}} + 1} \right|^2 \quad (71)$$

Où $\varepsilon_1(\omega)$ est la partie réelle de la fonction diélectrique.

Dans le code **CRYSTAL**, la contribution électronique à la polarisabilité et au tenseur diélectrique est évaluée à l'aide du schéma de perturbation couplé de **Hartree-Fock/Kohn-Sham** (CPHF/KS) [37].

II.7.2.3. Méthode de perturbation de Hartree-Fock/Kohn-Sham (CPHF/KS)

La méthode de perturbation couplée de **Hartree-Fock/Kohn-Sham** (*Coupled Perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham* CPHF/KS) [37] est un traitement perturbatif qui permet de résoudre l'équation de **Schrödinger** et ses dérivées en présence de la perturbation du champ électrique [51,52]. De plus, il s'agit d'une méthode couplée qui, au moyen d'un cycle auto-cohérent (*self-consistent field* (SCF)), permet à la fonction d'onde de se détendre (relaxée) sous l'effet de la présence du champ électrique. La convergence est ensuite évaluée sur le tenseur diélectrique et la procédure SCF s'arrête si aucun changement important ne se produit entre deux cycles ultérieurs. Néanmoins, afin d'obtenir des résultats précis et fiables, les utilisateurs doivent vérifier soigneusement les paramètres de calcul, tels que :

- L'ensemble de base (choix de Base);
- Choix de la fonctionnelle DFT;
- Les paramètres d'intégrations dans l'espace réciproque ;
- Le niveau de convergence des cycles SCF;

La méthode (CPHF/KS) est l'une des améliorations les plus pertinentes du code **CRYSTAL17** [36] et permet de calculer les propriétés optiques linéaires et non linéaires de systèmes à l'état solide dans les conditions aux limites périodiques. Des détails sur la mise en œuvre originale de cette méthode sont illustrés dans les Réf. [51,52]. D'autres développements ont élargi aux propriétés diélectriques non linéaires telles que les première et deuxième hyper-polarisabilités des systèmes **0D**, **1D**, **2D** et systèmes **3D**. Les effets de corrélation ont été inclus avec l'extension CPHF/KS, c'est à dire à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans ses approximations PBE à gradient local et généralisé, ainsi qu'aux fonctionnelles hybrides telles que B3LYP et PBE0.

II.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu les équations et les différentes approximations utilisées. Parmi ces méthodes, nous avons insisté sur la théorie de la fonctionnelle de la densité avec une attention particulière sur l'interprétation de ses fondements. Nous avons montré que la difficulté essentielle est venue de la formulation de la fonctionnelle d'échange-corrélation qui a engendré plusieurs types d'approximations dont l'évolution a été jugé utile d'être présentée ici. Nous avons présenté en brièvement les différents types de fonctions de base utilisées.

Nous avons employé le code **CRYSTAL** développé depuis **1988** par le groupe de chimie théorique à l'université de Turin et le groupe de la science des matériaux par modélisation au laboratoire de Daresbury près de Warrington, dans le Cheshire, en Angleterre. Nous avons également montré comment calculer les différentes propriétés physiques à l'aide de ce programme.

Références

- [1] J.L. Rivail, Elements de chimie quantique à l'usage des chimistes, Deuxieme édition, Interéditions CNRS, Paris, 1989. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [2] D.R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field Part I Theory and Methods, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. 24 (1928) 89–110. doi:10.1017/S0305004100011919.
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, Physical Review B. 136 (1964) 864–871. doi:10.1103/PhysRevB.7.1912.
- [4] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Physical Review. 140 (1965) 1133–1138. doi:10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [5] M. Born, O. Robert, Zur Quantentheorie der Molekeln, Annalen Der Physik. 389 (1927) 457–484. doi:https://doi.org/10.1002/andp.19273892002.
- [6] H.A. Goodwin, Spin Crossover in Cobalt(II) Systems, Berlin, Heidelberg, 2004.
- [7] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, Zeitschrift Für Physik. 61 (1930) 126–148. doi:10.1007/BF01340294.
- [8] L.H. Thomas, The calculation of atomic fields, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. 23 (1927) 542–548. doi:10.1017/S0305004100011683.
- [9] E. Fermi, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente, Zeitschrift Für Physik. 48 (1928) 73–79. doi:10.1007/BF01351576.
- [10] P.A.M. Dirac, Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. 26 (1930) 376–385. doi:10.1017/S0305004100016108.
- [11] C. V Weizsäcker, Zur theorie der kernmassen, Zeitschrift Für Physik. 96 (1935) 431–458.
- [12] E. Teller, On the stability of molecules in the Thomas-Fermi theory, Reviews of Modern Physics. 34 (1962) 627–631. doi:10.1103/RevModPhys.34.627.
- [13] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, Canadian Journal of Physics. 58 (1980) 1200–1211. doi:10.1139/p80-159.
- [14] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, Physical

- Review Letters. 45 (1980) 566–569. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.566>.
- [15] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters*. 77 (1996) 3865–3868. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [16] C. Adamo, V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model, *Journal of Chemical Physics*. 110 (1999) 6158–6170. doi:10.1063/1.478522.
- [17] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical Review B*. 37 (1988) 785–789. doi:10.1103/PhysRevB.37.785.
- [18] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Physical Review A*. 38 (1988) 3098–3100. doi:10.1103/PhysRevA.38.3098.
- [19] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential, *Journal of Chemical Physics*. 118 (2003) 8207–8215. doi:10.1063/1.1564060.
- [20] A. V. Krukau, O.A. Vydrov, A.F. Izmaylov, G.E. Scuseria, Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals, *Journal of Chemical Physics*. 125 (2006). doi:10.1063/1.2404663.
- [21] C.M. Zicovich-Wilson, R. Dovesi, On the Use of Symmetry-Adapted Crystalline Orbitals in SCF-LCAO Orbitals, *International Journal of Quantum Chemistry*. 67 (1998) 299–309.
- [22] L.E. Lennard-Jones, The electronic structure of some diatomic molecules., *Transactions of the Faraday Society*. 25 (1929) 668–686.
- [23] R.S. Mulliken, Electronic structures of polyatomic molecules and valence. II. General considerations, *Physical Review*. 41 (1932) 49–71. doi:10.1103/PhysRev.41.49.
- [24] W. Kutzelnigg, Friedrich Hund and Chemistry, *Angewandte Chemie (International Edition in English)*. 35 (1996) 573–586. doi:10.1002/anie.199605721.
- [25] J.C. Slater, Atomic shielding constants, *Physical Review*. 36 (1930) 57–64. doi:10.1103/PhysRev.36.57.
- [26] E. Clementi, D.L. Raimondi, Atomic screening constants from SCF functions, *The Journal of Chemical Physics*. 38 (1963) 2686–2689. doi:10.1063/1.1733573.
- [27] W.J. Hehre, R.F. Stewart, J.A. Pople, Self-consistent molecular-orbital methods. I. Use of gaussian expansions of slater-type atomic orbitals, *The Journal of Chemical Physics*. 51 (1969) 2657–2664. doi:10.1063/1.1672392.
- [28] R. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople, Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules, *The Journal of Chemical Physics*. 54 (1971) 724–728. doi:10.1063/1.1674902.
- [29] W.J. Hehre, K. Ditchfield, J.A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules, *The Journal of Chemical Physics*. 56 (1972) 2257–2261. doi:10.1063/1.1677527.
- [30] J.C. Barthelat, M. Pelissier, P. Durand, Analytical relativistic self-consistent-field calculations for atoms, *Physical Review A*. 21 (1980) 1773–1785. doi:10.1103/PhysRevA.21.1773.
- [31] J.C. Barthelat, P.H. Durand, A. Serafini, Non-empirical pseudopotentials for molecular calculations i. the PSIBMOL algorithm and test calculations, *Molecular Physics*. 33 (1977) 159–180. doi:10.1080/00268977700103141.
- [32] P. Durand, J.C. Barthelat, A theoretical method to determine atomic pseudopotentials for electronic structure calculations of molecules and solids, *Theoretica Chimica Acta*. 38 (1975) 283–302. doi:10.1007/BF00963468.
- [33] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical Review B*. 13 (1976) 5188–5192. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [34] K. Khelifa, Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XNca3, Université Ferhat Abbas de Sétif, 2013.
- [35] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman, Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. 8 (2018) 1–36. doi:10.1002/wcms.1360.
- [36] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rerat, S. Casassa, J. Baima, B. Salustro, B. Kirtman, CRYSTAL17 User's Manual, (2017).

- <http://files/729/crystal17.pdf>.
- [37] A.M. Ferrari, R. Orlando, M. Rérat, Ab Initio Calculation of the Ultraviolet-Visible (UV-vis) Absorption Spectrum, Electron-Loss Function, and Reflectivity of Solids, *Journal of Chemical Theory and Computation*. 11 (2015) 3245–3258. doi:10.1021/acs.jctc.5b00199.
- [38] R. Dovesi, C. Roetti, C. Freyria-Fava, M. Prencipe, V.R. Saunders, On the elastic properties of lithium, sodium and potassium oxide. An ab initio study, *Chemical Physics*. 156 (1991) 11–19. doi:10.1016/0301-0104(91)87032-Q.
- [39] S. Gennard, F. Corà, C.R.A. Catlow, Comparison of the Bulk and Surface Properties of Ceria and Zirconia by ab Initio Investigations, *The Journal of Physical Chemistry B*. 103 (1999) 10158–10170. doi:10.1021/jp9913923.
- [40] T. Ouazzani, A. Lichanot, C. Plsani, C. Roetti, Relaxation and electronic structure of surfaces in lithium sulphide: A Hartree-Fock ab initio approach, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 54 (1993) 1603–1611. doi:10.1016/0022-3697(93)90356-V.
- [41] O. Abou Ghaloun, P. Chevalier, L. Trichet, J. Rouxel, Les conducteurs ioniques $\text{Na}_x\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{S}_2$, *Journal of Solid State Chemistry*. 32 (1980) 21–27. doi:10.1016/0022-4596(80)90264-9.
- [42] A. Erba, A. Mahmoud, R. Orlando, R. Dovesi, Erratum to : Elastic properties of six silicate garnet end members from accurate ab initio simulations, (2014) 161–162. doi:10.1007/s00269.
- [43] W.F. Perger, J. Criswell, B. Civalleri, R. Dovesi, Ab-initio calculation of elastic constants of crystalline systems with the CRYSTAL code, *Computer Physics Communications*. 180 (2009) 1753–1759. doi:10.1016/j.cpc.2009.04.022.
- [44] Voigt Woldemar, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, Leipzig, 1928.
- [45] M. Félix, C. Fran, Necessary and Sufficient Elastic Stability Conditions in Various Crystal Systems, *Physical Review B*. 90 (2014) 224104–224109. doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.224104>.
- [46] A. Reuss, Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle., *ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift Für Angewandte Mathematik Und Mechanik*. 9 (1929) 49–58. doi:10.1002/zamm.19290090104.
- [47] Henri Hay, *Étude de la structure et des propriétés des polymorphes de SiO_2 et B_2O_3 par méthodes ab initio*, Université Pierre et Marie Curie, 2016.
- [48] D. Vanderbilt, First-principles of ferroelectricity in perovskite compounds, *PHYSICAL REVIEW B*. 49 (1994) 5828–5844.
- [49] R. Resta, Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach, *Reviews of Modern Physics*. 66 (1994) 899–915.
- [50] A. Bouhemadou, O. Boudrifa, N. Guechi, R. Khenata, Y. Al-Douri, Ş. Uğur, B. Ghebouli, S. Bin-Omran, Structural, elastic, electronic, chemical bonding and optical properties of Cu-based oxides ACuO ($A = \text{Li, Na, K and Rb}$): An ab initio study, *Computational Materials Science*. 81 (2014) 561–574. doi:10.1016/j.commatsci.2013.09.011.
- [51] M. Ferrero, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi, Coupled perturbed Hartree-Fock for periodic systems: The role of symmetry and related computational aspects, *The Journal Of Chemical Physics*. 128 (2008) 014110–014117. doi:10.1063/1.2817596.
- [52] B. Kirtman, F.L. Gu, D.M. Bishop, Extension of the Genkin and Mednis treatment for dynamic polarizabilities and hyperpolarizabilities of infinite periodic systems. I. Coupled perturbed Hartree-Fock theory, *Journal Of Chemical Physics*. 113 (2000) 1294–1309. doi:10.1063/1.481907.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE III

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES COMPOSÉS AEuS₂ (A = Na, K, Rb et Cs)

-ÉTUDE SYSTÉMATIQUE-

Dans ce chapitre, nous décrivons les résultats obtenus pour les composés AEuS₂. Nous donnerons tout d'abord le détail du calcul et les approximations utilisées (GGA-PBE, HSE06, PBE0).

Avant de calculer les propriétés physiques qui nous intéressent, il faut d'abord fixer avec un bon choix les paramètres de convergences (les points k et la tolérance de l'énergie).

Nous présenterons les propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques des composés AEuS₂.

III. 1. Introduction

Les matériaux ternaires chalcogénures avec la formule chimique ABX₂ (A= alcalin, B= terre rare, X= chalcogénures) constituent une famille de cristaux qui ont attiré beaucoup d'attention ces dernières années, car ils sont potentiellement candidats à une vaste gamme d'applications comme l'industrie de la spintronique et de l'opto-magnéto-électronique [1], la conduction ionique [2], le couplage magnétique [3] et dans la technologie de nano-pigment [4]. Certains de ces composés sont devenus un sujet très intéressant, où ils ont fait l'objet de recherches intensives sur leurs propriétés de scintillation et de la luminescence, en raison de leurs applications potentielles pour les luminophores à rayons X et les diodes blanches électroluminescentes [5-7].

Un large nombre de matériaux ABX₂ cristallisent dans la même structure α -NaFeO₂ (isostructural) qui ont été synthétisés par plusieurs chercheurs. La référence [8] regroupe l'essentiel des travaux réalisés sur des composés à base de Soufre ABS₂. Nous rappelons ici que ces composés adoptent plusieurs différentes structures : cubique de type NaCl avec le groupe d'espace $FM-3M$ (225) [3,9,10], cubique de type Th₃P₄ avec le groupe d'espace $I-43d$ (220) [3,9,11], trigonal (ou rhomboédrique) de type α -NaFeO₂ avec le groupe d'espace $R\bar{3}m$ (166) [12-14], hexagonal de type β -RbScO₂ avec le groupe d'espace $P6_3/mmc$ (194) [15-17]. La structure cristalline dépendante plusieurs facteurs : le rayon ionique de Lanthanides R⁺³ (ce qu'on appelle l'effet de la contraction de Lanthanides) [3,13], le nombre atomique Z de Lanthanides [12-14,17], le rapport c/a [14,18] et les coordonnées réduites Z [12,14].

R. Ballestracci et **E. F. Bertaut** (en 1964), sont les premiers qui ont synthétisé des composés ternaires à base d'un alcalin, terre rare et chalcogénures ABX₂ (A = Li, Na ; B = La, Ce, Pr, Nd ; X = S, Se). Ils ont trouvé que la structure cristalline de ces composés est variée avec le rayon ionique de terre rare [10].

V. Klaus et *al.* déterminaient le rapport c/a des composés RbLnO₂ (Ln = Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), la valeur de ce rapport c/a est entre 5.57 et 5,64 ; cette valeur prouve que la structure cristalline de ces composés est rhomboédrique [18].

Les propriétés structurelles et optiques des matériaux ternaires à base du Soufre ABS₂ (A = Na, K, Rb et Cs ; B = Lanthanides) ont été étudiés par **V. Jary** [19,20]. Ils ont constaté que la structure cristalline des composés qui contiennent le Sodium (*c.à.d.* NaLnS₂) acceptent deux types de structures : cubique et rhomboédrique (comme NaNdS₂). Par contre les composés

qui contiennent le Rubidium et le Potassium (*c.à.d.* KLnS₂ et RbLnS₂) acceptent seulement la structure rhomboédrique de type α -NaFeO₂. Les paramètres de maille a et c dépendent du rapport de c/a et aussi le rayon ionique d'élément trivalent R⁺³, *c.à.d.* le rayon ionique de terre rare [13].

Les composés ternaires à base d'éléments alcalins, du Sulfure et d'Europium AEU₂ (A = Na, K, Rb et Cs) ont été exploités pour leurs propriétés structurales et optiques [6,14,17,21]. Ces composés cristallisent avec la structure rhomboédrique de type α -NaFeO₂ (groupe d'espace $R\bar{3}m$), et la structure hexagonale de type β -RbScO₂ (groupe d'espace $P6_3/mmc$) a été trouvée comme une seconde modification pour le composé CsEuS₂ [8,14,17]. La majorité des études sur les matériaux AEU₂ (A = Na, K, Rb et Cs) ont été réalisées sur les propriétés structurales.

Les composés AEU₂ avec la différence entre les rayons ioniques de cations A (A = Na, K, Rb ou Cs) présentent une tendance claire. Une réduction du volume molaire avec les rayons ioniques des atomes d'alcalins, *c.à.d.* lorsque le sodium (Na) est remplacé par un autre atome du métal alcalin (K, Rb ou Cs), entraîne une distorsion sur la structure de type α -NaFeO₂. C'est pour cela nous avons trouvé une deuxième modification de type β -RbScO₂ pour le composé CsEuS₂ [17].

III. 2. Détail du calcul

III. 2.1. Choix de la fonction de base et Paramètres SCF

Le calcul des propriétés physiques des composés AEU₂ a été réalisé en utilisant les méthodes du premiers principes dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [22,23] qui est implémenté dans le code CRYSTAL [24].

Le choix approprié du potentiel d'échange et de corrélation est important dans les calculs par la DFT. Les approximations : gradient généralisé avec la correction de **Perdew-Burke-Ernzerhof** (GGA-PBE) [25], et les fonctionnelles hybrides PBE0 [26] et HSE06 [27,28] ont été utilisés pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation.

Les fonctions de bases que nous avons choisies dans ce chapitre sont: le pseudo-potential HAYWSC-31 (utilisé par **M. Prencipe, 1990**) [29] pour les atomes d'alcalins (Na, K, Rb et Cs), la fonction de base ECP52MWB-VTZ (utilisé par **M. Hülsen** et **M. Dolg**) pour l'atome

d'Europium (Eu) [30]. Tandis que l'atome de Soufre (S) a été décrit par la fonction de base DURAND-31G* (utilisé par **Ouazzani et al. 1993**) [31].

Pour déterminer les paramètres structuraux, a et c , on a utilisé l'algorithme de minimisation de **Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)** qui nous fournit un moyen rapide de trouver la structure relaxée et l'énergie minimale [32]. La tolérance d'énergie pour l'optimisation géométrique est inférieure à 10^{-8} **Hartree**/atome. La force maximale de **Hellmann-Feynman** en fonction des paramètres internes (positions atomiques) exercée sur les atomes est 10^{-4} **Hartree**/Å et le maximum stress et maximum déplacement sont inférieur à 10^{-4} **Hartree**/Å pour arriver à la structure relaxée. La structure est considérée comme relaxée si les critères qui mentionnés ci-dessus sont satisfaits.

Les constantes élastiques C_{ij} mesurent la résistance du cristal à une contrainte extérieure appliquée. Pour calculer ces constantes élastiques et par conséquent les paramètres mécaniques macroscopique, on a utilisé l'approche contrainte-déformation (*stress-strain approach*) [33].

Les propriétés optiques décrivent les interactions de rayons électromagnétiques avec le matériau. Les propriétés optiques des matériaux ternaires chalcogénures, AEuS₂ (A = Ni, K, Rb et Cs), sont décrites par la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ qui est divisée en deux parties : partie réel et partie imaginaire. La partie réelle de la fonction diélectrique décrit la polarisation et la partie imaginaire traite l'absorption du matériau [34]. Cette dernière (partie imaginaire) est dérivée à partir les transitions optiques interbandes direct $i(\mathbf{k}) \rightarrow i'(\mathbf{k})$ entre les bandes occupés et non-occupés [34]. Dans le code CRYSTAL, les deux parties de la fonction diélectrique sont calculées en même temps en utilisant la méthode de perturbation couplée de **Hartree-Fock/Kohn-Sham** (*coupled perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham*, CPHF/KS) où la relaxation des orbitales atomiques a été prise en considération en présence d'un champ électrique extérieur [35].

Pratiquement, la première étape pour lancer un calcul, il consiste à préciser les valeurs des paramètres de convergences, qui influent sur le temps de calcul et la précision des résultats, à savoir le nombre de points \mathbf{k} dans la première zone de **Brillouin** (ZB) et la différence de l'énergie entre deux itérations successives.

III. 2.2. Choix des paramètres de convergence N_{kpt} et ΔE

Avant de calculer les propriétés physiques qui nous intéressent, il faut optimiser la structure avec un bon choix des paramètres de convergences telles que la différence de l'énergie entre

deux itérations successives ΔE et le nombre de point k (l'échantillonnage dans la première zone de Brillouin) et cela en utilisant le code CRYSTAL17.

L'échantillonnage dans la première zone de *Brillouin* est effectué par le facteur de « *SHRINK* » S qui représente le maillage de la zone de *Brillouin* dans le réseau réciproque suivant les directions x, y et z , en utilisant la méthode de *Monkhorst-Pack* [36].

Nous avons effectué une étude de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de points k présenté par le facteur *SHRINK* (S) d'une part, et d'autre part en fonction de la différence ΔE .

Les résultats de cette étude de convergence pour ces matériaux sont présentés dans la figure III.1.

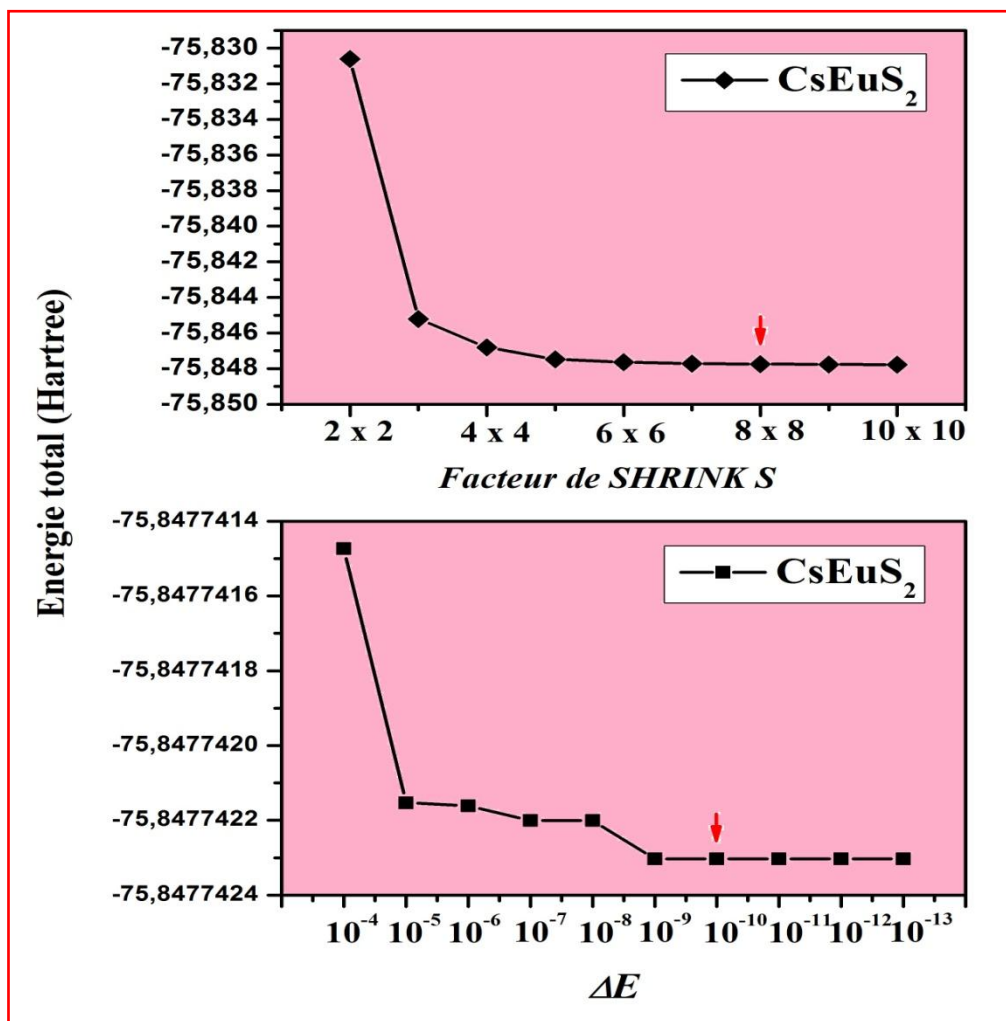


Figure III.1 : Convergence de l'énergie totale en fonction de S et ΔE pour le composé CsEuS_2 .

III. 3. Les propriétés structurales

Les composés $A\text{EuS}_2$ ($A = \text{Na, K, Rb et Cs}$) cristallisent dans le système rhomboédrique de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ avec le groupe d'espace $R\bar{3}m$ (N 166). Ces composés sont déjà synthétisés [8,17,21]. Ces cristaux peuvent être décrits comme une structure pseudo-cubique déformée suivant la direction $[111]_{\text{cub}}$ remplie par des atomes de Soufre, tandis que les cations (A^{+1} et Eu^{+3}) sont situés dans des couches alternées avec une coordination octaédrique déformée. De plus, chaque atome d'alcalin ou d'Europium est entouré par six atomes de Soufre, ce qui nous permet de voir cette structure comme un ensemble de feuilles $[\text{Eu}^{+3}\text{-S}^{2-}]$ constituées par des octaèdres EuS_6 et AS_6 qui partagent des arêtes entre eux. La projection de la structure $A\text{EuS}_2$ est présentée sur la figure III.2.

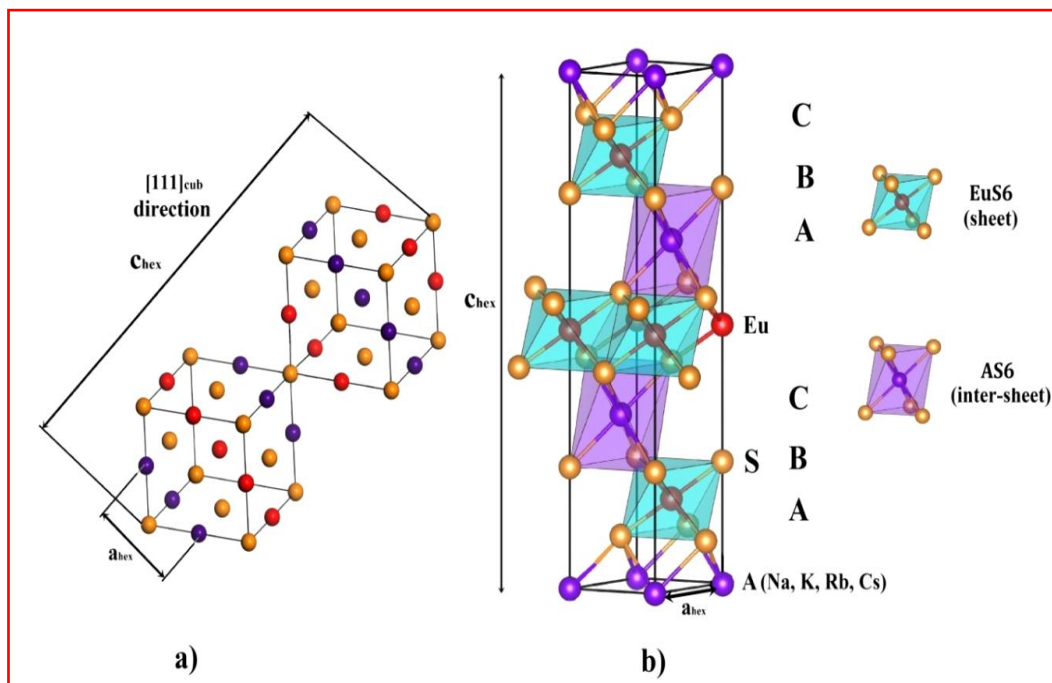


Figure III.2 : Représentation schématique de la structure $A\text{EuS}_2$, la relation entre la structure cubique de type NaCl (a) et la structure trigonale de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (b) est présentée sur la figure.

La structure présente un fort caractère bidimensionnel et vue comme un empilement de feuillets $[\text{Eu}^{+3}\text{-S}_2^{2-}]$ constitués d'octaèdres Eu_6 partageant des arêtes entre eux ; les ions d'alcalins occupent les sites octaédriques présents entre ces feuillets. Ces octaèdres AS_6 partagent des arêtes entre eux et ainsi qu'avec les octaèdres EuS_6 des feuillets voisins, voir figure III.3.

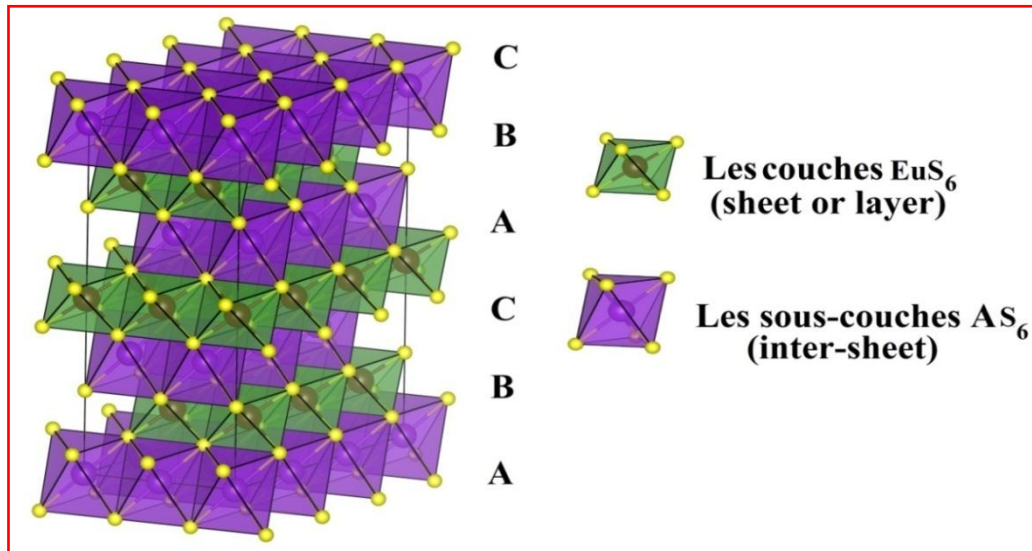


Figure III.3 : Représentation schématique de la structure AEU₂, l'empilement compact des plans d'atomes de Soufre est indiqué sur la figure.

D'après la nomenclature proposée par **Delmas** et *al.* [37] la structure de type α -NaFeO₂ est communément appelée structure de type « **O3** » puisque trois feuilletts BX₆ (B ici est Eu) sont nécessaires pour décrire la maille.

Afin de décrire les différentes propriétés physiques des composés AEU₂ (A = Na, K, Rb et Cs), on a calculé les paramètres structuraux qui sont optimisés à pression nul en utilisant les données expérimentales [8,17,21] comme des données d'entrées. Les paramètres de maille optimisés a , c , le volume de la maille conventionnel V , le rapport c/a et les résultats expérimentaux sont résumés dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : les paramètres structuraux des composés ternaires AEU₂ : paramètres de maille (a , c , en Å) et le volume de la maille (V , en Å³).

Composés	Paramètres	PBE	PBE0	HSE06	Autres
NaEuS ₂	a	4.05	4.04	4.04	4.03 ^a /4.04 ^b
	c	19.68	19.63	19.64	19.91 ^a /19.92 ^b
	c/a	4.85	4.85	4.86	4.94 ^a /4.92 ^b
	V	280.51	278.17	278.45	280.08 ^a /281.8 ^b
KEuS ₂	a	4.18	4.17	4.17	4.09 ^a /4.09 ^a
	c	22.45	22.29	22.31	21.85 ^a /21.82 ^a
	c/a	5.37	5.34	5.35	5.34 ^a /5.33 ^a
	V	340.84	335.93	336.63	317 ^a /316.38 ^a
RbEuS ₂	a	4.23	4.21	4.21	4.12 ^a /4.11 ^a
	c	23.58	23.46	23.48	22.89 ^a /22.84 ^a
	c/a	5.57	5.57	5.57	5.55 ^a /5.55 ^a
	V	365.59	360.66	361.31	337.5 ^a /332.42 ^a
CsEuS ₂	a	4.28	4.25	4.26	4.13 ^c /4.13 ^c
	c	24.79	24.69	24.71	24.02 ^c /15.99 ^c
	c/a	5.79	5.80	5.80	5.81 ^c /3.87 ^c
	V	393.78	388.02	388.78	356.1 ^c /235.1 ^c

^aRef. [8]; ^bRef. [21]; ^cRef. [17].

Nos résultats montrent que les paramètres de maille sont généralement en bon accordance avec ceux mesurés expérimentalement. Le maximum d'erreur relative est d'environ 2% pour le paramètre a et inférieure à 3% pour le paramètre c , ce qui démontre la fiabilité de la méthode de calcul utilisées dans ce travail. Le rapport axial c/a distingue la structure rhomboédrique de type α -NaFeO₂ tel que, $c/a \geq 2\sqrt{6}$ [38] pour cette structure, les valeurs obtenus dans le Tableau III.2 confirme que la structure de composés étudiés est rhomboédrique.

En outre, la fonctionnelle PBE0 donnait des résultats plus proches aux valeurs expérimentales en comparant avec les autres approches, GGA-PBE et HSE06, (voir Tableau III.1).

Autre chose important, on a remarqué une augmentation du volume de 280 à 393 Å³ pour les composés AEuS₂. Cette augmentation s'explique par l'augmentation du rayon ionique des atomes d'alcalin : $R(\text{Na}^+) = 1.02 \text{ \AA} < R(\text{K}^+) = 1.33 \text{ \AA} < R(\text{Rb}^+) = 1.52 \text{ \AA} < R(\text{Cs}^+) = 1.67 \text{ \AA}$ [39].

III. 4. Les propriétés élastiques

Les constantes élastiques du solide fournissent des informations très importantes et présentent un lien entre le comportement mécanique, physique et dynamique du solide. Généralement il est difficile de déterminer les constantes élastiques C_{ij} expérimentalement. Donc les calculs théoriques deviennent nécessaires.

Les valeurs des constantes élastiques, pour nos composés ternaires chalcogénures à base d'euprium AEuS₂ (A= Na, K, Rb, Cs) dans la symétrie rhomboédrique (groupe d'espace 166), sont calculées en utilisant les trois approximations : GGA-PBE, PBE0 et HSE06. Les propriétés élastiques sont décrites par sept constantes élastiques nommées : C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{33} , C_{44} et C_{66} . Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau III.2. Les matériaux AEuS₂ (A = Na, K, Rb et Cs) sont caractérisés par des valeurs modérées de C_{11} et C_{33} , révélant ainsi leur résistance moyenne à la déformation unidirectionnelle suivant les trois directions cristallographiques principales. On peut noter que la direction cristallographique [001] est plus compressible que la direction [100] ($C_{11} > C_{33}$). Les composés AEuS₂ sont caractérisés par un certain degré d'anisotropie élastique ; tel que, $C_{11} > C_{33}$ (ou $C_{11} < C_{33}$ dans CsEuS₂), $C_{44} > C_{66}$ et $C_{12} > C_{13}$ (ou $C_{12} < C_{13}$ dans RbEuS₂ et CsEuS₂).

Les constants élastiques C_{44} et C_{66} mesurent la résistance aux déformations de cisaillement dans le plan (100) à travers la direction [110]. La valeur C_{44} est inférieure à C_{11}

d'environ 70% pour les composés étudiés. Cette valeur indique que la résistance aux déformations de cisaillement dans le plan (100) est inférieure à la résistance aux déformations de compression unidirectionnelle.

Tableau III.2 : Les constantes élastiques calculées (C_{ij} , en GPa) pour les composés AEuS₂ (A = Na, K, Rb and Cs) par les fonctionnelles PBE, PBE0 et HSE06.

Composés		C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₃₃	C ₄₄	C ₆₆
PBE	NaEuS ₂	116.89	33.05	29.28	3.88	73.91	27.88	41.92
	KEuS ₂	86.52	23.82	22.88	8.51	67.28	25.39	31.35
	RbEuS ₂	80.62	23.79	24.55	9.38	73.75	23.57	28.41
	CsEuS ₂	74.18	22.59	24.00	9.92	78.89	22.69	25.79
PBE0	NaEuS ₂	123.37	33.42	28.45	3.16	75.70	29.01	44.97
	KEuS ₂	92.47	24.27	23.50	9.34	69.76	27.49	34.10
	RbEuS ₂	85.79	24.31	25.42	10.20	77.40	25.89	30.73
	CsEuS ₂	79.20	23.14	24.94	10.72	83.54	25.03	28.03
HSE06	NaEuS ₂	122.93	33.66	28.92	3.54	75.80	28.49	44.63
	KEuS ₂	92.41	24.58	23.71	9.21	69.82	27.01	33.91
	RbEuS ₂	85.77	24.60	25.50	10.06	77.39	25.87	30.58
	CsEuS ₂	79.15	23.46	25.07	10.40	83.40	24.73	27.84

Pour confirmer la stabilité mécanique du system rhomboédrique il faut vérifier les critères de la stabilité mécanique de **Born** [41] :

$$C_{11} > C_{12} \mid ; C_{44} > 0; (C_{13})^2 < \frac{1}{2} C_{33} (C_{11} + C_{12}); (C_{44})^2 < \frac{1}{2} C_{44} (C_{11} - C_{12}) = C_{44} C_{66}.$$

Dans notre cas, toutes les constantes de C_{ij} satisfont aux critères de stabilité mécanique. Donc, les matériaux AEuS₂ (A = Na, K, Rb et Cs) sont stables mécaniquement.

On constate que les valeurs de C_{ij} données par l'approximation PBE0 sont plus proches de celles donnée par l'approximation HSE06 mais différentes de celles fournies par GGA-PBE. Elles sont plus grandes dans les deux approximations PBE0 et HSE06 mais elles sont petites dans l'approximation GGA-PBE.

A notre connaissance, il n'existe aucune étude expérimentale ou théorique pour ces modules pour la comparaison.

Afin d'étudier les propriétés mécaniques des composés AEuS₂, il faut calculer les grandeurs macroscopiques tels que le module de compression β , le module de cisaillement G , le module de **Young** E et le coefficient de **Poisson** ν ; les calculs théoriques nous permet de trouver ces paramètres à partir les approximations de **Voigt-Reuss-Hill** [40]. Les paramètres élastiques macroscopiques sont déterminés en utilisant les relations suivantes :

$$\beta_H = \frac{1}{2} (\beta_V + \beta_R) \quad (1)$$

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

$$E = \frac{9\beta G}{3\beta + G} \quad (3)$$

$$\vartheta = \frac{3\beta - 2G}{6\beta + 2G} \quad (4)$$

Où β , G sont respectivement les modules de compression et de cisaillement, et les abréviations H, V, R désignent respectivement **Hill** [40], **Voigt** [42] et **Reuss** [43]. Leurs formules (β_V , β_R , G_V , G_R) en termes de constantes élastiques C_{ij} pour une structure rhomboédrique sont comme suite :

$$\beta_V = \frac{2}{9}(C_{11} + C_{12} + \frac{C_{33}}{2} + 2C_{13}) \quad (5)$$

$$\beta_R = \frac{((C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2)}{(C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13})} \quad (6)$$

$$G_V = \frac{1}{30}(7C_{11} - 5C_{12} + 12C_{44} + 2C_{33} + 4C_{13}) \quad (7)$$

$$G_R = \frac{5}{2} \left\{ \frac{[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2]C_{44}C_{66}}{3\beta_V C_{44}C_{66} + ((C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2)(C_{44} + C_{66})} \right\} \quad (8)$$

Le Tableau III.3 présente les paramètres élastiques macroscopiques des composés AEuS₂ (A = Na, K, Rb et Cs). On peut constater que HSE06 et PBE0 donnent des valeurs plus grandes pour les grandeurs élastiques macroscopiques que celles obtenues par GGA-PBE. Cela peut être dû au fait que les valeurs de paramètres de réseau HSE06 et PBE0 sont légèrement inférieures à celles de GGA-PBE. Le module de compression β permet d'évaluer les propriétés mécaniques des solides. Il reflète la capacité des solides à résister aux contraintes externes et sa valeur dépend de la nature des liaisons chimiques. Les valeurs moyennes du module de compression indiquent que ces matériaux sont mous. Les faibles valeurs des modules de cisaillement G confirment la résistance modérée à la déformation de cisaillement. Le module de **Young** (E) permet de mesurer la dureté d'un matériau solide. Si la valeur E est grande, le matériau est dur. D'après les données du tableau III.3, le matériau NaEuS₂ possède la valeur la plus grande de module de **Young**. Ce qui confirme sa dureté par rapport aux autres matériaux (KEuS₂, RbEuS₂ et CsEuS₂).

On remarque que les modules de compression, de cisaillement et de **Young** (β , G , E) diminuent de NaEuS₂ à CsEuS₂. Cette variation est liée à la variation de constantes élastiques C_{ij} , de la nature des liaisons A-S et Eu-S et du nombre atomique Z des cations de ces matériaux.

Selon les critères de **Pugh** [44], un matériau est ductile si le rapport β/G est supérieur à 1,75, sinon le matériau est fragile. Les valeurs obtenues de β/G (Tableau III.3) sont inférieures à 1,75 montrant le caractère fragile de ces composés. Le coefficient de **Poisson** ϑ est un autre indice qui caractérise les propriétés mécaniques des matériaux. Si $\vartheta = 0,5$, aucun changement de volume ne se produira pendant la déformation. Cela signifie que le matériau correspondant n'est pas compressible [45]. Dans notre cas, les valeurs de ϑ sont inférieures à 0,5, ce qui montre que le volume des composés AEuS₂ est changeable. Ce critère confirme aussi que les composés étudiés sont des matériaux fragiles.

Tableau III.3 : Module de compression (β , en GPa), module de cisaillement (G , en GPa), module de Young (E , en GPa) et coefficient de Poisson (ϑ , sans dimensions) des composés rhomboédrique AEuS₂ (A = Na, K, Rb and Cs). Les indices V, R and H se référer aux approximations de Voigt, Reuss and Hill respectivement.

Composés		β_V	β_R	β_H	G_V	G_R	G_H	β_H/G_H	E	ϑ
PBE	NaEuS ₂	54.55	51.86	53.20	33.94	32.06	33.00	1.66	82.04	0.24
	KEuS ₂	42.17	41.58	41.88	27.81	25.45	26.63	1.57	65.92	0.23
	RbEuS ₂	42.31	42.26	42.28	25.92	22.96	24.44	1.72	61.48	0.25
	CsEuS ₂	40.94	40.89	40.91	24.68	21.09	22.88	1.78	57.86	0.26
PBE0	NaEuS ₂	55.91	52.74	54.32	36.08	34.01	35.05	1.54	86.53	0.23
	KEuS ₂	44.14	43.39	43.76	30.05	27.40	28.72	1.52	70.70	0.23
	RbEuS ₂	44.37	44.30	44.33	28.09	24.93	26.51	1.67	66.32	0.25
	CsEuS ₂	43.11	43.06	43.09	26.88	23.12	25.00	1.72	62.85	0.25
HSE06	NaEuS ₂	56.08	52.97	54.52	35.67	33.53	34.60	1.57	85.67	0.23
	KEuS ₂	44.30	43.54	43.92	29.76	27.13	28.45	1.54	70.19	0.23
	RbEuS ₂	44.46	44.39	44.43	28.02	24.94	26.48	1.67	66.28	0.25
	CsEuS ₂	43.21	43.17	43.19	26.67	23.07	24.87	1.73	62.60	0.25

III. 5. Les 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 qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés comprennent la structure de bande et la densité d'états électroniques.

On a calculé la structure de bande électronique $E(\mathbf{k})$ sur une grille de points \mathbf{k} le long des points de haute symétrie ($\Gamma(0,0,0)$, $F(1/2,1/2,0)$ et $Z(1/2,1/2,1/2)$) dans la première zone de **Brillouin** (BZ) en utilisant différentes approches. Nous avons employé l'approche GGA-PBE et des fonctionnels hybrides de type HSE06 et PBE0 qui montrent une meilleure description de l'énergie d'échange et donc une bonne estimation sur les propriétés électroniques. Les spectres de bande sont représentés sur la figure III.4. On remarque que ces structures

présentent la même topologie pour les quatre composés ternaires. Le niveau de *Fermi* est pris l'énergie zéro.

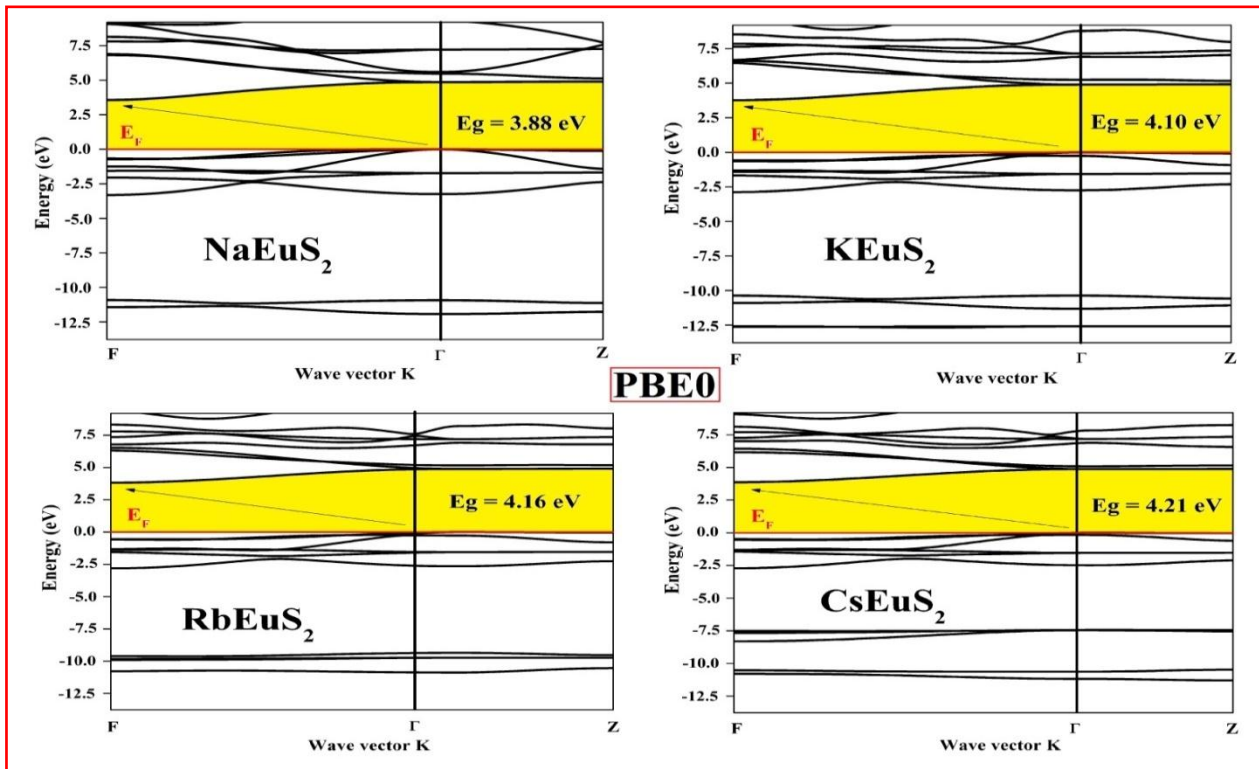


Figure III.4 : Les diagrammes de la structure de bande calculés le long des points de haute symétrie pour $AEuS_2$ ($A = Na, K, Rb$ et Cs). Le niveau de Fermi est mis à zéro énergie.

On remarque sur la figure III.4 que le maximum de la bande de valence occupée est situé au point Γ et le minimum de la bande de conduction est situé au point F et par conséquent les composés $AEuS_2$ ($A = Na, K, Rb$ et Cs), peuvent être classés comme des semiconducteurs à gap indirect. Les valeurs obtenues de la bande interdite E_g de ces composés sont présentées dans le Tableau III.4.

Tableau III.4: Les valeurs de bande interdite des composés $AEuS_2$ ($A = Na, K, Rb$ et Cs), calculées par les fonctionnelles PBE, PBE0 et HSE06.

Composés	PBE	PBE0	HSE06
$NaEuS_2$	2.29	3.88	3.19
$KEuS_2$	2.48	4.10	3.41
$RbEuS_2$	2.55	4.16	3.49
$CsEuS_2$	2.60	4.21	3.54

À notre connaissance, aucune donnée expérimentale ou théorique concernant les paramètres de bande interdite des matériaux étudiés n'est disponible dans la littérature. D'après les résultats obtenus du Tableau III.4, la bande interdite est plus large en utilisant les approches hybrides HSE06 et PBE0 qu'avec l'approche GGA-PBE et cela pour tous les composés étudiés. En outre, les valeurs du gap calculées par l'approche PBE0 sont similaires

aux résultats expérimentaux des semiconducteurs isostructuraux de la même famille (même formule chimique et même structure cristalline) [6,19,20,46–49].

La détermination de l'origine des états qui composent les bandes de valence et de conduction et la compréhension de la nature des interactions interatomiques des composés étudiés peuvent être déduites à partir de l'analyse des diagrammes de la densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS). Les diagrammes TDOS et PDOS sont représentés sur la figure III.5. On constate que les densités d'états de ces composés présentent une similitude et cela en raison de la même nature chimique des liaisons entre les atomes. La bande de valence (VB) est formée par deux régions : V_1 et V_2 .

➤ La première région (V_1) autour de -14 à -8 eV est principalement constituée par des états p -A, s -S et un peu de contribution des états p -Eu. Il est intéressant de noter que les états p -A décalent aux valeurs d'énergie inférieures, allant de Na (-17 eV) jusqu'à Cs (-8 eV).

➤ La deuxième région (V_2) autour de -4 à 0 eV est dominée par des états p -S hybridés avec les états d -Eu.

Dans la bande de conduction (CB), les états d -Eu ainsi que les états s et p sont les composants principaux avec une contribution de l'état s et p -S. Ensuite, le gap est dû à la transition électronique principale directe entre les états de valence d'atome S⁻² et les états de conduction par d'atome Eu⁺³. La bande de conduction décalée aux énergies supérieures allant de NaEuS₂ (3,88 eV) jusqu'à CsEuS₂ (4,21 eV).

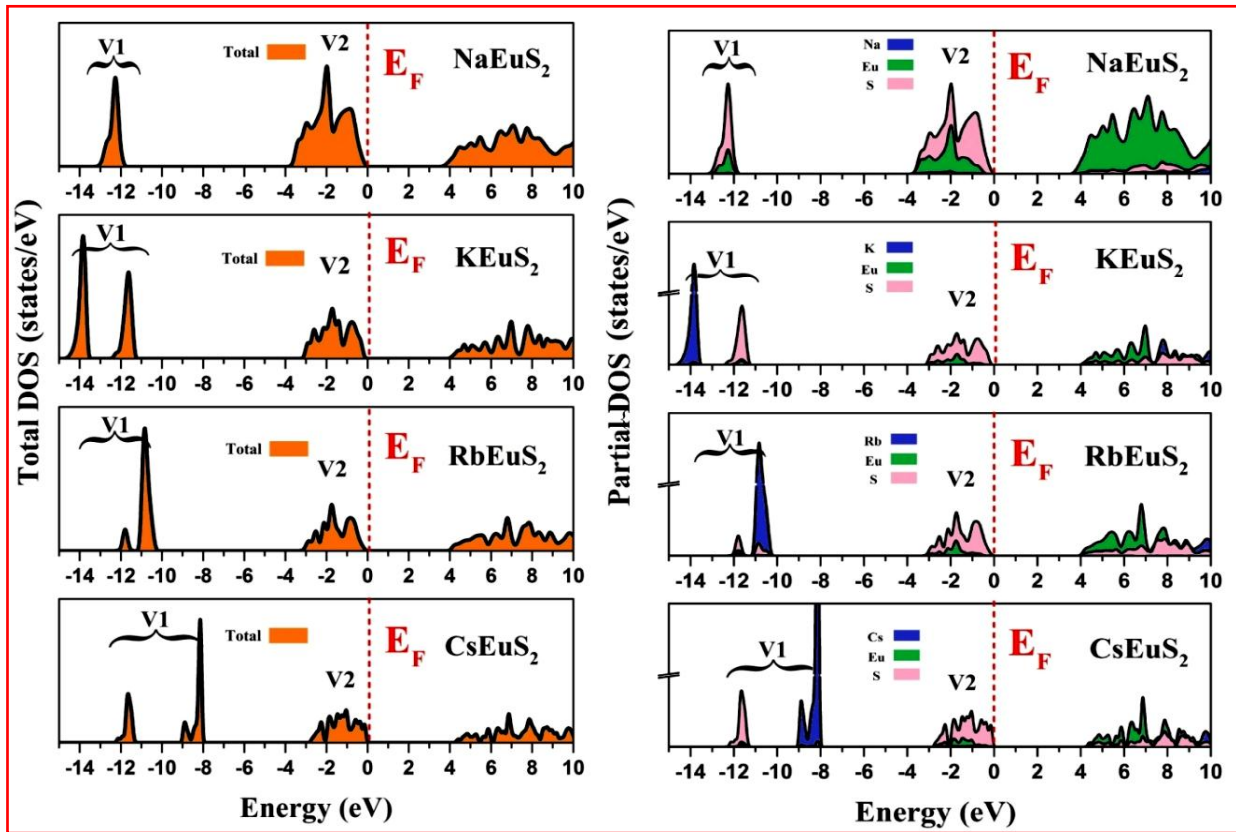


Figure III.5 : Les diagrammes de la densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour AEuS₂ (A = Na, K, Rb et Cs). Le niveau de Fermi est à zéro énergie.

III. 6. Les propriétés optiques

La relation entre les propriétés optiques et les propriétés électroniques est très importante dans les applications industrielles et la recherche scientifique. Ainsi, la détermination des propriétés optiques d'un semiconducteur situé dans une gamme spectrale au-dessus de sa bande interdite joue un rôle important pour la compréhension de comportement de ce matériau et donne également une image claire de ses applications dans les dispositifs optoélectroniques.

Les propriétés optiques des composés AEuS₂ telles que la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ sont étudiées dans une gamme d'énergie de 0 à 20 eV. On a utilisé l'approche PBE0 pour déterminer les spectres optiques car elle nous donne un meilleur résultat. La connaissance des parties imaginaire et réelle de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ nous permet de calculer les autres propriétés optiques linéaires, telles que réflectivité $R(\omega)$ et la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$, en utilisant les relations suivantes :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + j\varepsilon_2(\omega) \tag{9}$$

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + 4\pi \left[\frac{Ne^2}{m} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (2\omega\gamma)^2} \right] \quad (10)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 1 + 4\pi \left[\frac{Ne^2}{m} \frac{2\omega\gamma}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (2\omega\gamma)^2} \right] \quad (11)$$

Avec N est le nombre d'électrons, ω est la fréquence, ω_0 est la fréquence propre du matériau (fréquence de résonance) et γ un facteur d'amortissement constant.

$$R(\omega) = \left| \frac{(\varepsilon(\omega))^{\frac{1}{2}} - 1}{(\varepsilon(\omega))^{\frac{1}{2}} + 1} \right|^2 \quad (12)$$

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2]} \quad (13)$$

Afin de décrire l'anisotropie optique, les spectres de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont déterminés pour différente polarisation de champ électromagnétique incident, le long les trois directions cristallographiques principales : $\vec{E} // (100)$, $\vec{E} // (010)$, $\vec{E} // (001)$. \vec{E} représente le vecteur du champ électromagnétique incident. Les figures III.6, III.7, III.8 et III.9 montrent, respectivement, les spectres de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$, le coefficient de la réflectivité $R(\omega)$ et de la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$, pour les composés ternaires AEuS₂, dans la région d'énergie 0-20 eV.

D'après la figure III.6, On remarque une correspondance entre les spectres polarisés suivant les directions (100) et (010) mais un décalage vers l'énergie plus élevée suivant la direction (001), indiquant ainsi le caractère optique anisotrope pour ces matériaux.

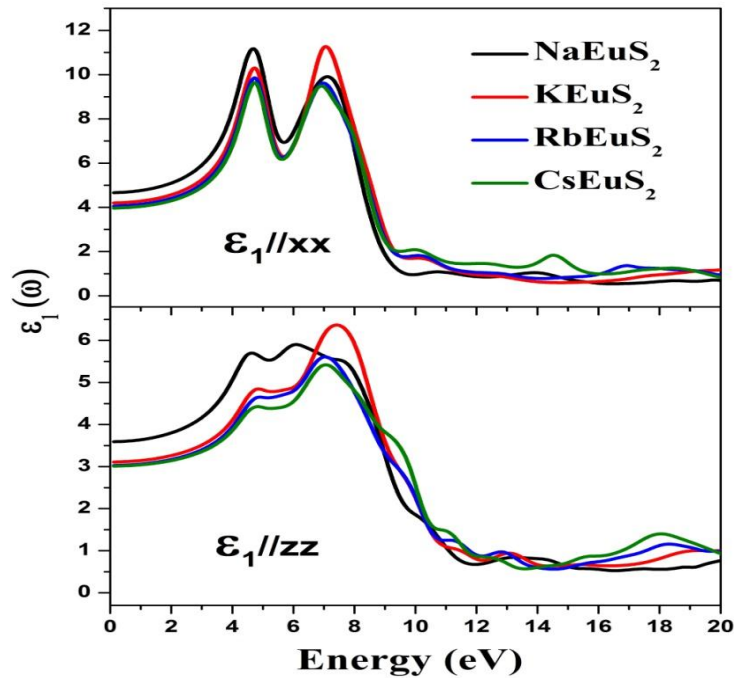


Figure III.6 : La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ de composés AEuS₂ (A = Na, K, Rb et Cs) en fonction de l'énergie des photons.

On remarque aussi une diminution de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ avec l'augmentation de l'énergie de la bande interdite dans les deux directions de la polarisation. Ce qui conduit à une constante diélectrique statique plus faible pour le composé CsEuS₂.

Tableau III.5 : Les valeurs de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ pour les composés AEU₂ (A = Na, K, Rb et Cs).

Composés	$\epsilon_1(0)_{xx}$	$\epsilon_1(0)_{zz}$
NaEuS ₂	4.81	3.66
KEuS ₂	4.32	3.12
RbEuS ₂	4.18	3.09
CsEuS ₂	4.07	3.0

La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ représente l'absorption du cristal. La figure III.7 montre le spectre de $\epsilon_2(\omega)$ des composés ternaires chalcogénures AEU₂ calculé par l'approche PBE0. Les pics principaux remarqués proviennent de la transition électronique interbande directe $i(k) \rightarrow i'(k)$.

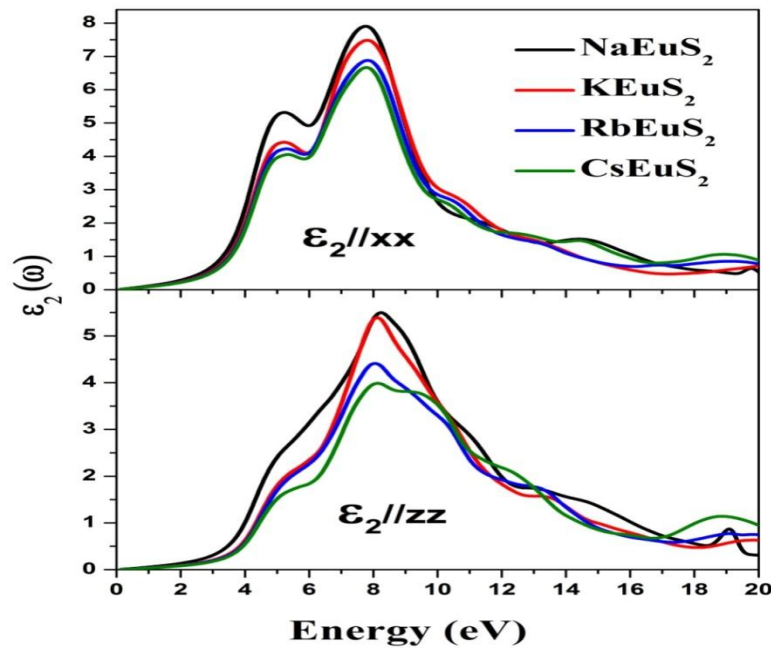


Figure III.7: La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ de composés AEU₂ (A = Na, K, Rb et Cs) en fonction de l'énergie des photons.

Il est possible d'expliquer l'origine des pics observés dans le spectre de $\epsilon_2(\omega)$ à l'aide des diagrammes DOS calculés. En effet, le premier point critique (5 eV) est principalement dû aux transitions entre les états de la bande de valence p -S et les états de la bande de conduction f -Eu + s -S. Le deuxième point critique (8 eV) est dû aux états de bande de valence f -Eu + p -S et aux états p -A + s -Eu + s -S de la bande de conduction.

Les réflexions sur les surfaces de matériaux sont décrites par le coefficient de réflexion ou de la réflectivité, noté habituellement par $R(\omega)$. Les spectres de la réflectivité $R(\omega)$ sont présentés sur la figure III.8 pour les composés $AEuS_2$. La réflectivité est très faible dans la gamme d'énergie 0-3 eV ce qui signifie que ces composés se comportent comme des semiconducteurs. A partir de la réflectivité statique $R(0)$, le spectre de $R(\omega)$ augmente d'environ 35% (25%) suivant les directions $[100]$ ($[001]$) et qui correspond à l'énergie de 4,7 eV (7,8 eV). Au-delà de l'énergie supérieure à 16 eV, la réflectivité $R(\omega)$ diminue jusqu'à atteindre 5%. Les valeurs maximales de réflectivité situent entre 4 et 10 eV, ce qui correspond au spectre ultraviolet. Donc, il est possible d'utiliser ces matériaux comme des films ombres contre les rayons ultraviolets.

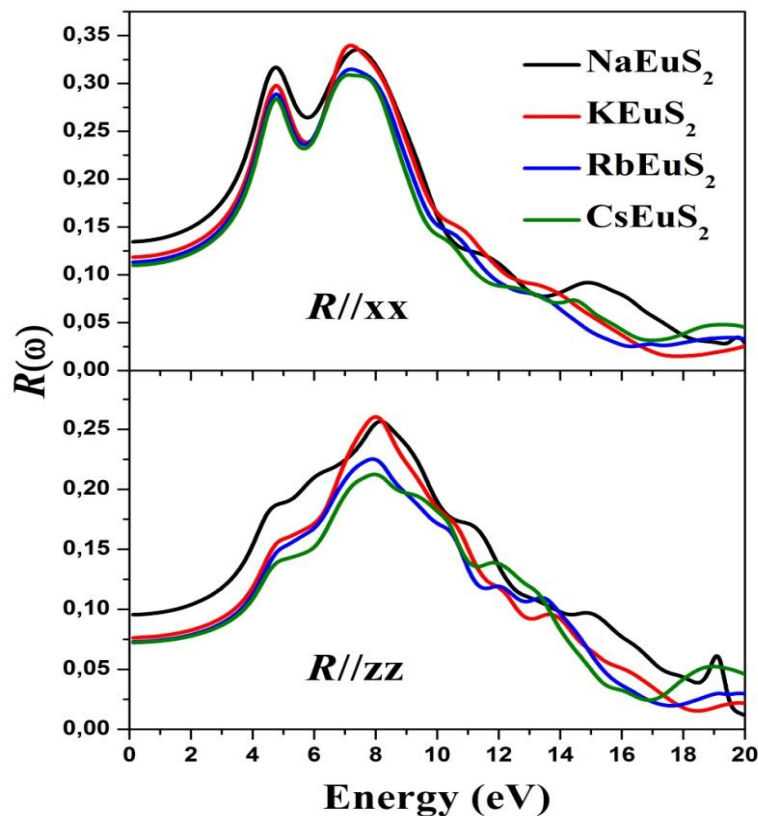


Figure III.8 : Réflectivité $R(\omega)$ des composés $AEuS_2$ ($A = Na, K, Rb$ et Cs) en fonction de l'énergie des photons.

La fonction de perte d'énergie électronique $L(\omega)$ est un autre facteur important qui décrit la perte d'énergie d'un faisceau d'électrons lors du déplacement rapide dans un matériau. À partir des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$, la fonction de perte d'énergie électronique $L(\omega)$ peut être déterminée. Les courbes de $L(\omega)$ des composés $AEuS_2$ sont présentées sur la figure III.9. Le pic le plus élevé de spectre $L(\omega)$ est associé à la résonance de plasma et à la fréquence dit la fréquence du plasma ω_p . Pour le

rayonnement incident, les pics principaux de la fonction de perte d'énergie (c.à.d. les fréquences du plasma) se trouvent à : 17 (17,8), 15 (16,1), 14,2 (15) et 16,2 (14,6) eV suivant la direction 100 (001) pour $NaEuS_2$, $KEuS_2$, $RbEuS_2$ et $CsEuS_2$ respectivement. De plus, les pics de $L(\omega)$ se produisent généralement lorsque les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique deviennent nulles et la réduction brutale du spectre de la réflectivité [50].

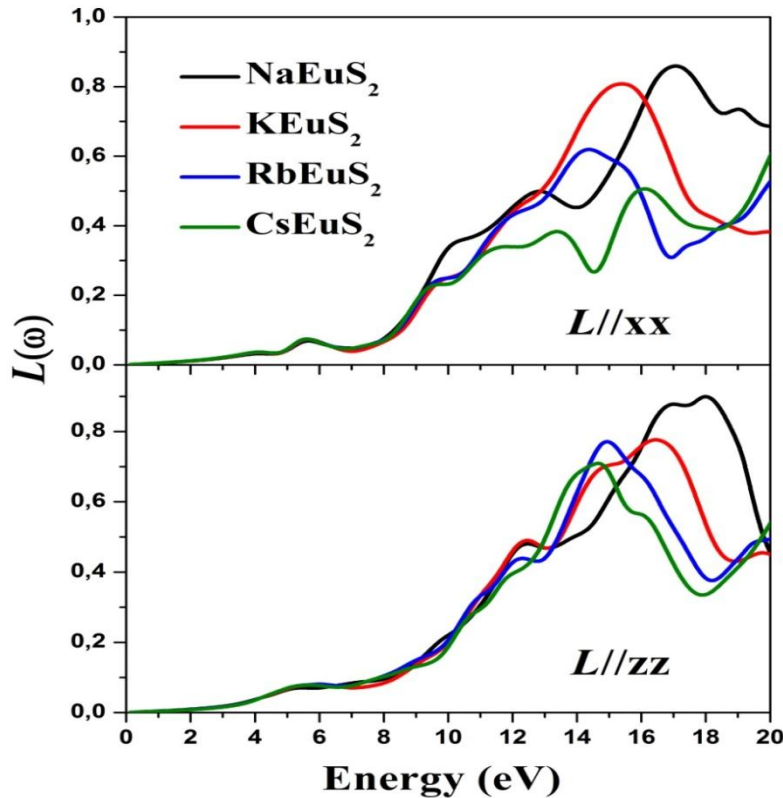


Figure III.9 : La fonction de perte d'énergie électronique $L(\omega)$ des composés $AEuS_2$ ($A = Na, K, Rb$ et Cs) en fonction de l'énergie des photons.

III. 7. Conclusion

En résumé, basant sur les calculs de premiers principes, nous avons étudié pour la première fois les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des matériaux ternaires à base d'Europium et du Sulfure $AEuS_2$ ($A = Na, K, Rb$ et Cs). L'énergie de corrélation et d'échange a été traitée via trois différentes fonctionnelles, à savoir GGA-PBE, PBE0 et HSE06. Les paramètres du réseau (a , c , c/a et V) calculés par HSE06 et PBE0 sont en excellent accord comparant avec les valeurs expérimentales disponibles. L'amélioration significative de ces résultats par rapport aux PBE peut être attribuée au fait que l'utilisation d'une partie de l'énergie d'échange de **Hartree-Fock** (25% d'échange de H-F) dans la

fonctionnelle PBE0 et la quantité du pseudopotentiel non local dans la fonctionnelle HSE06 réduisent les erreurs d'auto-interactions de la densité électronique.

Les composés AEuS₂ (A = Na, K, Rb et Cs) ont large bande interdite et de nature indirecte. L'analyse de leurs densités d'états révèle que l'énergie de la bande interdite est dominée par les transitions électroniques Eu⁺³-S⁻². Les constantes élastiques C_{ij} suggèrent que AEuS₂ sont des matériaux mous et respectent le critère de stabilité mécanique. Le rapport β/G et le coefficient de **Poisson** permettent de prédire que AEuS₂ devraient être des composés fragiles. De plus, les résultats obtenus confirment également que l'axe *c* (direction d'empilement) est plus compressible que les axes *a* et *b*.

Les propriétés optiques linéaires, telles que la fonction diélectrique, la réflectivité et la fonction de perte, ont été prédit pour une gamme d'énergie de 0 à 20 eV. L'absorption optique de ces matériaux est faible dans le visible, mais très élevée dans la gamme ultraviolet. Les spectres optiques des composés étudiés sont assez similaires. Lorsque Na est remplacé par les autres atomes alcalins, la bande interdite diminue et les positions de pics optiques se déplacent légèrement vers l'énergie supérieure.

Références

- [1] N. Ahmed, J. Nisar, R. Kouser, A.G. Nabi, S. Mukhtar, Y. Saeed, M.H. Nasim, Study of electronic, magnetic and optical properties of KMS 2 (M = Nd, Ho, Er and Lu): First principle calculations, *Mater. Res. Express.* 4 (2017). doi:10.1088/2053-1591/aa75fic.
- [2] O. Abou Ghaloun, P. Chevalier, L. Trichet, J. Rouxel, Les conducteurs ioniques Na_xY_xZr_{1-x}S₂, *J. Solid State Chem.* 32 (1980) 21–27. doi:10.1016/0022-4596(80)90264-9.
- [3] T. Ohtani, H. Honjo, H. Wada, Synthesis, order-disorder transition and magnetic properties of LiLnS₂, LiLnSe₂, NaLnS₂ and NaLnSe₂ (Ln=Lanthanides), *Mater. Res. Bull.* 22 (1987) 829–840. doi:10.1016/0025-5408(87)90038-9.
- [4] Y. Ding, J. Gu, T. Zhang, A.X. Yin, L. Yang, Y.W. Zhang, C.H. Yan, Chemoaffinity-mediated synthesis of NaRES 2-based nanocrystals as versatile nano-building blocks and durable nano-pigments, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 3255–3264. doi:10.1021/ja211103b.
- [5] L. Havlák, V. Jarý, M. Rejman, E. Mihóková, J. Bárta, M. Nikl, Luminescence characteristics of doubly doped KLuS₂:Eu, RE (RE = Pr, Sm, Ce), *Opt. Mater. (Amst).* 41 (2015) 94–97. doi:10.1016/j.optmat.2014.08.002.
- [6] V. Jarý, L. Havlák, J. Bárta, M. Buryi, E. Mihóková, M. Rejman, V. Laguta, M. Nikl, Optical, structural and paramagnetic properties of Eu-doped ternary sulfides ALnS₂ (A = Na, K, Rb; Ln = La, Gd, Lu, Y), *Materials (Basel).* 8 (2015) 6978–6998. doi:10.3390/ma8105348.
- [7] V. Jarý, L. Havlák, J. Bárta, E. Mihoková, M. Buryi, M. Nikl, ALnS₂:RE (A=K, Rb; Ln=La, Gd, Lu, Y): New optical materials family, *J. Lumin.* 170 (2016) 718–735. doi:10.1016/j.jlumin.2015.08.080.
- [8] J. Fábry, L. Havlák, M. Dušek, P. Vaněk, D. Jan, K. Jurek, Structure determination of KLaS₂, KPrS₂, KEuS₂, KGdS₂, KLuS₂, KYS₂, RbYS₂, NaLaS₂ and crystal- chemical analysis of the group 1 and thallium(I) rare-earth sulfide series., *Acta Crystallogr. Sect. B.* 70 (2014) 10–12. doi:10.1107/S2052519213034416.
- [9] F.A. Benko, F.P. Koffyberg, Preparation and structure of sodium rare-earth Sulfides, NaLnS₂ (Ln

- = rare earth elements), *Mat. Res. Bull.* 21 (1986) 753–757.
- [10] R. Ballestracci, E.F. Bertaut, Étude cristallographique de sulfures de terres rares et de sodium, *Bull. LA Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* 87 (1964) 512–517.
- [11] A. Manthiram, J. Kim, Low temperature synthesis of insertion oxides for lithium batteries, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2895–2909. doi:10.1021/cm980241u.
- [12] K. Stöwe, C. Napoli, S. Appel, Synthesen und Kristallstrukturen von neuen Alkalimetall-Selten-Erd-Telluriden der Zusammensetzungen KLnTe₂ (Ln = La, Pr, Nd, Gd), RbLnTe₂ (Ln = Ce, Nd) und CsLnTe₂ (Ln = Nd), *Zeitschrift Fur Anorg. Und Allg. Chemie.* 629 (2003) 1925–1928. doi:10.1002/zaac.200300167.
- [13] L. Havlák, J. Fábry, M. Henriques, M. Dušek, Structure determination of KScS₂, RbScS₂ and KLnS₂ (Ln = Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Tm and Yb) and crystal-chemical discussion, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* 71 (2015) 623–630. doi:10.1107/S2053229615011833.
- [14] J. Fábry, L. Havlák, M. Dušek, P. Vaněk, J. Drahokoupil, K. Jurek, Structure determination of KLaS₂, KPrS₂, KEuS₂, KGdS₂, KLuS₂, KYS₂, RbYS₂, NaLaS₂ and crystal-chemical analysis of the group 1 and thallium(I) rare-earth sulfide series, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 70 (2014) 360–371. doi:10.1107/S2052520613034574.
- [15] U. Scandate, R. Hoppe, Über Scandate, Yttrate, Indate und Thallate der Alkalimetalle, *Zeitschrift Fiir Anorg. Nnd Allgenieine Chem.* 357 (1968) 202–214.
- [16] H. Wiench, G. Brachtel, R. Hoppe, Die Kristallstruktur von P-RbScO₂, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 436 (1977) 169–172. doi:10.1002/zaac.19774360121.
- [17] W. Bronger, W. Bruiggemann, M. Ahe von der, D. Schmitz, Zur Synthese und Struktur ternfirer Chalcogenide der Seltenen Erden Al nX₂ mit A= Alkalimetall und X = Schwefel, Selen oder Tellur*, *J. Alloys Compd.* 200 (1993) 205–210.
- [18] V.K. Seeger, R. Hoppe, Terniire Oxide der Seltenen Erden vom Typ RbSEO₂, *Zeitschrift Fiir Anorg. Und Allg. Chemie.* 365 (1969) 22–25. doi:10.1007/s10067-009-1224-x.
- [19] V. Jarý, L. Havlák, J. Bárta, E. Mihóková, M. Nikl, Luminescence and structural properties of RbGdS₂ compounds doped by rare earth elements, *Opt. Mater. (Amst).* 35 (2013) 1226–1229. doi:10.1016/j.optmat.2013.01.028.
- [20] V. Jarý, L. Havlák, J. Bárta, M. Nikl, Preparation, luminescence and structural properties of rare-earth-doped RbLuS₂ compounds, *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* 6 (2012) 95–97. doi:10.1002/pssr.201105481.
- [21] J.P. Cotter, J.C. Fitzmaurice, I.P. Parkin, New Routes to Alkali-metal-Rare-earth-metal Sulfides, *J. Mater. Chem.* 4 (1994) 1603–1609.
- [22] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133. doi:10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [23] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B.* 136 (1964) B864. doi:10.1103/PhysRevB.7.1912.
- [24] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman, Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 8 (2018) 1–36. doi:10.1002/wcms.1360.
- [25] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [26] C. Adamo, V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6158–6170. doi:10.1063/1.478522.
- [27] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, Erratum: Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential (*Journal of Chemical Physics* (2003) 118 (8207)), *J. Chem. Phys.* 124 (2006). doi:10.1063/1.2204597.
- [28] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 8207–8215. doi:10.1063/1.1564060.
- [29] J.M. Ricart, R. Dovesi, C. Roetti, V.R. Saunders, Electronic and magnetic structure of KNiF₃ perovskite, *Phys. Rev. B.* 52 (1995) 2381.
- [30] J. Yang, M. Dolg, AVAlence basis sets for lanthanide 4f-in-core pseudopotentials adapted for crystal orbital ab initio calculations, *Theor. Chem. Acc.* 113 (2005) 212–224. doi:https://doi.org/10.1007/s00214-005-0629-0.
- [31] T. Ouazzani, A. Lichanot, C. Plsani, C. Roetti, Relaxation and electronic structure of surfaces in

- lithium sulphide: A Hartree-Fock ab initio approach, *J. Phys. Chem. Solids.* 54 (1993) 1603–1611. doi:10.1016/0022-3697(93)90356-V.
- [32] T.H. Fischer, J. Almlof, General methods for geometry and wave function optimization, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 9768–9774. doi:10.1021/j100203a036.
- [33] V.M. and M.C. Warren, Elasticity of hexagonal BeO, *J. Phys. Condens. Matter.* 13 (2001) 241. <http://stacks.iop.org/0953-8984/13/i=2/a=302>.
- [34] H. Haiying, R. Orlando, M.A. Blanco, R. Pandey, E. Amzallag, I. Baraille, M. Rérat, First-principles study of the structural, electronic, and optical properties of Ga₂O₃ in its monoclinic and hexagonal phases, *Phys. Rev. B.* 74 (2006) 195123. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.195123>.
- [35] A.M. Ferrari, R. Orlando, M. Rérat, Ab Initio Calculation of the Ultraviolet-Visible (UV-vis) Absorption Spectrum, Electron-Loss Function, and Reflectivity of Solids, *J. Chem. Theory Comput.* 11 (2015) 3245–3258. doi:10.1021/acs.jctc.5b00199.
- [36] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B.* 13 (1976) 5188–5192. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [37] C. Delmas, J. Fouassier, B. Claude, P. Hagenmuller, Electrochemical intercalation of sodium in Na_xCoO₂ bronzes, *Solid State Ionics.* 3 (1981) 165–169. doi:10.1016/0167-2738(88)90351-7.
- [38] M. van Dijk, C.M. Plug, The crystal structure of LiScS₂ and NaScS₂, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 103–106. doi:10.1016/0025-5408(80)90165-8.
- [39] B. Kenneth, Periodic Table of Elements - Sorted by Ionic Radius, *Environ. Chem.* (2007) 4–14. <https://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/ionicradius.html>.
- [40] R. Hill, The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate, *Proc. Phys. Soc. Sect. A.* 65 (1952) 349–354. doi:10.1088/0370-1298/65/5/307.
- [41] M. Félix, C. Fran, Necessary and Sufficient Elastic Stability Conditions in Various Crystal Systems, *Phys. Rev. B.* 90 (2014) 224104. doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.224104>.
- [42] Voigt Woldemar, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, Leipzig, 1928.
- [43] A. Reuss, Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle., *ZAMM-Journal Appl. Math. Mech. / Zeitschrift Für Angew. Math. Und Mech.* 9 (1929) 49–58. doi:10.1002/zamm.19290090104.
- [44] S.F. Pugh, Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *Philos. Mag. Ser. 7.* 45 (1954) 823–843. doi:10.1080/14786440808520496.
- [45] M.-X. Zeng, R.-N. Wang, B.-Y. Tang, L.-M. Peng, W.-J. Ding, Elastic and electronic properties of tI26-type Mg₁₂RE (RE = Ce, Pr and Nd) phases, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 20 (2012) 035018. doi:10.1088/0965-0393/20/3/035018.
- [46] V. Jarý, L. Havlák, J. Bárta, E. Mihóková, P. Průša, M. Nikl, Optical properties of Eu²⁺-doped KLuS₂ phosphor, *Chem. Phys. Lett.* 574 (2013) 61–65. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2013.05.001>.
- [47] V. Jarý, L. Havlák, J. Bárta, E. Mihóková, M. Nikl, Optical and Structural Properties of RE³⁺-Doped KLnS₂ Compounds, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 61 (2014) 385–389. doi:10.1109/TNS.2013.2277606.
- [48] L. Havlák, V. Jarý, J. Bárta, M. Buryi, M. Rejman, V. Laguta, M. Nikl, Tunable Eu²⁺ emission in K_xNa_{1-x}LuS₂ phosphors for white LED application, *Mater. Des.* 106 (2016) 363–370. doi:10.1016/j.matdes.2016.05.123.
- [49] J. Šulc, R. Švejkar, M. Fibrich, H. Jelínková, L. Havlák, V. Jarý, M. Ledinský, M. Nikl, J. Bárta, M. Buryi, R. Lorenzi, F. Cova, A. Vedda, Infrared spectroscopic properties of low-phononlanthanide-doped KLuS₂ crystals, *J. Lumin.* (2019). doi:10.1016/j.jlumin.2019.03.005.
- [50] T. hui Ma, C. hui Yang, Y. Xie, L. Sun, W. qiang Lv, R. Wang, Y. lan Ren, First-principles calculations of the structural, elastic, electronic and optical properties of orthorhombic LiGaS₂ and LiGaSe₂, *Phys. B Condens. Matter.* 405 (2010) 363–368. doi:10.1016/j.physb.2009.08.091.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES COMPOSÉS ABTe₂ (A = Li, Na, K, Rb, Cs ; B = Sc, Y, La)

-APPLICATIONS OPTOELECTRONIQUES-

Dans le cadre de la théorie de la DFT, on va présenter dans ce chapitre la capacité des composés ABTe₂ d'être bons candidats pour la conversion de l'énergie lumineuse en utilisant différentes approches : GGA-PBE, HSE06 et PBE0.

Après l'analyse de nos résultats, en comparant avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux, on a trouvé que ces matériaux respectent les critères d'être candidats pour les applications photovoltaïques et photochimiques tel que : la valeur de bande interdite, la masse effective des porteurs de charge et l'énergie de l'exciton.

IV. 1. Introduction

Puisque la source d'énergie renouvelable la plus abondante est l'énergie solaire, l'étude des dispositifs photovoltaïques et photochimiques est l'objet de nombreuses recherches récentes. Les matériaux utilisés dans ces dispositifs jouent un rôle important dans l'absorption de la lumière et le transport des porteurs de charge. L'objectif est de trouver et de synthétiser des semiconducteurs pour transférer l'énergie solaire en électricité (photovoltaïque) ou pour la photo-catalyse chimique (séparation de l'eau, photo-réduction de CO₂, photodegradation, ... etc.) avec un minimum de coût économique et environnemental [1–3]. Les étapes principales de fonctionnement de ces dispositifs sont : l'absorption de la lumière (**step i**), la dissociation de l'exciton (**step ii**) et la diffusion des charges libres (**step iii**), ces étapes sont rassemblées sur la figure IV.1. Chaque étape exige des paramètres spécifiques sur le composé afin de déterminer l'intérêt de synthétiser et d'utiliser celui-ci dans les dispositifs photovoltaïques ou photochimiques.

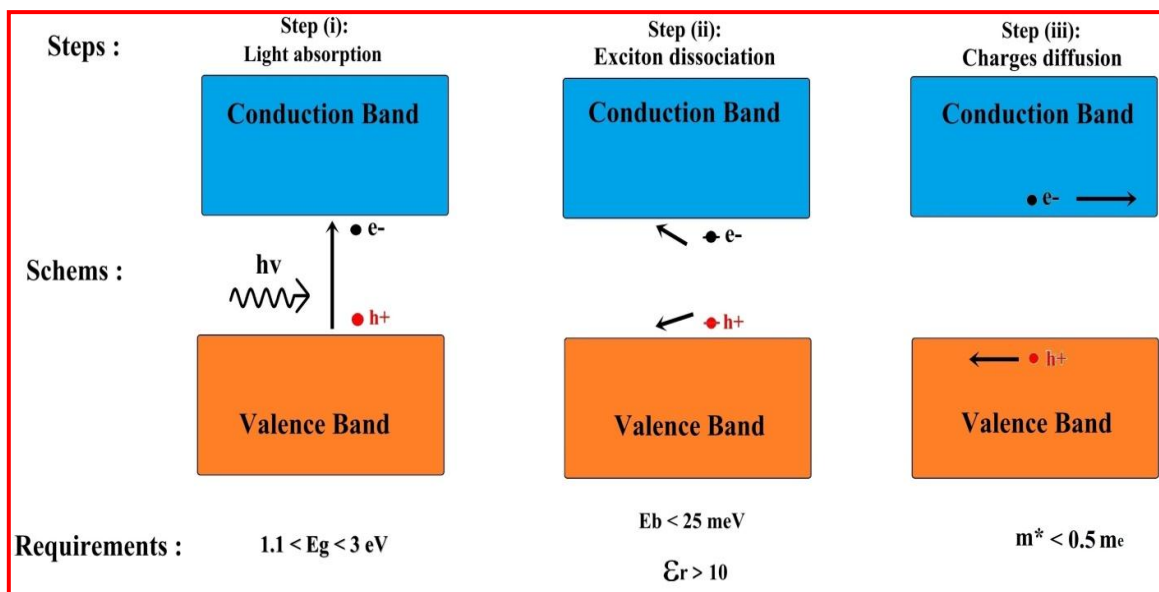


Figure IV.1 : Représentation schématique les étapes principales indiquées dans les systèmes photovoltaïques et photochimiques impliquant par le semiconducteur.

Pour la première étape (**i**), le matériau doit être capable d'absorber la lumière. Dans le cas d'applications photovoltaïques ou photochimiques, la bande interdite entre 1,4 et 3 eV (c'est à dire dans le spectre visible) est requise [4–7]. Le Tableau IV.1 présente quelques exemples de matériaux utilisés dans le processus de conversion de la lumière.

Tableau IV.1: Exemple de semi-conducteurs utilisés pour les applications de conversion de la lumière.

Applications	Exemple de semiconducteurs
Cellules photovoltaïque inorganique	Si ^[8] , Ge ^[9] , CdTe ^[10]
Cellules solaires à pigment photosensible	ZnO ^[11] , SnO ₂ ^[12] , CdSe ^[13]
Dissociation de l'eau (<i>water splitting</i>)	CdS ^[14] , Fe ₂ O ₃ ^[15] , Ta ₃ N ₅ ^[7]
Photodégradation	TiO ₂ ^[16] ; BiVO ₄ ^[17]

Le processus d'absorption est réalisé par la transition électronique entre les bandes de valence et de conduction [6]. La nature de la bande interdite (directe ou indirecte) a un effet évident sur les transitions électroniques interbande. La forme des courbes de bandes (plat ou dispersive) joue également un rôle important dans les processus d'absorption du matériau [18].

Dans la deuxième étape (*ii*), les paires électron-trou qui constituent l'exciton doivent être séparées pour donner des porteurs de charge libres qui vont être utilisés dans le fonctionnement du dispositif. Ce processus est appelé "*dissociation d'exciton*". L'énergie de la liaison de l'exciton (notée E_b) est l'énergie électron-trou qui doit être aussi faible que possible pour faciliter la dissociation. L'énergie thermique $K_B T$ est capable de dissocier l'exciton signifie que E_b est inférieur à environ 25 meV pour la température ambiante. Il est bien connu que la force électrostatique F (*c.à.d.* l'énergie de liaison) entre les électrons et les trous dans un environnement diélectrique est liée à la valeur du constant diélectrique (ϵ_r) :

$$F = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R^2} \quad (1)$$

La force électrostatique est proportionnelle à l'inverse de la constante diélectrique statique, une faible valeur de cette force implique une constante diélectrique élevée. Dans le Tableau IV.2, nous remarquons que les valeurs obtenues de E_b sont inférieures à 25 meV pour des matériaux couramment utilisés dans les applications photovoltaïques (PV) avec une valeur de constante diélectrique ϵ_r supérieure à 10.

Tableau IV.2 : Propriétés fondamentales des semiconducteurs couramment utilisés dans les applications photovoltaïques.

Composés	E_g (eV)	m_h^*	m_e^*	ϵ_r	E_b (meV)
Si	1.17 ^a	0.54 ^a	0.19 ^a	12.1 ^a	15 ^b
Ge	0.74 ^a	0.04 ^a	0.08 ^a	16 ^a	4 ^b
CdS	2.48 ^a	0.7 ^a	0.25 ^a	8.3 ^a	27 ^c
CdTe	1.47 ^a	0.12 ^a	0.09 ^a	10.4 ^a	10 ^d
ZnO ₂	3.4 ^a	0.59 ^a	0.28 ^a	7.8 ^a	60 ^e

^aRef. [19]; ^bRef. [20]; ^cRef. [21]; ^dRef. [22]; ^eRef. [23].

La dernière étape (**iii**) se distingue par des charges libres et se déplacent séparément, qui vont utiliser dans les électrodes de système photovoltaïque ou dans les sites chimiques dans les dispositifs photocatalytique. La mobilité des porteurs de charge dans ces systèmes est un paramètre important dans les applications de conversion de l'énergie lumineuse, ce paramètre est directement lié à la masse effective (m^*) et le temps de collision (τ) des porteurs de charge libres comme indiquer dans la relation d'Einstein (équ. 2) :

$$\mu = e \frac{\tau}{m^*} \quad (2)$$

La mobilité des porteurs de charge sera élevée si la masse effective est faible. D'autre côté, les porteurs de charge donc seront délocalisés, ce qui signifie que le temps de collision est aussi élevé. En générale, les masses effectives dans les matériaux utilisés dans les dispositifs photovoltaïques sont inférieures à $0.5 m_0$, et alors donneront une grande mobilité. Le Tableau IV.2 résume les masses effectives des semiconducteurs fréquemment utilisés dans les dispositifs photovoltaïques.

Dans ce chapitre, nous avons étudié des composés ternaires ABTe₂ (où A = Li, Na, K, Rb, Cs; et B = Y, La) déterminant leurs paramètres fondamentaux : E_g , m^* , ϵ_r et E_b . Les composés ABTe₂ cristallisent dans trois types de structure, trigonal, rhomboédrique et hexagonale (groupe d'espace : 166, 164 et 194, respectivement) [24–26]. Les composés RbYTe₂, KYTe₂ et KLaTe₂ sont synthétisés par **M. Babo** et al. [25] et par **K. Stöwe** [24] respectivement. D'autre part, les composés LiYTe₂, NaYTe₂, RbLaTe₂, CsScTe₂ et CsYTe₂ sont étudiés théoriquement par **J. Shi** et al. [26]. La structure de ces composés dépend le rayon ionique des éléments de terre rare R⁺³ et aussi leurs coordonnées fractionnaires Z [24,26].

Des composés homologues de nos matériaux étudiés, à savoir ABX₂ (avec X = S ou Se), ont attiré l'attention scientifique et technologique et sont utilisés dans un large éventail d'applications, notamment la conduction ionique [27], le couplage magnétique [28] et les applications de luminescence [29]. La plupart des matériaux ABX₂ (avec X = S ou Se) sont des semiconducteurs à large bande interdite (> 3 eV) [26] et ils ne sont pas intéressants pour les applications photovoltaïques. Cependant, les composés ternaires à base de Soufre ABS₂ (avec A = alcalin et B = terre rare) sont utilisés dans l'éclairage (les LEDs blanches) ou des luminophores à rayons X [30]. De point de vue chimique, l'électronégativité joue un rôle important dans la largeur de la bande interdite : l'électronégativité des atomes de chalcogène décroît de S à Te (S = 2,58, Se = 2,55, Te = 2,10) conduit à une diminution de la bande interdite

[31–34]. C'est pourquoi nous prédirons un gap approprié pour les applications photovoltaïques ou photochimiques avec X = Te. A part la structure cristalline et certaines propriétés électroniques, la plupart des propriétés physiques essentielles des matériaux ABTe₂ sont inconnues. Avec cette motivation, une étude théorique détaillée sur les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés ternaires à base de Tellure ABTe₂ a été réalisée à l'aide des calculs de premiers principes.

IV. 2. Détail du calcul

Ces calculs ont été réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle DFT [35,36]. Dans cette étude nous avons utilisé le code CRYSTAL 17 [37]. Trois différents Hamiltoniens : GGA-PBE [38], PBE0 [39] et HSE06 [40,41] ont été utilisés pour traiter les interactions d'échange et corrélation. Les fonctions de bases utilisées dans ce présent travail sont : la fonction de base 61-1G (*Dovesi et al.* 1984) pour l'atome Li [42], la base 8-511G (utilisé par *Dovesi et al.* 1991) [43] pour l'atome Na, le pseudopotentiel HAYWSC-31 (utilisé par *M. Prencipe, 1990*) pour les alcalins K, Rb and Cs [44], tandis que les atomes Sc, Y, La, et Te sont décrites par les fonctions de bases HAYWSC-311d31 (utilisé par *Bredow, 2006*) [45], ECP HAYWSC (utilisé par *S. Gennard et al. 2000*) [46], 9761111sp-631d (utilisé par *Towler, 1996*) [47] et m-pVDZ-PP (utilisé par *Heyd et al. 2005*) [48], respectivement.

Le nombre atomique total dans la maille primitive est de quatre atomes : un atome d'alcalin (Li, Na, K, Rb, Cs), un atome de terre rare (Sc, Y, La) et deux atomes de Tellure (Te). L'espace réciproque est échantillonné en utilisant le facteur de *SHRINK* égal à 10, qui correspond à 116 points-*k* dans la zone de *Brillouin* irréductible (IBZ) en utilisant la méthode du maillage de *Monkhorst-Pack* [49]. Le maximum du gradient et du déplacement atomique a été défini à 10⁻⁴ a.u. Le critère de convergence pour le cycle SCF a été fixé à 10⁻⁸ *Hartree* par la maille lors l'optimisation. L'algorithme *Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno* (BFGS) [50], qui fournit un moyen rapide de trouver l'énergie minimale, a été utilisé pour déterminer les paramètres structuraux *a* et *c* et les distances interatomiques.

IV. 3. Les propriétés structurales

Les matériaux étudiés ABTe₂ (où A = Li, Na, K, Rb, Cs; B = Sc, Y et La) cristallisent dans différentes structures. Le composé LiYTe₂ cristallise dans la structure trigonale avec le groupe d'espace *P-3m1* avec deux formules chimiques par maille (Z = 2). Les composés NaYTe₂, KYTe₂,

$KLaTe_2$, $RbLaTe_2$, $CsScTe_2$ et $CsYTe_2$ cristallisent dans la structure rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3}m$ avec trois formula chimique par maille ($Z = 3$) et dans la structure hexagonal $P6_3/mmc$ et avec deux formula chimique par maille ($Z = 2$). La structure rhomboédrique peut être décrite comme une pseudo-cubique déformée suivant la direction $[111]$ remplie par des atomes de Tellure avec l'ordre d'empilement ABCA tandis que l'ordre d'empilement ABBA caractérise la structure hexagonale (pour le composé $RbYTe_2$). Les deux cations (A^{+1} et B^{+3}) sont situés dans des couches alternées avec des sites interstitiels octaédriques prismatiques pour les anions (Te^{-2}). La structure cristalline de ces composés est présentée sur la figure IV.2.

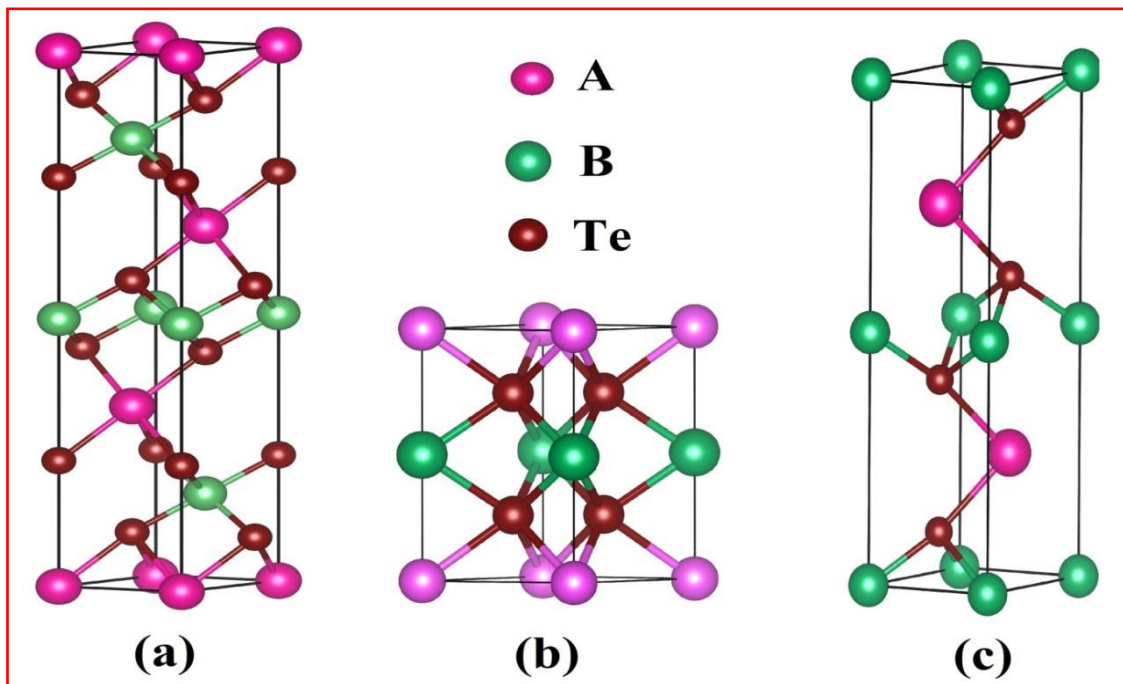


Figure IV.2 : Structure cristalline des composés $ABTe_2$ (**a**: rhomboédrique avec le groupe d'espace $R\bar{3}m$; **b**: trigonal avec $P-3m1$; **c**: hexagonale avec le groupe d'espace $P6_3/mmc$).

Une bonne optimisation géométrique de la maille est essentielle pour l'étude des semiconducteurs, puisqu'un mauvais accord entre les résultats théoriques et expérimentaux induira une mauvaise description des propriétés électroniques.

Les paramètres structuraux a , c et la longueur de la liaison d , sont collectés dans le Tableau IV.3 comparant avec d'autres résultats disponibles dans la littérature. Nous observons qu'il existe un bon accord entre nos résultats et les résultats disponibles [24–26].

Tableau IV.3 : Paramètres structuraux calculés et longueur de liaison de ABTe₂ : paramètres de réseau (a, c, d, en Å).

Paramètres	LiYTe ₂	NaYTe ₂	KYTe ₂	KLaTe ₂	RbYTe ₂	RbLaTe ₂	CsScTe ₂	CsYTe ₂	
PBE	<i>a</i>	4.25	4.40	4.49	4.47	4.53	4.79	4.43	4.59
	<i>c</i>	7.15	22.63	24.74	24.90	17.22	26.08	26.89	27.11
	<i>d</i> _(A-Te)	3.00	3.24	3.40	3.71	3.67	3.76	3.84	3.85
	<i>d</i> _(B-Te)	3.07	3.08	3.22	3.25	3.12	3.29	3.02	3.15
PBE0	<i>a</i>	4.24	4.39	4.47	4.73	4.51	4.77	4.40	4.56
	<i>c</i>	7.12	22.50	24.67	24.81	17.19	25.97	26.86	27.07
	<i>d</i> _(A-Te)	2.99	3.23	3.53	3.58	3.68	3.74	3.86	3.87
	<i>d</i> _(B-Te)	3.06	3.08	3.09	3.27	3.10	3.28	2.98	3.12
HSE06	<i>a</i>	4.25	4.39	4.48	4.73	4.51	4.78	4.40	4.57
	<i>c</i>	7.14	22.55	24.68	24.83	17.19	25.99	26.86	27.08
	<i>d</i> _(A-Te)	3.00	3.23	3.53	3.59	3.68	3.75	3.86	3.88
	<i>d</i> _(B-Te)	3.06	3.08	3.09	3.27	3.10	3.28	2.98	3.12
Autres	<i>a</i>	4.30 ^a	4.43 ^a	4.39 ^b	4.66 ^c	4.43 ^b	4.74 ^a	4.37 ^a	4.55 ^a
	<i>c</i>	7.15 ^a	22.70 ^a	22.55 ^b	24.41 ^c	17.29 ^b	25.60 ^a	26.50 ^a	26.74 ^a
	<i>d</i> _(A-Te)	3.03 ^a	3.26 ^a	3.24 ^b	3.53 ^c	3.64 ^b	3.71 ^a	3.78 ^a	3.81 ^a
	<i>d</i> _(B-Te)	3.09 ^a	3.10 ^a	3.07 ^b	3.23 ^c	3.08 ^b	3.25 ^a	2.98 ^a	3.12 ^a

^aRef. [26]; ^bRef. [25]; ^cRef. [24].

Les résultats obtenus par PBE0 présentent une erreur relative inférieure à 2 et 9% pour *a* et *c* respectivement par rapport aux valeurs expérimentales et théoriques (voir Tableau IV.3). Nous pouvons voir aussi que les paramètres de réseau augmentent de LiYTe₂ à CsYTe₂ avec le rayon ionique des éléments d'alcalins. Cette tendance est également constatée pour la longueur de liaison entre les espèces chimiques. Des résultats similaires ont également été trouvés dans différentes études antérieures concernant les paramètres de mailles : $a_{(\text{NaLaSe}_2)} = 4.34 \text{ \AA}$, $a_{(\text{KLaSe}_2)} = 4.40 \text{ \AA}$, $a_{(\text{RbLaSe}_2)} = 4.43 \text{ \AA}$; $c_{(\text{NaLaSe}_2)} = 20.79 \text{ \AA}$, $c_{(\text{KLaSe}_2)} = 22.78 \text{ \AA}$, $c_{(\text{RbLaSe}_2)} = 23,71 \text{ \AA}$ dans les Réfs [29,51,52], et pour la longueur de liaison, $d_{\text{K-Te}} = 3.24 < d_{\text{Rb-Te}} = 3.64 \text{ \AA}$ dans la Réf [25].

IV. 4. Les propriétés électroniques

IV. 4.1. Structure de bande et la densité d'état électroniques

Les propriétés physiques des solides sont directement ou indirectement liées à la structure de bande électronique. La bande interdite est une propriété importante dans les semiconducteurs et ses applications. Rappelons que la bande interdite entre 1.4 et 3 eV est requise pour les applications photovoltaïques et photochimiques [4–7]. Nous avons donc effectué des calculs de la structure de bande d'énergie sur une grille de points *k* suivant les points de haute symétrie dans la zone de **Brillouin** par les approches GGA-PBE, PBE0 et HSE06.

Comme il y'a trois différents types de structure cristalline étudié, nous montrons seulement sur la figure IV.3 les diagrammes de la structure de bande des composés $LiYTe_2$, $KYTe_2$ et $RbYTe_2$. Le niveau de *Fermi*, est situé au maximum de la bande de valence. Les états occupés dans la bande de valence sont situés au point Γ et les états inoccupés dans la bande de conduction sont situés aux points L pour les composés $LiYTe_2$, $KYTe_2$ et au point M pour le composé $RbYTe_2$, indiquant que ces matériaux sont caractérisés par une bande interdite indirecte.

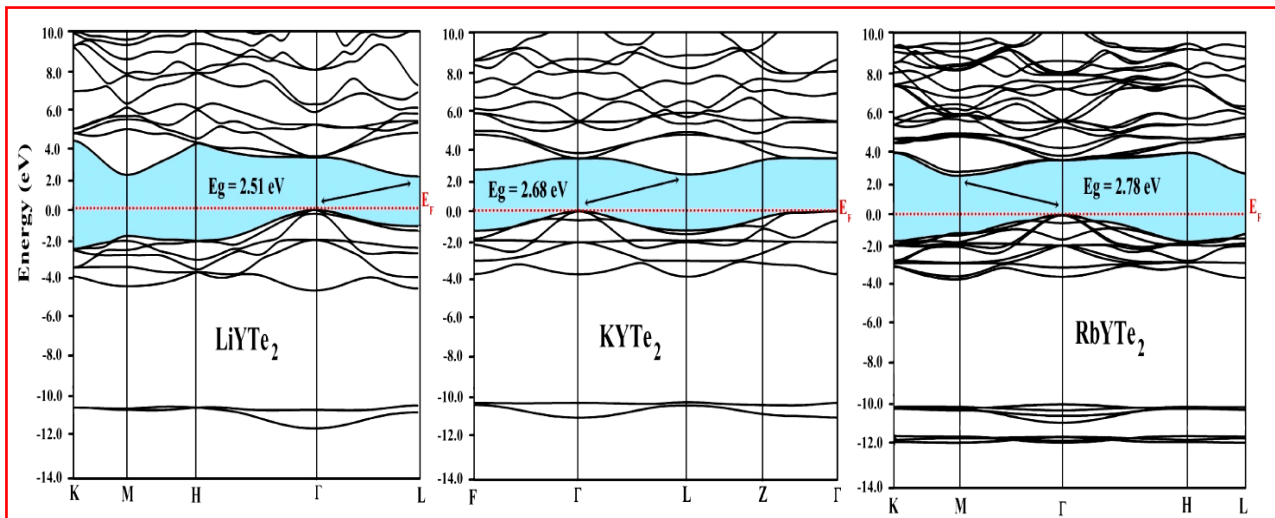


Figure IV.3 : Diagrammes de la structure de bande pour $LiYTe_2$, $KYTe_2$ et $RbYTe_2$. Le niveau de Fermi est mis à zéro énergie.

Les valeurs de la bande interdite calculées, pour les matériaux étudiés avec différents approches, comparées aux valeurs expérimentales et théoriques sont présentées dans le Tableau IV.3. Il est bien connu que les approches pures telles que LDA et GGA-PBE sous-estiment les valeurs de bande interdite par rapport aux valeurs expérimentales, tandis que l'approche *Hartree-Fock* (HF) les surestime. En comparant nos résultats obtenus avec les résultats expérimentaux et théoriques, on constate que les valeurs de la bande interdite obtenues par l'approximation hybride PBE0 sont plus grandes alors que celles obtenues par l'approximation hybride HSE06 sont plus proches. Nous remarquons aussi une augmentation remarquable de la largeur de la bande interdite avec l'augmentation de rayons ionique des éléments d'alcalin, en allant de Li à Cs.

Tableau IV.4 : Énergie de bande interdite des composés $ABTe_2$ (en eV), les valeurs de gap direct entre parenthèses.

	LiYTe ₂	NaYTe ₂	KYTe ₂	KLaTe ₂	RbYTe ₂	RbLaTe ₂	CsScTe ₂	CsYTe ₂
PBE	1.20(2.14)	1.13(2.07)	1.36(2.13)	1.51(2.35)	1.47(2.18)	1.61(2.36)	1.19(1.51)	1.58(2.19)
PBE0	2.51(3.58)	2.38(3.51)	2.68(3.61)	2.80(3.78)	2.78(3.66)	2.92(3.80)	2.59(3.05)	2.92(3.67)
HSE06	1.88(2.94)	1.78(2.87)	2.58(2.95)	2.18(3.12)	2.16(3.01)	2.29(3.14)	2.13(2.97)	2.28(3.02)
Others	1.56(2.48) ^a	1.89(2.92) ^a	-	-	-	2.30(2.87) ^a	1.64(2.20) ^a	2.03(2.76) ^a

^aRef.[26].

Pour plus d'informations et détails sur les bandes d'énergie, nous avons effectué des analyses sur les diagrammes de la densité d'états totale et partielle (TDOS et PDOS). La figure IV.3 présente le profil des diagrammes DOS de LiYTe₂, KYTe₂ et RbYTe₂. La bande de valence peut diviser en deux régions comme suit :

La première région (V1) est autour de -15 et -11 eV principalement formé par les états p -A, s -Te et une petite contribution des états p -B. En effet, les états p -A décalent de -15 eV à -12 eV avec le nombre Z d'atomes alcalins.

La seconde région (V2) autour de -3,7 eV est dominée par les états p -Te hybridés avec les états d -B. Pour la bande de conduction (CB), les états d -B, ainsi que les états s et p , sont les états principaux avec une petite contribution remarquable des états p -Te.

Ensuite, le gap optique est principalement déterminé par les transitions électroniques principales entre les états p des atomes Te dans la bande de valence et les états d des atomes de B dans la bande de conduction. Tous les matériaux étudiés présentent un gap inférieur à 3 eV. Cela indique que ces composés peuvent utiliser dans des applications de conversion de l'énergie de la lumière visible, comme la photovoltaïque et la photochimique.

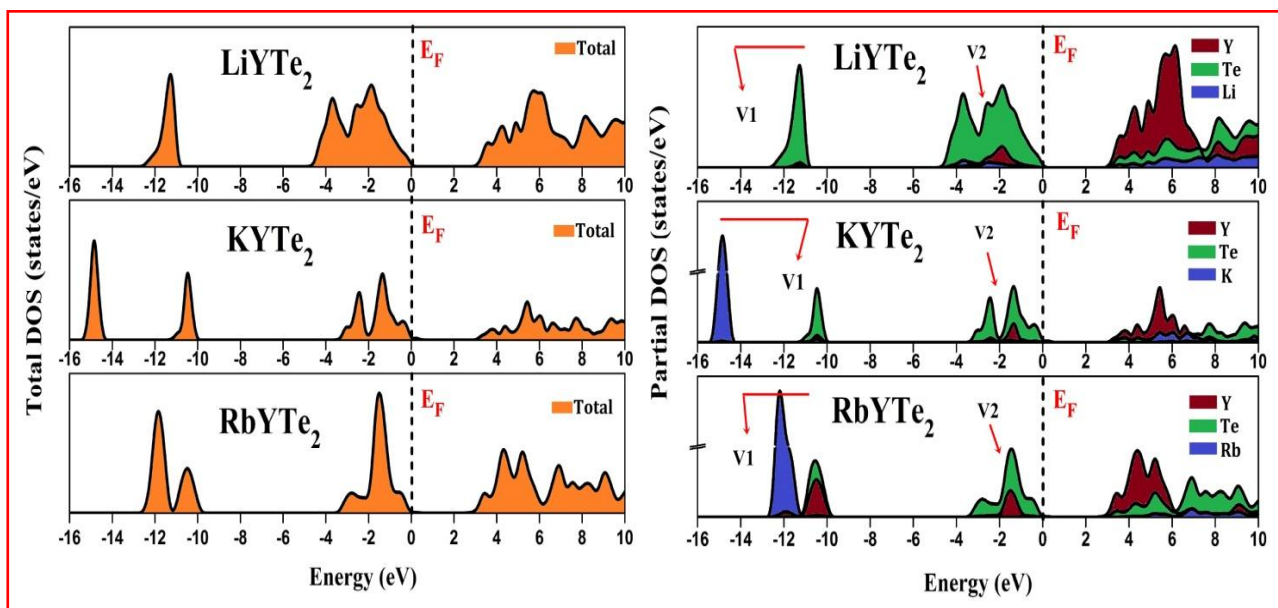


Figure IV.3 : Diagrammes DOS pour les composés LiYTe₂, KYTe₂ et RbYTe₂. Le niveau de Fermi est mis à zéro énergie.

IV. 4.2. Masse effective

La masse effective (m^*) d'un semiconducteur est obtenue par le *fitting* parabolique des diagrammes de bandes $E-k$ autour le minima de la bande de conduction pour les électrons et le maxima de la bande de valence pour les trous. Ainsi, on peut calculer la masse effective à partir la relation suivante :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial^2 k} \quad (3)$$

La masse effective affecte la mobilité des porteurs de charge ainsi que l'énergie de liaison de l'exciton (voir ci-dessous). Les valeurs calculées de masses effectives sont indiquées dans le Tableau IV.4. La masse effective d'électron est indiquée par le sous-script "e" (m_e^*) et la masse du trou par "h" (m_h^*). En général, les différentes fonctionnelles utilisées donnent des résultats presque similaires et cela dû à la similarité de diagrammes de la structure de bande électronique. *Shi et al.* [26] ont rapporté les valeurs de masses effectives des trous pour les composés LiYTe₂, NaYTe₂, RbLaTe₂, CsScTe₂ et CsYTe₂ calculées par l'approche HSE06. Ces valeurs sont proches de nos résultats indiquant la précision de nos calculs. Les masses effectives des électrons sont plus petites que celles des trous sauf pour les composés LiYTe₂ et CsScTe₂ Ce qui nous permet de classer ces semiconducteurs comme des semiconducteurs de type-*n*. La masse effective des matériaux, fréquemment utilisés dans les dispositifs de la conversion d'énergie lumineuse, ont une valeur inférieure à $0,5 m_0$ et par conséquence une mobilité des porteurs de charges élevées [53]. Ce résultat est en accord avec notre étude sauf pour le composé CsScTe₂. Cependant, ce dernier représente des masses effectives autour de l'unité suggérant que sa mobilité soit faible par rapport aux autres composés.

Tableau IV.5 : Les valeurs de masses effectives des électrons m_e^* et des trous m_h^* (en m_0).

Paramètres		LiYTe ₂	NaYTe ₂	KYTe ₂	KLaTe ₂	RbYTe ₂	RbLaTe ₂	CsScTe ₂	CsYTe ₂
PBE	m_e^*	0.94	0.31	0.42	0.34	0.29	0.36	1.23	0.62
	m_h^*	0.53	0.75	0.68	0.71	0.32	0.73	0.85	0.78
PBE0	m_e^*	0.86	0.27	0.37	0.27	0.23	0.33	0.95	0.56
	m_h^*	0.62	0.73	0.62	0.60	0.31	0.77	0.84	0.79
HSE06	m_e^*	0.89	0.29	0.38	0.28	0.25	0.33	0.96	0.58
	m_h^*	0.55	0.76	0.79	0.68	0.31	0.80	0.73	0.90
Autres	m_h^*	0.61 ^a	0.84 ^a	-	-	-	1.10 ^a	0.77 ^a	0.80 ^a

^aRef. [26].

IV. 4.3. Constante diélectrique statique

La réponse de polarisation d'un milieu diélectrique au champ électromagnétique incident est présentée par la constante diélectrique ϵ_0 . Cette dernière (ϵ_0) est constituée de deux parties.

La partie électronique ϵ_∞ qui présente la polarisabilité électronique et la partie vibrationnelle ϵ_{vib} reflète la motion des ions dans le réseau cristallin. Donc, nous avons :

$$\epsilon_0 = \epsilon_\infty + \epsilon_{vib} \quad (4)$$

La contribution électronique au tenseur diélectrique statique est calculée par la méthode de perturbation de **Hartree-Fock/Kohn-Sham** (CPHF/KS) [54], tandis que la partie vibrationnelle est calculée à partir des spectres des phonons harmoniques en utilisant l'équation suivante :

$$\epsilon_{vib} = \frac{4\pi}{V} \sum_p \frac{Z_p^2}{\vartheta_p^2} \quad (5)$$

Où V est le volume de la maille, ϑ_p et Z_p sont, respectivement, la fréquence de phonon du mode p et la charge effective de Born.

De plus, la partie électronique ϵ_∞ et la partie vibrationnelle ϵ_{vib} présentent les deux contributions à la constante diélectrique ϵ_0 dans le matériau. Le Tableau IV.5 montre les résultats obtenus par PBE et PBE0 avec la méthode de perturbation couplée. Nous remarquons que la plupart des valeurs calculées par PBE0 sont entre 10 et 14. Elles sont inférieures aux valeurs calculées par l'approche GGA-PBE. Les valeurs les plus élevées sont obtenues pour les composés LiYTe₂, NaYTe₂ et KLaTe₂, de sorte que ces matériaux ont une force électrostatique trou-électron faible et par conséquent une faible énergie d'exciton. Le composé CsYTe₂ a une valeur de ϵ_0 la plus petite qui compromet son efficacité même si la bande interdite est dans la gamme favorable comme indiqué ci-dessus. Cela suggère que ce composé a une forte liaison de trou-électron et, donc, une grande énergie d'exciton. Les résultats obtenus par GGA-PBE sont moins petits et cela en raison de la faible valeur du gap.

Tableau IV.6 : les valeurs de constantes diélectriques ϵ_∞ , ϵ_{vib} , ϵ_0 et ϵ_r .

Paramètres	LiYTe ₂	NaYTe ₂	KYTe ₂	KLaTe ₂	RbYTe ₂	RbLaTe ₂	CsScTe ₂	CsYTe ₂	
PBE	ϵ_{vib}	10.73	9.89	8.08	9.90	7.90	9.92	9.13	7.78
	ϵ_∞	8.33	7.85	6.91	6.50	6.31	6.09	7.38	5.96
	$\epsilon_0(\epsilon_r)$	19.06	17.47	14.99	16.40	14.21	16.01	16.51	13.74
PBE0	ϵ_{vib}	7.85	7.07	5.98	7.00	5.33	7.19	6.08	5.02
	ϵ_∞	6.73	6.47	5.86	5.38	5.29	5.16	5.82	5.04
	$\epsilon_0(\epsilon_r)$	14.58	13.53	11.84	12.38	10.62	12.35	11.90	10.06

IV. 4.4. Energie de la liaison de l'exciton

L'énergie de l'exciton (E_b) ou l'énergie de la liaison trou-électron peut être évaluée à l'aide du modèle de **Wannier** [55] dans laquelle l'exciton est traité comme un atome d'hydrogène. Dans

ce modèle, le calcul de cette énergie, E_b , ne concerne que la connaissance de la constante diélectrique du semiconducteur et la masse effective réduite de l'exciton. On peut la calculer comme suit :

$$E_b = E_H \frac{\mu}{\epsilon_r^2} \quad (6)$$

Où E_H est l'énergie de l'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène (-13,6 eV), ϵ_r est la constante diélectrique et μ est la masse réduite de l'exciton, qui est donnée par :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (7)$$

Afin de réaliser une dissociation efficace de l'exciton à la température ambiante, l'énergie E_b doit être inférieure à l'énergie thermique (25 meV). En effet, la génération d'excitons est plus rapide que les mouvements atomiques dans le cristal, donc seule la densité électronique peut être réorganisée à cette échelle de temps donnant un exciton non relaxé [56]. L'énergie de liaison de l'exciton non relaxée ne peut être évaluée qu'à partir de ϵ_∞ . Après un décalage de temps qui caractérise les mouvements ioniques et électroniques, les noyaux/ions s'adaptent à la densité électronique, résultant un exciton relaxé. À cette échelle, les charges écrantés seront gouvernées par ϵ_r .

Les valeurs obtenues de l'énergie d'exciton sont présentées dans le Tableau IV.7. Les valeurs de l'énergie de liaison d'exciton calculées par PBE sont plus petites que celles obtenues par PBE0 (environ 30% de différence) en raison de la surestimation de ϵ_r . Il existe une relation directe entre l'énergie d'échange exact de HF et l'inverse de la constante diélectrique électronique ($\frac{1}{\epsilon_\infty}$), dans laquelle la bande interdite est bien reproduite. Pour cela, nous observons que le PBE0 (avec 25% d'échange HF) est une approximation plus fiable pour les composés ayant ϵ_∞ autour de 4 [57,58].

Tableau IV.7 : Les valeurs calculées de l'énergie de l'exciton E_b (en meV).

	LiYTe ₂	NaYTe ₂	KYTe ₂	KLaTe ₂	RbYTe ₂	RbLaTe ₂	CsScTe ₂	CsYTe ₂
PBE	12.68	9.77	15.71	12.20	10.25	12.79	25.08	24.88
PBE0	23.07	14.64	22.48	16.52	15.92	20.60	42.81	44.03

^aRef. [26].

Dans le cas où l'énergie de l'exciton est supérieure à 25 meV, les excitons (la force électron-trou) sont fortement liés et ne peuvent pas être dissocié à température ambiante. C'est le cas des composés CsScTe₂ et CsYTe₂.

Les valeurs de l'énergie d'exciton plus petites sont obtenues pour les composés NaYTe₂ (14,64), RbYTe₂ (15,92) et KLaTe₂ (16,52), de sorte que la diffusion est plus facile pour ces composés. De plus, leurs énergies d'exciton sont inférieures à l'énergie thermique (25 meV) par rapport les composés CsScTe₂ et CsYTe₂. Ainsi, la conversion de l'énergie lumineuse des composés NaYTe₂, RbYTe₂ et KLaTe₂ sera plus grande.

IV. 5. Les propriétés optiques

Les propriétés optiques sont très importantes pour comprendre la nature des matériaux et donner une image claire de leurs applications dans le domaine optoélectronique tel que les dispositifs photovoltaïques ou photochimiques.

Les propriétés optiques des composés ABTe₂ (où A = Li, Na, K, Rb, Cs; et B = Y, La) telles que la fonction diélectrique dépendante de la fréquence $\varepsilon(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$ sont étudiées en détail dans une gamme d'énergie de 0 à 20 eV par PBE0 avec la méthode CP pour leurs possibles applications en domaine optoélectronique. Les parties imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ et réelle $\varepsilon_1(\omega)$ calculées en fonction de la fréquence d'onde électromagnétique nous permettent de calculer tous les autres paramètres optiques linéaires, en utilisant les relations suivantes :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + j\varepsilon_2(\omega) \quad (8)$$

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + 4\pi \left[\frac{Ne^2}{m} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (2\omega\gamma)^2} \right] \quad (9)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 1 + 4\pi \left[\frac{Ne^2}{m} \frac{2\omega\gamma}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (2\omega\gamma)^2} \right] \quad (10)$$

Avec N est le nombre d'électrons, ω est la fréquence, ω_0 est la fréquence propre du matériau (fréquence de résonance) et γ un facteur d'amortissement constant.

$$R(\omega) = \left| \frac{(\varepsilon(\omega))^{\frac{1}{2}} - 1}{(\varepsilon(\omega))^{\frac{1}{2}} + 1} \right|^2 \quad (11)$$

Comme on le sait, la partie réelle de la fonction diélectrique décrit la polarisation et la partie imaginaire traite l'absorption. Cette dernière (partie imaginaire) est dérivée à partir les transitions optiques entrebandes occupées et non occupées [59]. Dans le CRYSTAL, les deux parties $\varepsilon_2(\omega)$ et $\varepsilon_1(\omega)$ sont calculées simultanément par la méthode de perturbation couplée (CP).

La figure IV.4 montre le spectre la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$. On remarque que ce spectre comporte deux composantes indépendantes du tenseur diélectrique $\epsilon^x(\omega)$ et $\epsilon^z(\omega)$ qui correspondent, respectivement, au champ électrique appliqué parallèlement et perpendiculairement à l'axe c . La limite de la fréquence zéro de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega = 0)$ est un paramètre important. Les valeurs calculées sont de 5 à 7 suivant la direction [100] et de 3 à 6 suivant la direction [001] pour les matériaux ABTe₂. Il est bien clair qu'à partir des spectres que la constante diélectrique optique avant la résonance, *c.à.d.* $\epsilon_1(\omega = 0)$, augmente avec la diminution de l'énergie de la bande interdite dans les deux sens de polarisation, c'est pour cela que les deux composés CsScTe₂ et CsYTe₂ ont la plus petite constante diélectrique. Dans la gamme d'énergie 9 -14 eV, $\epsilon_1(\omega)$ devient négative. Dans cet intervalle d'énergie, les composés étudiés présentent un comportement anormal et ainsi, comme il est connu, un comportement métallique. Ce comportement est plus clair pour le composé CsScTe₂ dans la direction [001].

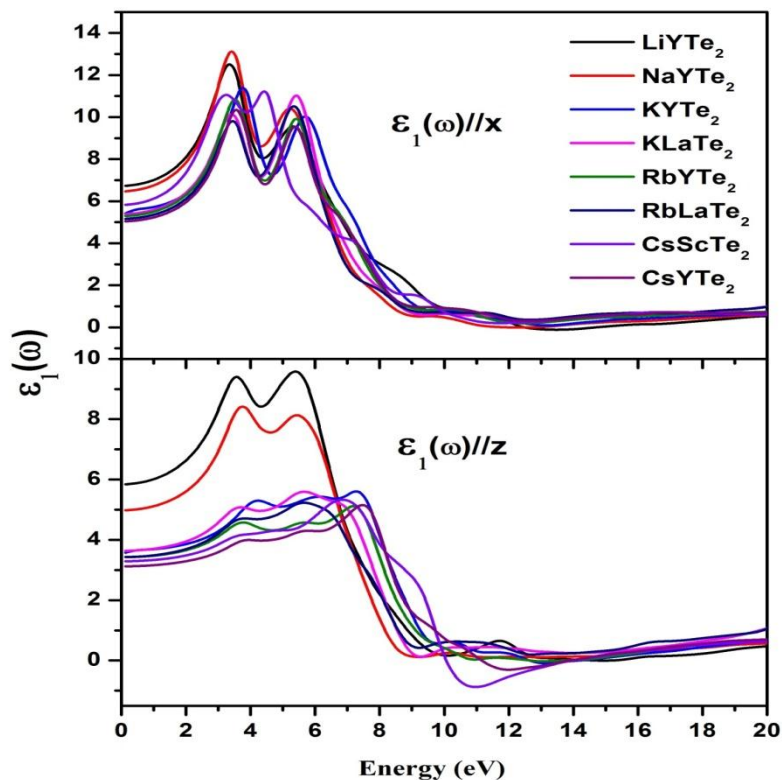


Figure IV.4 : La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique des composés ABTe₂ en fonction de l'énergie des photons pour différentes polarisations de rayonnement incident.

La Figure IV.5 montre le spectre d'absorption relatif à la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ pour les composés ABTe₂. Il convient de préciser que l'origine des transitions interbandes directes $i(\mathbf{k}) \rightarrow j(\mathbf{k})$ entre les états occupés dans la bande de valence BV et les états inoccupés dans la bande de conduction BC sont responsables d'apparition les pics de $\epsilon_2(\omega)$ à l'aide les courbes

de la structure de bande. Deux pics principaux, appelés points critiques, apparaissent pour tous les composés étudiés. L'un des pics est situé à 4 eV et l'autre pic à 6 eV. Ils correspondent aux transitions optiques directes de la bande de valence vers la bande de conduction. Ces points sont $\Gamma_v - \Gamma_c$, qui donnent le seuil pour les transitions optiques directes entre le maximum (top) de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Pour localiser l'origine de ces caractéristiques dans la zone de **Brillouin**, nos résultats sont comparés avec la structure de bande électronique et avec le diagramme DOS. En effet, le premier point critique (4 eV) est principalement dû aux transitions entre les états $d-Y + p-Te$ de bande de valence et les états $s/d-Y + s-Te$ de bande de conduction. Le deuxième point critique (6 eV) est dû aux états $d-Y + p-Te$ de bande de valence aux états $p-A + p-Y + s-Te$ de bande de conduction.

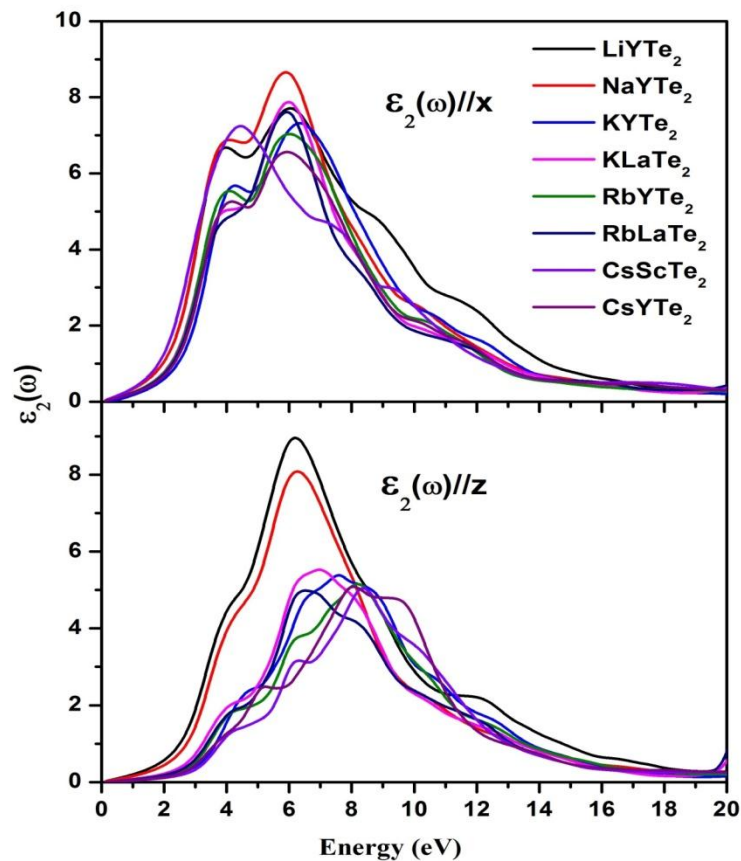


Figure IV.5 : La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique des composés $ABTe_2$ en fonction de l'énergie des photons pour différentes polarisations des rayonnements incidents calculés par la méthode CP-PBE0.

Dans les applications de la conversion d'énergie lumineuse, l'absorption (via $\varepsilon_2(\omega)$) devrait être dans le spectre visible (400 nm à 800 nm). On note ici que les valeurs de la bande interdite obtenus sont surestimées par l'approche PBE0 et donc les spectres CP-PBE0 sont

décisés d'environ 0,8 eV (100 nm) et d'environ 1,4 eV (200 nm) vers l'énergie supérieure (*c.à.d.* vers la région UV) par rapport les approches HSE06 et GGA-PBE, respectivement.

Pour corriger ce décalage, nous avons utilisé la correction de ciseau (*scissor operator correction*) [60], leurs valeurs ont été considérées comme suite : 0,8 eV pour HSE06 et 1,4 eV pour GGA-PBE, voir la figure IV.6. Les composés $LiYTe_2$ et $NaYTe_2$ ont des valeurs de bande interdite les plus petites (Tableau IV.2), par conséquent, ils montrent encore leur grande absorption dans la gamme visible, prédisent leur efficacité dans les applications photovoltaïques.

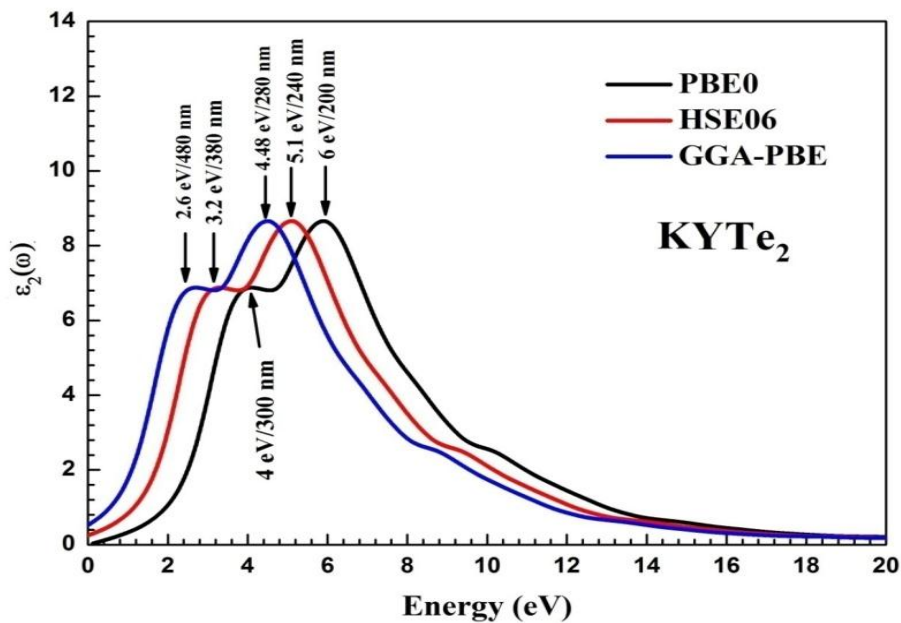


Figure IV.6 : Effet de correction de ciseau sur les spectres $\epsilon_2(\omega)$ du composé $KYTe_2$ en fonction de l'énergie des photons par les différentes méthodes CP-PBE0, HSE06 et GGA-PBE.

Le spectre de la réflectivité $R(\omega)$ pour les matériaux $ABTe_2$ est calculé par la méthode CP-PBE0 et représenté dans la figure IV.7. La réflectivité ne s'approche pas à l'unité lorsque la fréquence des photons tend vers zéro, ce qui signifie que ces matériaux se comportent comme des semiconducteurs. La figure montre également que la réflectivité augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons incidents (supérieure à 2,5 eV). La réflectivité apparaît d'environ 35% par rapport à sa valeur statique $R(0)$ suivant les directions (100) et (001) en énergie entre 3,5 et 6 eV. Au-delà de l'énergie supérieure à 17 eV, $R(\omega)$ diminue jusqu'à atteindre 5%. Dans la littérature, les valeurs de R , pour des matériaux couramment utilisés dans le processus de conversion de la lumière, sont autour de 40% dans la gamme de l'énergie visible [61,62]. C'est le cas des matériaux Si, InP et GaP qui sont les plus utilisés dans les applications photovoltaïques, possédant une réflectivité entre 30% et 40% [63]. De plus, afin de garantir une faible réflectance dans les matériaux et, par conséquent, un rendement de

conversion énergétique élevé, les chercheurs fabriquent des films antireflet permettant d'augmenter le rapport d'absorption [64–66].

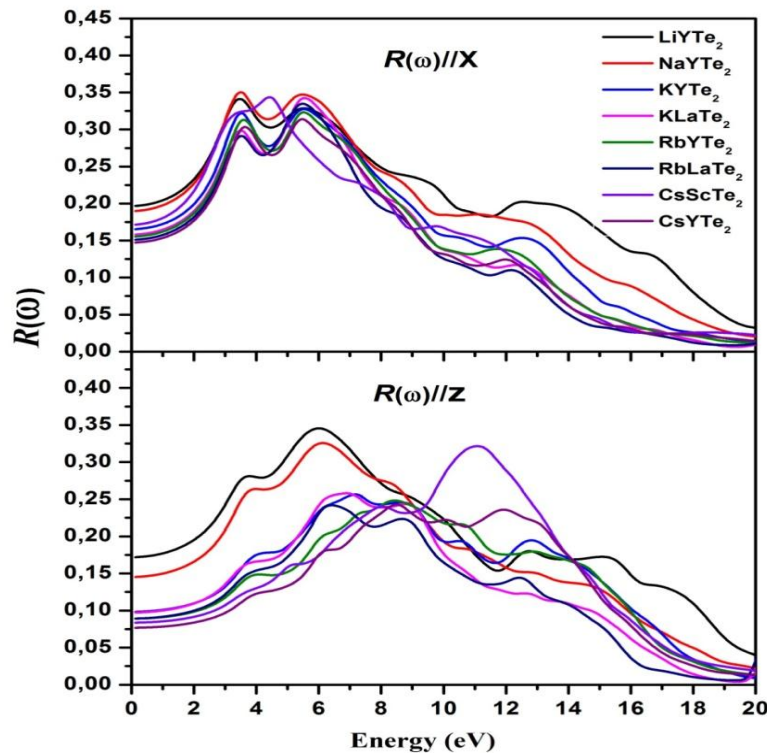


Figure IV.7 : Spectre de réflectivité $R(\omega)$ des composés $ABTe_2$ en fonction de l'énergie des photons calculé par la méthode CP-PBE0.

IV. 6. Conclusion

En résumé, dans le cadre de la fonctionnelle de DFT, on a étudiée la capacité des composés $ABTe_2$ ($A = Li, Na, K, Rb, Cs$; et $B = Y, La$) pour être bons candidats pour la conversion de l'énergie lumineuse en utilisant les approches : GGA-PBE, HSE06 et PBE0. Les paramètres de mailles obtenues sont en bon accord avec l'expérience et les résultats théoriques disponibles. La constante diélectrique relative et l'énergie de la liaison d'exciton sont étudiées pour la première fois pour ces matériaux. Les propriétés électroniques et optiques des composés $ABTe_2$ ont également réalisées. Les composés $ABTe_2$ ont une bande interdite indirecte et l'analyse de la densité d'états totale montre que le gap optique constitue à partir les états électroniques entre les atomes B et Te. Les propriétés électroniques fondamentales telles que la bande interdite E_g , la masse effective m^* , la constante diélectrique ϵ_r et l'énergie de l'exciton E_b ont été calculées et présentent l'efficacité de ces composés dans le domaine de la conversion de l'énergie lumineuse.

On peut en conclure que parmi tous les composés ternaires considérés, les propriétés statiques fondamentales de NaYTe₂, LiYTe₂ et RbYTe₂ sont plus intéressantes pour les applications de conversion de l'énergie solaire. Les spectres optiques des composés ABTe₂ ont été discutés et présentent un caractère anisotrope. Lorsque le numéro atomique Z des éléments d'alcalin augmente, la largeur de ces spectres diminue et leurs positions décalent vers les énergies plus élevées. À part les paramètres cristallins et certaines propriétés électroniques, aucune donnée sur ces composés n'a été trouvée dans la littérature pour la comparaison. Par conséquent, des études expérimentales et théoriques sont suggérées pour exploiter le potentiel de ces matériaux dans des applications optoélectroniques.

Références

- [1] J. Nowotny, C.C. Sorrell, L.R. Sheppard, T. Bak, Solar-hydrogen: Environmentally safe fuel for the future, *Int. J. Hydrogen Energy*. 30 (2005) 521–544. doi:10.1016/j.ijhydene.2004.06.012.
- [2] M.D. Hernández-Alonso, F. Fresno, S. Suárez, J.M. Coronado, Development of alternative photocatalysts to TiO₂: Challenges and opportunities, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 1231. doi:10.1039/b907933e.
- [3] A. Shah, P. Torres, R. Tscharnner, N. Wyrsch, H. Keppner, Photovoltaic Technology: The Case for Thin-Film Solar Cells, *Science* (80-.). 285 (1999) 692 LP-698. <http://science.sciencemag.org/content/285/5428/692.abstract>.
- [4] Q. Xu, D. Yang, J. Lv, Y.-Y. Sun, L. Zhang, Perovskite Solar Absorbers: Materials by Design, *Small Methods*. 1700316 (2018) 1700316. doi:10.1002/smt.201700316.
- [5] M.G. Ju, J. Dai, L. Ma, X.C. Zeng, Perovskite Chalcogenides with Optimal Bandgap and Desired Optical Absorption for Photovoltaic Devices, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 2–8. doi:10.1002/aenm.201700216.
- [6] A. Jodlowski, D. Rodríguez-Padrón, R. Luque, G. de Miguel, Alternative Perovskites for Photovoltaics, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1703120. doi:10.1002/aenm.201703120.
- [7] Y. Moriya, T. Takata, K. Domen, Recent progress in the development of (oxy)nitride photocatalysts for water splitting under visible-light irradiation, *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013) 1957–1969. doi:10.1016/j.ccr.2013.01.021.
- [8] L. Yalçın, R. Öztürk, Performance comparison of c-Si, mc-Si and a-Si thin film PV by PVsyst simulation, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 15 (2013) 326–334. doi:10.1002/pip.
- [9] R.R. King, D.C. Law, K.M. Edmondson, C.M. Fetzer, G.S. Kinsey, H. Yoon, R.A. Sherif, N.H. Karam, 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 90–93. doi:10.1063/1.2734507.
- [10] X. Wu, High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells, *Sol. Energy*. 77 (2004) 803–814. doi:10.1016/j.solener.2004.06.006.
- [11] F. Odobel, L. Le Pleux, Y. Pellegrin, E. Blart, New photovoltaic devices based on the sensitization of p-type semiconductors: Challenges and opportunities, *Acc. Chem. Res.* 43 (2010) 1063–1071. doi:10.1021/ar900275b.
- [12] E. Ramasamy, J. Lee, Ordered Mesoporous SnO₂-Based Photoanodes for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 22032–22037. doi:10.1021/jp1074797.
- [13] P. V. Kamat, Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters†, *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008) 18737–18753. doi:10.1021/jp806791s.
- [14] Q. Li, B.D. Guo, J.G. Yu, J.R. Ran, B.H. Zhang, H.J. Yan, J.R. Gong, Highly Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production of CdS-Cluster-Decorated Graphene Nanosheets, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 10878–10884. doi:10.1021/ja2025454.

- [15] K. Sivula, F. Le Formal, M. Grätzel, Solar water splitting: Progress using hematite (α -Fe 2O₃) photoelectrodes, *ChemSusChem*. 4 (2011) 432–449. doi:10.1002/cssc.201000416.
- [16] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review, *Appl. Catal. B Environ.* 49 (2004) 1–14. doi:10.1016/j.apcatb.2003.11.010.
- [17] M. Shang, W. Wang, S. Sun, J. Ren, L. Zhou, L. Zhang, Efficient Visible Light-Induced Photocatalytic Degradation of Contaminant by Spindle-like PANI/BiVO₄, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 20228–20233. doi:10.1021/jp9067729.
- [18] R.R. Lunt, T.P. Osedach, P.R. Brown, J.A. Rowehl, V. Bulović, Practical roadmap and limits to nanostructured photovoltaics, *Adv. Mater.* 23 (2011) 5712–5727. doi:10.1002/adma.201103404.
- [19] M. Henini, *Semiconductors: Data Handbook*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2004. doi:10.1016/j.mejo.2004.04.001.
- [20] J. Pelant, Ivan and Valenta, *Luminescence spectroscopy of semiconductors*, Oxford University Press, 2012.
- [21] J. Zhang, T. Ruf, R. Lauck, M. Cardona, Isotope effects on exciton energies in CdS, *Phys. Rev. B*. 57 (1998) 9716–9722. doi:10.1142/2508.
- [22] T. Taguchi, J. Shirafuji, Y. Inuishi, Excitonic emission in cadmium telluride, *Phys. Status Solidi*. 68 (1975) 727–738. doi:10.1002/pssb.2220680234.
- [23] A. Teke, Ü. Özgür, S. Doğan, X. Gu, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, H.O. Everitt, Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO, *Phys. Rev. B*. 70 (2004) 1–10. doi:10.1103/PhysRevB.70.195207.
- [24] K. Stöwe, C. Napoli, S. Appel, Synthesen und Kristallstrukturen von neuen Alkalimetall-Selten-Erd-Telluriden der Zusammensetzungen $KLnTe_2$ ($Ln = La, Pr, Nd, Gd$), $RbLnTe_2$ ($Ln = Ce, Nd$) und $CsLnTe_2$ ($Ln = Nd$), *Zeitschrift Fur Anorg. Und Allg. Chemie*. 629 (2003) 1925–1928. doi:10.1002/zaac.200300167.
- [25] J.M. Babo, T. Schleid, Two alkali-metal yttrium tellurides: Single crystals of trigonal $KYTe_2$ and hexagonal $RbYTe_2$, *Zeitschrift Fur Anorg. Und Allg. Chemie*. 635 (2009) 1160–1162. doi:10.1002/zaac.200900029.
- [26] J. Shi, T.F.T. Cerqueira, W. Cui, F. Nogueira, S. Botti, M.A.L. Marques, High-throughput search of ternary chalcogenides for p-type transparent electrodes, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–13. doi:10.1038/srep43179.
- [27] O. Abou Ghaloun, P. Chevalier, L. Trichet, J. Rouxel, Les conducteurs ioniques $NaxYxZr_{1-x}S_2$, *J. Solid State Chem.* 32 (1980) 21–27. doi:10.1016/0022-4596(80)90264-9.
- [28] T. Ohtani, H. Honjo, H. Wada, Synthesis, order-disorder transition and magnetic properties of $LiLnS_2$, $LiLnSe_2$, $NaLnS_2$ and $NaLnSe_2$ ($Ln = \text{Lanthanides}$), *Mater. Res. Bull.* 22 (1987) 829–840. doi:10.1016/0025-5408(87)90038-9.
- [29] B. Deng, D.E. Ellis, J.A. Ibers, New Layered Rubidium Rare-Earth Selenides: Syntheses, Structures, Physical Properties, and Electronic Structures for $RbLnSe_2$, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 5716–5720. doi:10.1021/ic020324j.
- [30] V. Jarý, L. Havlák, J. Bárta, E. Mihoková, M. Buryi, M. Nikl, $ALnS_2:RE$ ($A = K, Rb$; $Ln = La, Gd, Lu, Y$): New optical materials family, *J. Lumin.* 170 (2016) 718–735. doi:10.1016/j.jlumin.2015.08.080.
- [31] C.L. Teske, W. Bensch, A. Perlov, H. Ebert, Preparation, Crystal Structure, Physical Properties, and Electronic Band Structure of $TlTaS_3$, *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie*. 628 (2002) 1511–1516. doi:10.1002/zaac.200700440.
- [32] I. Khan, I. Ahmad, D. Zhang, H.A. Rahnamaye Aliabad, S. Jalali Asadabadi, Electronic and optical properties of mixed Be-chalcogenides, *J. Phys. Chem. Solids*. 74 (2013) 181–188. doi:10.1016/j.jpcs.2012.08.012.
- [33] M. Safari, Z. Izadi, J. Jalilian, I. Ahmad, S. Jalali-Asadabadi, Metal mono-chalcogenides ZnX and CdX ($X = S, Se$ and Te) monolayers: Chemical bond and optical interband transitions by first principles calculations, *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* 381 (2017) 663–670. doi:10.1016/j.physleta.2016.11.040.
- [34] L. Tairi, S. Touam, A. Boumaza, M. Boukhtouta, H. Meradji, S. Ghemid, S. Bin Omran, F.E.H. Hassan, R. Khenata, Phase stability and electronic behavior of MgS , $MgSe$ and $MgTe$ compounds, *Phase Transitions*. 90 (2017) 929–941. doi:10.1080/01411594.2017.1302085.

- [35] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133. doi:10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [36] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B.* 136 (1964) B864. doi:10.1103/PhysRevB.7.1912.
- [37] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman, Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 8 (2018) 1–36. doi:10.1002/wcms.1360.
- [38] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [39] C. Adamo, V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6158–6170. doi:10.1063/1.478522.
- [40] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, Erratum: Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential (*Journal of Chemical Physics* (2003) 118 (8207)), *J. Chem. Phys.* 124 (2006). doi:10.1063/1.2204597.
- [41] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 8207–8215. doi:10.1063/1.1564060.
- [42] R. Dovesi, C. Ermondi, E. Ferrero, C. Pisani, C. Roetti, Hartree-Fock study of lithium hydride with the use of a polarizable basis set, *Phys. Rev. B.* 29 (1984) 3591–3600. doi:10.1103/PhysRevB.29.3591.
- [43] R. Dovesi, C. Roetti, C. Freyria-Fava, M. Prencipe, V.R. Saunders, On the elastic properties of lithium, sodium and potassium oxide. An ab initio study, *Chem. Phys.* 156 (1991) 11–19. doi:10.1016/0301-0104(91)87032-Q.
- [44] J.M. Ricart, R. Dovesi, C. Roetti, V.R. Saunders, Electronic and magnetic structure of KNiF₃ perovskite, *Phys. Rev. B.* 52 (1995) 2381.
- [45] T. Bredow, K. Jug, R.A. Evarestov, Electronic and magnetic structure of ScMnO₃, *Phys. Status Solidi.* 243 (2006) R10–R12. doi:10.1002/pssb.200541403.
- [46] S. Gennard, F. Corà, C.R.A. Catlow, Comparison of the Bulk and Surface Properties of Ceria and Zirconia by ab Initio Investigations, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 10158–10170. doi:10.1021/jp9913923.
- [47] CRYSTAL code website, <http://www.crystal.unito.it/basis-sets.php>.
- [48] J. Heyd, J.E. Peralta, G.E. Scuseria, R.L. Martin, Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional, *J. Chem. Phys.* 123 (2005). doi:10.1063/1.2085170.
- [49] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B.* 13 (1976) 5188–5192. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [50] T.H. Fischer, J. Almlof, General methods for geometry and wave function optimization, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 9768–9774. doi:10.1021/j100203a036.
- [51] L.J. Butts, N. Strickland, B.R. Martin, Synthesis of layered sodium lanthanum selenide through ion exchange reactions, *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 854–859. doi:10.1016/j.materresbull.2008.09.012.
- [52] R. Ballestracci, E.F. Bertaut, Étude cristallographique de sulfures de terres rares et de sodium, *Bull. LA Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* 87 (1964) 512–517.
- [53] T. Le Bahers, M. Rérat, P. Sautet, Semiconductors Used in Photovoltaic and Photocatalytic Devices: Assessing Fundamental Properties from DFT, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 5997–6008. doi:10.1021/jp409724c.
- [54] G.J.B. Hurst, M. Dupuis, E. Clementi, Ab initio analytic polarizability, first and second hyperpolarizabilities of large conjugated organic molecules: Applications to polyenes C₄H₆ to C₂₂H₂₄, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 385–395. doi:10.1063/1.455480.
- [55] A. V. Rodina, M. Dietrich, A. Göldner, L. Eckey, A. Hoffmann, A.L. Efros, M. Rosen, B.K. Meyer, Free excitons in wurtzite GaN, *Phys. Rev. B.* 64 (2001) 115204. doi:10.1103/PhysRevB.64.115204.
- [56] C.S. Praveen, L. Maschio, M. Rérat, V. Timon, M. Valant, BiVO₃: A Bi-based material with promising uv-visible light absorption properties, *Phys. Rev. B.* 96 (2017) 1–8. doi:10.1103/PhysRevB.96.165152.
- [57] S. Marques, Miguel AL and Vidal, Julien and Oliveira, Micael JT and Reining, Lucia and Botti, Density-based mixing parameter for hybrid functionals, *Phys. Rev. B.* 83 (2011) 035119.

- [58] J.C. Conesa, Band structures and nitrogen doping effects in zinc titanate photocatalysts, *Catal. Today*. 208 (2013) 11–18. doi:10.1016/j.cattod.2012.08.039.
- [59] H. Haiying, R. Orlando, M.A. Blanco, R. Pandey, E. Amzallag, I. Baraille, M. Rérat, First-principles study of the structural, electronic, and optical properties of Ga₂O₃ in its monoclinic and hexagonal phases, *Phys. Rev. B*. 74 (2006) 195123. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.195123>.
- [60] V. Fiorentini, Dielectric scaling of the self-energy scissor operator in semiconductors and insulators, *Phys. Rev. B*. 51 (1995) 196–198.
- [61] V.L. Shaposhnikov, A. V. Krivosheeva, V.E. Borisenko, Ab initio modeling of the structural, electronic, and optical properties of ABC₂ semiconductors, *Phys. Rev. B*. 85 (2012) 205201. doi:10.1103/PhysRevB.85.205201.
- [62] A.H. Reshak, K. Nouneh, I. V. Kityk, J. Bila, S. Auluck, H. Kamarudin, Z. Sekkat, Structural, Electronic and Optical Properties in Earth- Abundant Photovoltaic Absorber of Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂ZnSnSe₄ from DFT calculations, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 955–974.
- [63] O.L. Muskens, J.G. Rivas, R.E. Algra, E.P.A.M. Bakkers, A. Lagendijk, Design of light scattering in nanowire materials for photovoltaic applications, *Nano Lett.* 8 (2008) 2638–2642. doi:10.1021/nl0808076.
- [64] C. Martinet, V. Paillard, A. Gagnaire, J. Joseph, Deposition of SiO₂ and TiO₂ thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition for antireflection coating, *J. Non. Cryst. Solids*. 216 (1997) 77–82. doi:10.1016/S0022-3093(97)00175-0.
- [65] J. Aiken Daniel, Antireflection coating design for series interconnected multi-junction solar cells, *Prog. Photovoltaics*. 8 (2000) 563–570. doi:10.1002/1099-159X(200011/12)8:6<563::AID-PIP327>3.0.CO;2-8.
- [66] J. Zhao, M.A. Green, Optimized Antireflection Coatings for High-Efficiency Silicon Solar Cells, *IEEE Trans. Electron Devices*. 38 (1991). doi:10.1109/16.119035.

CHAPITRE V

ÉTUDE DES ALLIAGES $\text{NaYS}_{2(x-1)}\text{Te}_{2x}$ ($X = 0, 0.33, 0.67, 1$)

-APPLICATIONS OPTOELECTRONIQUES-

Dans ce chapitre, les alliages $\text{NaYS}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$ sont proposés comme candidats prometteurs pour les applications photovoltaïques et photochimiques. On a calculé les propriétés physiques fondamentales nécessaires pour les applications précédentes telles que la masse effective, la constante diélectrique et l'énergie de l'exciton. La structure de la bande électronique et la densité d'états de $\text{NaYS}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$ sont calculées en utilisant les fonctionnelles hybrides HSE06, PBE0. De plus, la fonction diélectrique complexe et la réflectivité optique ont été calculées pour une large gamme d'énergie.

V. 1. Introduction

Ces dernières années, les systèmes photovoltaïques et photochimiques ont attiré beaucoup d'attention en tant que source d'énergie propre et renouvelable [1–3]. Les semiconducteurs pour ces systèmes sont caractérisés par un certain nombre de propriétés, notamment la bande interdite (généralement inférieure à 3 eV, c'est à dire qu'elle se situe dans le spectre visible), un coefficient d'absorption élevé ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$), une masse effective faible ($m^* < 0.5 m_0$), une énergie de liaison de l'exciton E_b est inférieure à 25 meV à la température ambiante et une valeur de constante diélectrique relative élevée (ϵ_r) [4,5].

La paire électron-trou (dite exciton), créée lors l'absorption de la lumière, doit être séparée pour donner des porteurs de charge libres qui sont utilisés dans le fonctionnement du dispositif. Ce processus est appelé "dissociation d'exciton". L'énergie de liaison de l'exciton notée E_b est l'énergie électron-trou qui doit être la plus faible possible pour faciliter la dissociation. L'énergie thermique $k_B T$ est capable de dissocier l'exciton signifie que le E_b doit être inférieur 25 meV. D'après les Réfs [6–10], nous pouvons remarquer que les valeurs E_b inférieures à 25 meV sont obtenues pour les matériaux utilisés dans les dispositifs photovoltaïques avec une valeur diélectrique (ϵ_r) supérieure à 10. D'autre part, la diffusion des porteurs de charge électron-trou se distingue par leur qualité de porteurs de charge libres se déplaçant séparément, puis elles vont être utilisées dans les électrodes du système PV ou comme des sites photochimiques dans un dispositif photocatalytique. La mobilité des porteurs de charge et leurs masses effectives associées (m^*) sont des paramètres importants dans les applications de conversion d'énergie lumineuse, dans lesquelles une mobilité élevée signifie une masse effective faible. Généralement, les masses effectives les plus importantes trouvées dans les dispositifs photovoltaïques sont inférieures à $0,5 m_0$ ($m_0 =$ masse d'un électron libre) permettant une bonne mobilité [10–13].

Les matériaux ternaires à base d'alcalins, terres rares et de Soufre de formule chimique ALnS_2 ont attiré l'attention en raison de leur importance technologique considérable comme des dispositifs électroniques et optoélectroniques [14]. L'étude de **V. Jarý** et ces collaborateurs sur les composés ternaires ALnS_2 montre l'importance technologique de ces composés, par exemple dans le développement de luminophores à rayons X ou l'éclairage par les LED blanches [14–16]. La plupart de ces matériaux (ALnS_2) sont des semiconducteurs à large bande interdite (> 3 eV) [17]. Le coefficient d'absorption élevé dans le spectre UV de KLnS_2 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Ho}, \text{Er}$ et Lu) rend ces composés particulièrement utiles pour les systèmes

photovoltaïques destinés aux technologies spatiales [18]. Du point de vue chimique, l'électronégativité joue un rôle important dans la largeur de la bande interdite. L'électronégativité des atomes de chalcogène diminue de S à Te (S = 2,58, Te = 2,10 [19] avec une décroissance de largeur de bande interdite, c'est pour cela on a trouvé la valeur du gap dans les semiconducteurs ALnTe_2 (A = Li, Na, Rb et Cs; Ln = Sc, Y et La) est inférieur à 2 eV [20].

Dans ce chapitre, nous avons effectué une étude *Ab-initio* sur le composé NaYS_2 dopé par le Tellure (Te) avec différent pourcentage *c.à.d.* des alliages $\text{NaYS}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$ (où $x = 0, 0.33, 0.67$ et 1) et nous calculons leurs masses effectives m^* , leurs bandes interdites E_g , les constants diélectriques ϵ_r et leurs énergies de liaison de l'exciton E_b , en fonction de la concentration de dopant Te.

Les composés purs NaYS_2 et NaYTe_2 sont cristallisés avec la structure de type rhomboédrique de groupe d'espace 166 ($R\bar{3}m$). Le composé NaYS_2 a été synthétisé pour la première fois en 1964 par **R. Ballestracci** et *al.* [21]. Plusieurs études expérimentales [17,22–28] et théoriques [20] ont été faites. À notre connaissance, il n'existe pas ni études expérimentales ni théoriques sur le système NaYS_2 dopé par Te.

Dans la présente étude, les propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages $\text{NaYS}_{1.33}\text{Te}_{0.67}$ et $\text{NaYS}_{0.67}\text{Te}_{1.33}$ sont étudiées. A l'exception de la structure cristalline et de certaines propriétés électroniques, la plupart des propriétés physiques des alliages $\text{NaYS}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$ restent inconnus.

V. 2. Détail du calcul

Des calculs *Ab-initio* utilisant des fonctions de base gaussiennes avec la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [29,30], implémentées dans le code CRYSTAL17 [31], ont été réalisées. Le choix de la fonctionnelle d'échange et de corrélation est crucial. Donc, trois différentes approximations ont été utilisées : GGA-PBE [32], PBE0 [33] et HSE06 [34,35]. Les fonctions de base utilisées sont: HAYWSC-31 pour le Sodium (Na) [36], ECP HAYWSC pour l'yttrium (Y) [37]. Les électrons du cœur et de valence du Soufre (S) et du Tellure (Te) ont été décrits par les fonctions de base DURAND-31G* [38] et m-pVDZ-PP [39] respectivement.

La maille conventionnelle contient 12 atomes : trois atomes de Sodium, trois Yttrium et six chalcogénures (S et/ou Te). L'espace réciproque, échantillonné par la méthode de **Monkhorst-Pack** [40], correspond à 260 points- k dans la zone de **Brillouin** irréductible (IBZ).

Lors de l'optimisation géométrique et de calcul des constantes diélectriques, le critère de convergence, pour les cycles SCF, a été fixé à 10^{-8} *Hartree* par maille. Nous avons utilisé l'algorithme de *Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno* (BFGS) [41] qui permet de fournir un moyen rapide pour la relaxation des positions atomiques relaxées et le calcul de l'énergie minimale.

Les propriétés physiques qui nous intéressent dans cette étude, tel que la masse effective, la constante diélectrique (par la méthode de perturbation couplée de *Hartree-Fock/Kohn-Sham* (CPHF/KS) [42]) et l'énergie de l'exciton (en utilisant le modèle de *Wannier* [43]) ont été calculées.

V. 3. Les propriétés structurales

Les composés purs, NaYS_2 ou NaYTe_2 , cristallisent dans la structure trigonale de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ avec le groupe d'espace 166 ($R\bar{3}m$). Les alliages $\text{NaYS}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$ (avec $x = 0,33$ et $0,67$) ont la symétrie triclinique $P1$. La projection des structures $\text{NaYS}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$ est présentée dans la figure V.1. Ces cristaux peuvent être décrits comme une structure pseudo-cubique déformée suivant la direction $[111]$ remplie par des atomes de chalcogène, tandis que les cations (Na et Y) sont situés en couches alternées avec coordination octaédrique. De plus, chaque atome de Na ou de Y est entouré par six atomes de chalcogène, ce qui nous permet de voir cette structure comme un ensemble de feuilles $[\text{Y}^{+3}\text{-X}^{-2}]$ et $[\text{Na}^{+1}\text{-X}^{-2}]$ constituées d'octaèdres YX_6 et NaX_6 . La structure cristalline en fonction de la concentration de Te est présentée dans la figure V.1(b-e).

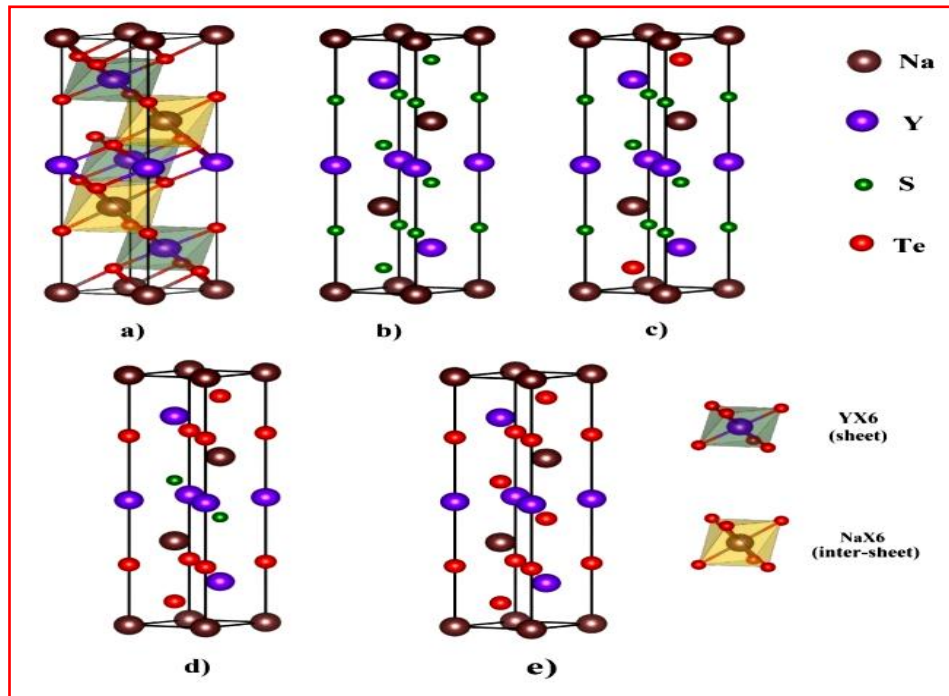


Figure V.1: Structure cristalline des alliages $\text{NaYS}_2(x-1)\text{Te}_{2x}$. (a) la structure cristalline avec les octaèdres NaX_6 et YX_6 . (b-e) la structure cristalline en fonction de la concentration de Te.

Les paramètres du réseau optimisés a , c , le volume de la maille V et le rapport c/a en fonction de la concentration Te, ainsi que les données expérimentales et théoriques disponibles sont collectées dans le Tableau V.3 pour la comparaison.

Tableau V.3 : Les paramètres structuraux optimisés de $\text{NaYS}_2(1-x)\text{Te}_{2x}$: paramètres de réseau a , c en Å, volume de la maille V en Å³.

$\text{NaYS}_2(1-x)\text{Te}_{2x}$	Parametres	GGA-PBE	PBE0	HSE06	Autres
$x=0$	A	3.980	3.967	3.969	3.98 ^a , 3.968 ^b , 3.936 ^c , 3.908 ^d , 3.9665 ^e , 3.9635 ^f ,
	c	20.00	19.886	19.904	19.90 ^a , 19.89 ^b , 19.832 ^c , 20.18 ^d , 19.932 ^e , 19.8932 ^f ,
	c/a	5.025	5.012	5.014	5.00 ^a , 5.012 ^b , 5.02 ^c , 5.16 ^d , 5.02 ^e , 5.01 ^f
	V	274.363	271.157	271.650	273.0 ^a , 271.21 ^b , 265.26 ^c , 266.9 ^d , 271.57 ^e , 270.64 ^f
$x=0.33$	A	4.103	4.092	4.094	
	c	21.038	20.912	20.934	
	c/a	5.340	5.110	5.113	
	V	306.717	303.310	303.988	
$x=0.67$	A	4.246	4.234	4.237	
	c	21.912	21.780	21.813	
	c/a	5.160	5.144	5.148	
	V	342.115	338.216	339.126	
$x=1$	A	4.403	4.391	4.394	4.430 ^g
	c	22.637	22.507	22.550	22.705 ^g
	c/a	5.141	5.125	5.131	5.633 ^g
	V	380.055	375.931	377.110	385.886 ^g

^aRef [22] ; ^bRef [21] ; ^cRef [27] ; ^dRef [44] ; ^eRef [45] ; ^fRef [23] ; ^gRef [20].

Les paramètres structuraux obtenus par les différentes approches, PBE-GGA, PBE0 et HSE06 sont plus proches. Il existe un excellent accord avec l'expérience et avec d'autres résultats théoriques. Le meilleur accord avec les résultats expérimentaux sont obtenus par la fonctionnelle GGA-PBE. L'erreur relative maximale sur les paramètres a et c est inférieur à 1% par rapport à l'expérience et les valeurs théoriques disponibles. La fonctionnelle PBE0 conduit aux valeurs plus basses, tandis que HSE06 fournit des valeurs intermédiaires entre celles de PBE0 et GGA-PBE.

La figure V.2 montre l'évolution des paramètres de maille des alliages $\text{NaYS}_2(1-x)\text{Te}_{2x}$ en fonction de la concentration x . On peut remarquer que le paramètre a est presque constante alors le paramètre c montre une augmentation remarquable avec la concentration x .

Pour confirmer nos résultats obtenus par les fonctionnelles PBE-GGA, PBE0 et HSE06, nous avons recalculé les paramètres du réseau en fonction $a(x)$ et $c(x)$ en utilisant la loi **Vegard** [46] :

$$a_{\text{NaYS}_2(1-x)\text{Te}_{2x}}(x) = (1-x)a_{\text{NaYS}_2} + xa_{\text{NaYTe}_2} \quad (1)$$

$$c_{\text{NaYS}_2(1-x)\text{Te}_{2x}}(x) = (1-x)c_{\text{NaYS}_2} + xc_{\text{NaYTe}_2} \quad (2)$$

Où a_{NaYS_2} , c_{NaYS_2} , a_{NaYTe_2} et c_{NaYTe_2} sont les constantes du réseau à l'équilibre pour les composés ternaires NaYS_2 et NaYTe_2 , respectivement.

Les résultats obtenus par la relation de **Vegard** sont en bon accord avec les fonctionnelles PBE-GGA, PBE0 et HSE06.

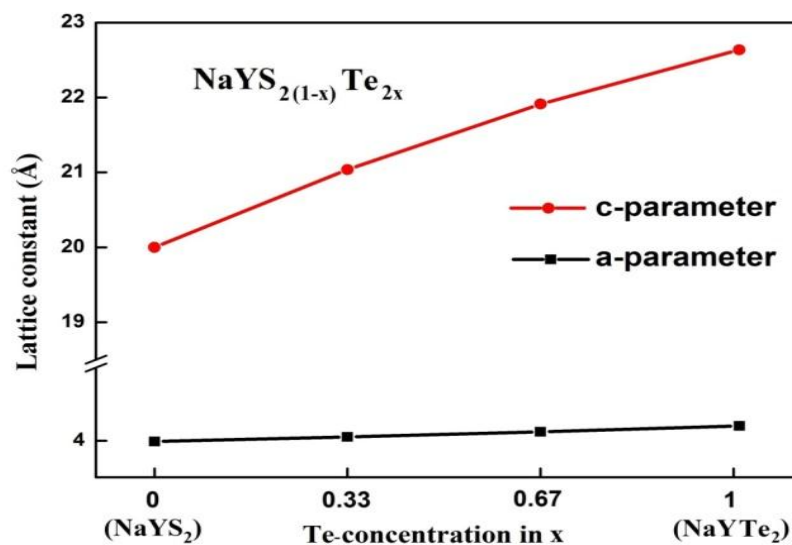


Figure V.2 : Paramètres de réseau des alliages $\text{NaYS}_2(1-x)\text{Te}_{2x}$ en fonction de la concentration de Te (résultats des calculs par GGA-PBE).

V. 4. Les propriétés électroniques

V. 4.1. La structure de bande électronique

La plupart des propriétés physiques du solide sont directement ou indirectement liées à la structure de bande électronique. Donc, la détermination des valeurs de bande interdite est importante pour les applications optoélectroniques et photochimiques. Les matériaux avec une bande interdite entre 1,4 et 3 eV (c'est à dire dans le spectre visible) sont des matériaux intéressants pour les applications photovoltaïques ou photochimiques [5,47–49]. La valeur optimale du gap pour les applications photovoltaïques n'est pas la même que celle pour les applications photochimiques.

Afin d'éviter les effets photocourants et phototensions élevés dans la cellule, il est recommandé que le gap soit entre 1,3 et 1,4 eV [4,50], pour les dispositifs photovoltaïques. Mais cela n'empêche pas de produire des cellules solaires à base des matériaux avec $E_g > 1,4$ eV. C'est le cas des composés GaAs (1,52 eV) [12], CdSe₂ (1.73 eV) [10] et SrSnS₃ (1.6 eV) [48]).

Les dispositifs photochimiques sont basés sur des matériaux ayant des bandes interdites légèrement supérieures à celles des matériaux photovoltaïques (entre 1,8 et 2,2 eV), de sorte que l'énergie des photons est suffisante pour réaliser une réaction donnée. Par exemple, pour la dissociation (*splitting*) de l'eau, un gap est égal à 2 eV est requis. Il existe d'autres matériaux dont la valeur est supérieure à 2 eV et sont couramment utilisés pour les dispositifs photochimiques tels que TiO₂ (3,2 eV) [51] et BiVO₄ (2,4 eV) [52].

De plus, les transitions électroniques $i(\mathbf{k}) \rightarrow j(\mathbf{k}')$ sont définies par la nature de la bande interdite. Pour l'absorption à travers la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$, seules les transitions électroniques directes $i(\mathbf{k}) \rightarrow i'(\mathbf{k})$ doivent être prises en compte. Par conséquent, la détermination de la transition directe interbandes est importante pour les processus de conversion de l'énergie lumineuse.

Nous avons effectué des calculs de la structure de la bande d'énergie électronique sur une grille discrète de points \mathbf{k} le long des points de haute symétrie dans la zone de **Brillouin** (BZ) avec les approches GGA-PBE, PBE0 et HSE06. Le meilleur accord avec l'expérience et les résultats théoriques est obtenu avec les fonctionnelles hybrides PBE0 et HSE06.

Les figures V.3 montrent la structure de bande électronique des alliages $\text{NaYS}_2(1-x)\text{Te}_{2x}$ ($x = 0, 0.33, 0.67$ et 1) calculée par la fonctionnel HSE06. Elles présentent la même topologie

malgré la variation du taux de concentration de Te. La valeur zéro énergie, c'est à dire l'énergie de **Fermi**, est située au maximum de bande valence. On peut également voir que le top de la bande de valence est situé au point Γ et le bas de la bande conduction est situé au point **F**, ce qui indique que ces matériaux sont caractérisés par une bande interdite indirecte.

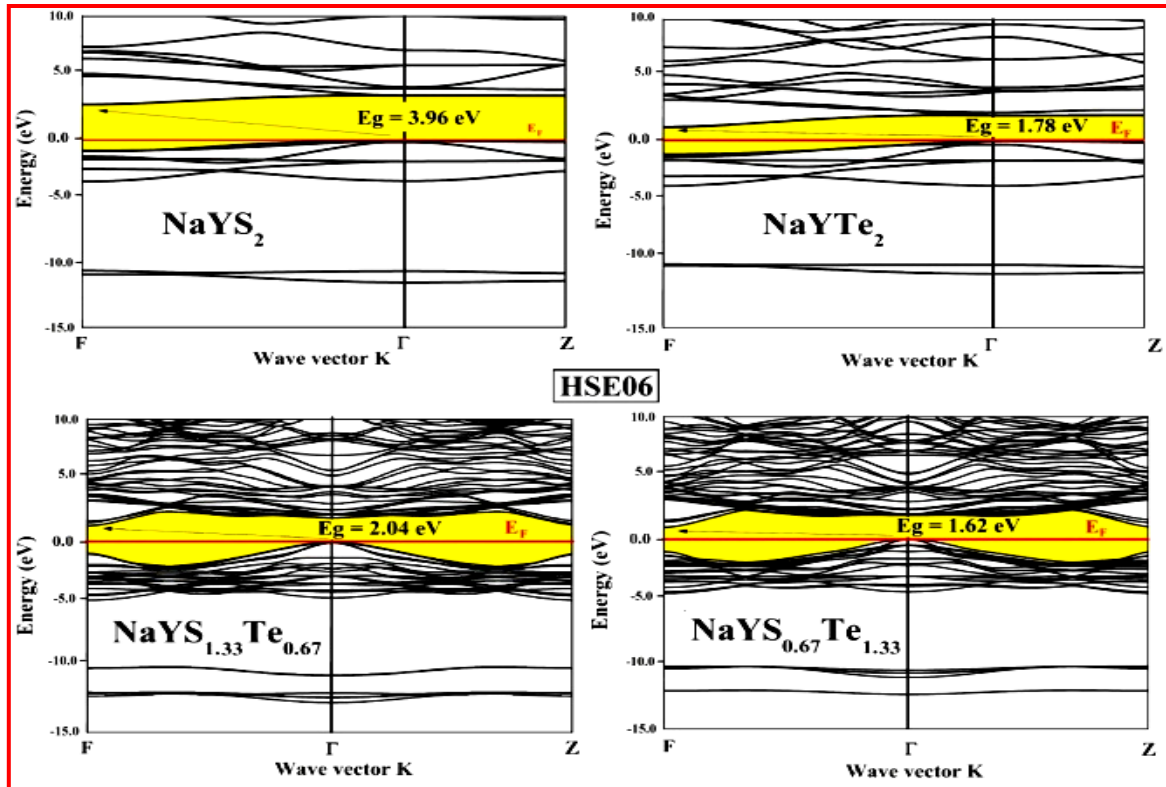


Figure V.3 : Diagramme de la structure de bande calculé le long des points de haute symétrie pour les alliages $\text{NaYS}_2(1-x)\text{Te}_{2x}$. Le niveau de Fermi est mis à zéro énergie. (Les résultats sont obtenus par la fonctionnelle HSE06).

On peut constater sur la figure V.3 que la structure de bande électronique présente une nouvelle caractéristique lorsque le composé NaYS_2 est dopé par Te. Une dispersion importante est observée suivant les directions Γ -F et Γ -Z proche le niveau **Fermi**, alors qu'il existe des bandes quasi-plates suivant la direction Γ - Γ pour les alliages quaternaires avec $x = 0,33$ et $0,67$. Pour une concentration maximale $x = 1$, la dispersion reste suivant la direction Γ -F, tandis qu'une planéité suivant la direction Γ -Z est observée. Donc, la dispersion suivant les points de haute symétrie dans la zone de **Brillouin** proche du niveau de **Fermi** est plus remarquée pour les alliages avec $x = 0,33$ et $0,67$. En conséquence, nous attendons des valeurs faibles de masses effectives et contrairement des valeurs élevées de mobilités des porteurs de charge pour ces deux solutions solides.

Les valeurs de bande interdite calculée sont présentées dans le Tableau V.4 comparant avec d'autres résultats (Ref.[17] et Ref.[20]). Les valeurs obtenues par les fonctionnels hybrides HSE06 et PBE0 sont nettement plus grandes que celles du GGA-PBE. Ces valeurs diminuent pour les concentrations intermédiaires où $x = 0,33$ et $0,67$, puis augmentent au-delà de x est égale ou supérieur à $0,67$. Ceci suggère que l'efficacité d'absorption de la lumière visible par ces solutions solides (où $0,33 < x \leq 0,67$) sera plus importante par rapport aux composés purs.

Tableau V.4: Les valeurs de la bande interdite des alliages $\text{NaYS}_2(1-x)\text{Te}_{2x}$ (E_g en eV).

$\text{NaYS}_2(1-x)\text{Te}_{2x}$	PBE	PBE0	HSE06	Autres
$x=0$	2.915	4.60	3.96	4.01 ^a
$x=0.33$	1.321	2.681	2.040	-
$x=0.67$	0.980	2.245	1.628	-
$x=1$	1.133	2.382	1.787	1.81 ^b

^aRef [17] ; ^bRef [20].

La dépendance de l'énergie de la bande interdite en fonction de la concentration x du dopant Te a été *fitted* par une fonction quadratique :

$$E_g(x) = 3.96 - 6.78x + 4.70x^2 \quad (3)$$

On peut observer sur la figure V.4 cette relation non-linéaire entre les valeurs de la bande interdite et la concentration x . Une décroissance rapide dans un premier temps a été remarquée et atteint un minimum en $x = 0,67$, puis une augmentation légère jusqu'à atteindre $x = 1$.

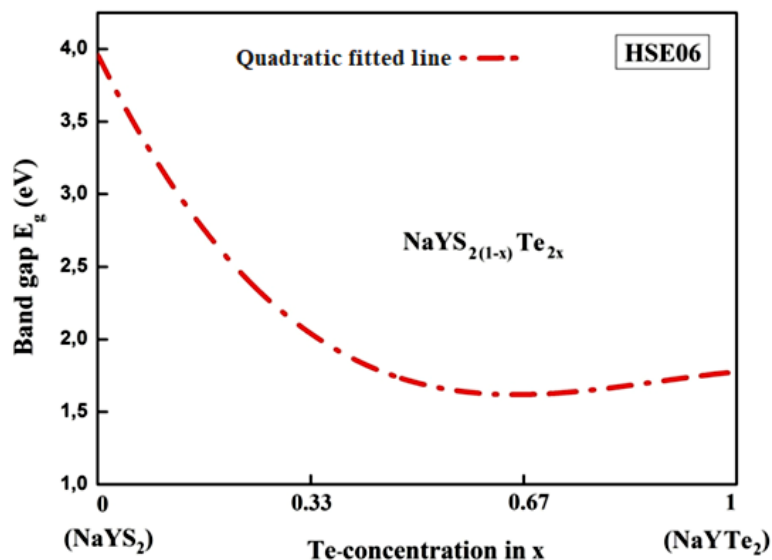


Figure V.4 : Les valeurs de l'énergie de bande interdite des alliages $\text{NaYS}_2(1-x)\text{Te}_{2x}$ en fonction de la concentration de dopant Te.

L'explication de cette décroissance de la bande interdite est comme suit : Les niveaux d'énergie d'orbitales de valence de Te ($6p\text{-Te}$) sont supérieurs aux ceux de S ($3p\text{-S}$), ce qui entraîne un décalage de la bande de valence vers la bande de conduction. D'autre part, la différence d'électronégativité entre les atomes de S et Te joue également un rôle évident dans la réduction de l'écart entre BV et BC.

Nous avons également calculé la densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour les matériaux $\text{NaYS}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$ ($x = 0, 0.33, 0.67$ et 1) afin d'analyser les états qui constituent les bandes de valence et de conduction. La figure V.5 montre les diagrammes TDOS et PDOS calculés en utilisant la fonctionnelle HSE06. Ces diagrammes présentent la même topologie. La figure montre que la bande de valence est formée par deux régions :

- La première région est située entre -14 et -11 eV et formé principalement par les états $s\text{-X}$ ($X = \text{S}, \text{Te}$) et un peu d'états $p\text{-Y}$. On remarque que les états $s\text{-X}$ décalaient vers les énergies inférieures (de -14 à -11 eV).
- La deuxième région, entre -5 eV et autour du niveau de **Fermi**, provient des orbitales $3p$ et $5p$ des atomes S ou Te, respectivement, hybridées avec une petite contribution d'états $d\text{-Y}$.

La bande de conduction (BC) est dominée par les états $d\text{-Y}$ avec une faible contribution des états $s\text{-Na}$ et $p\text{-X}$. On peut donc en conclure que le gap optique est principalement déterminé par la transition électronique entre les états de valence des atomes X (S, Te) et les états de conduction des atomes Y.

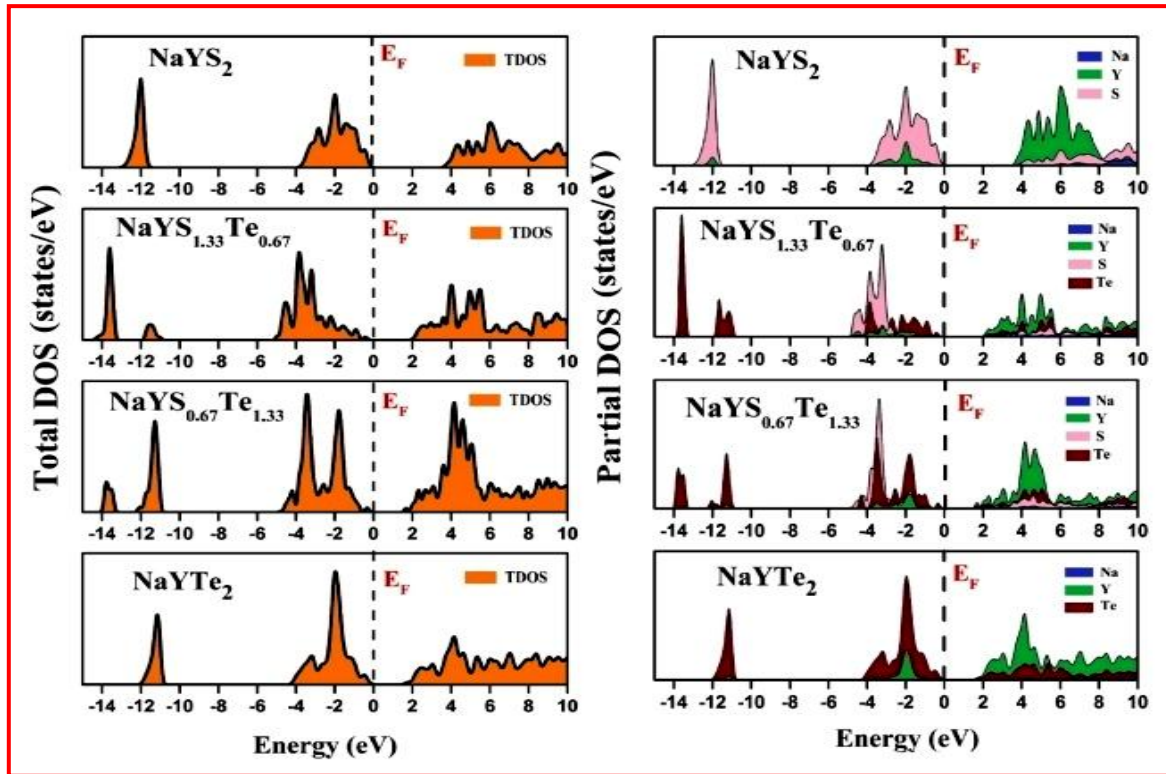


Figure V.5 : Diagrammes de densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS) pour les alliages $\text{NaYS}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$. Le niveau de Fermi est mis à zéro énergie. (Les résultats sont obtenus par la fonctionnelle HSE06).

Les états p -Te et p -S occupant la région juste au-dessous le niveau de **Fermi** sont régis par les interactions de répulsion entre eux. Par conséquent, la bande de valence se rapproche vers la bande de conduction. Ce décalage augmente avec la concentration de dopant Te jusqu'à une concentration de 67% et, par la suite, la bande de valence de $\text{NaYS}_{0.67}\text{Te}_{1.33}$ décalée plus que celui en $\text{NaYS}_{1.33}\text{Te}_{0.67}$. Lorsque la concentration de Te atteint 100% (c'est à dire NaYTe_2 pur), cette répulsion est disparu et par conséquent, une augmentation de la bande interdite est observée pour le composé NaYTe_2 .

Comme les matériaux ayant une bande interdite entre 1,1 et 3 eV peuvent être utilisés dans les applications de conversion de la lumière visible [49], les alliages étudiés $\text{NaYS}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$ ($x = 0,33, 0,67$ et 1) présentent un gap E_g inférieur à 3 eV. Ils sont bons candidats pour les applications indiqués.

Les propriétés cruciales qui déterminent la fonctionnalité d'un semiconducteur dans un dispositif photovoltaïque ou photochimique sont la masse effective (m^*), la constante diélectrique (ϵ_0) et l'énergie de liaison de l'exciton (E_b) qui vont être discutées dans les prochains paragraphes.

V. 4.2. La masse effective

La masse effective décrit les phénomènes de transport dans les matériaux. Les électrons ayant une énergie proche du maximum de la bande de valence se comportent presque comme des électrons libres. Ainsi, m^* affecte la mobilité des porteurs de charge et l'énergie de liaison de l'exciton.

Les masses effectives calculées pour les matériaux $\text{NaYS}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$ avec différentes concentrations du dopant Te sont rapportées dans le Tableau V.5. Une seule valeur similaire à la valeur de la masse effective de trou calculée du composé NaYTe_2 a été trouvée dans la littérature ($0.84 m_0, 0.76 m_0$) [20]. A partir des résultats obtenus, nous remarquons que les masses effectives des électrons sont plus petites que celles des trous pour tous les alliages étudiés, ce qui nous permet de classer ces semiconducteurs comme des matériaux de type n .

Tableau V.5 : Les valeurs de masses effectives m^* (en m_0) calculées par trois approches : GGA-PBE, PBE0 et HSE06.

$\text{NaYS}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$	Parametres	PBE	PBE0	HSE06	Autres
$x=0$	m_e^*	0.74	0.66	0.97	-
	m_h^*	1.03	1.30	1.47	-
$x=0.33$	m_e^*	0.21	0.19	0.20	-
	m_h^*	0.42	0.41	0.42	-
$x=0.67$	m_e^*	0.16	0.14	0.15	-
	m_h^*	0.29	0.28	0.29	-
$x=1$	m_e^*	0.31	0.27	0.29	-
	m_h^*	0.75	0.73	0.76	0.84 ^a

^aRef [20].

Généralement, la masse effective des matériaux utilisés pour les applications de conversion énergétique a une valeur inférieure à $0,5 m_0$ et par conséquent une mobilité élevée [4]. Les alliages $\text{NaYS}_{1.33}\text{Te}_{0.67}$ et $\text{NaYS}_{0.67}\text{Te}_{1.33}$ ont, respectivement, une masse effective des électrons m_e^* et des trous m_h^* inférieure à $0,5 m_0$ ($m_e^* = 0.20 m_0, m_h^* = 0.42 m_0, m_e^* = 0.15 m_0, m_h^* = 0.29 m_0$ pour $\text{NaYS}_{1.33}\text{Te}_{0.67}$ et $\text{NaYS}_{0.67}\text{Te}_{1.33}$, respectivement). Cela implique que ces deux solutions solides ont une mobilité très élevée. En revanche, les composés ternaires (parents) NaYS_2 et NaYTe_2 ont une masse effective d'électrons et de trous supérieure à $0,5 m_0$ ($m_e^* = 0.97 m_0, m_h^* = 1.47 m_0, m_e^* = 0.29 m_0, m_h^* = 0.76 m_0$ pour NaYS_2 et NaYTe_2 , respectivement), ce qui rend la mobilité de ces composés faible. Notez que la masse effective des électrons décroît de manière non linéaire de NaYS_2 ($x = 0$) à NaYTe_2 ($x = 1$). Ceci suggère que la mobilité des électrons augmente avec le dopage de Te jusqu'à $x = 0,67$. Comme il a été montré dans le paragraphe V.4.1 (figure V.4), l'écart diminue entre la bande de

conduction et de valence dans $\text{NaYS}_{1.33}\text{Te}_{0.67}$ et $\text{NaYS}_{0.67}\text{Te}_{1.33}$ qui conduit à une forte interaction entre les états p -S et p -Te. Cela rend les porteurs de charge plus délocalisés et ont une mobilité plus élevée par rapport aux composés ternaires NaYS_2 et NaYTe_2 .

V. 4.3. Constante diélectrique statique

La force électrostatique entre l'électron et le trou diminue avec l'accroissance de la constante diélectrique, ce qui entraîne une augmentation conséquente de la tendance de l'exciton à se dissocier. Nous rappelons que les charges constituant le matériau (densité électronique et ionique du réseau) sont polarisées lorsqu'un champ électromagnétique incident est appliqué. De plus, la partie diélectrique électronique notée ϵ_∞ qui reflète la polarisabilité de la densité électronique et la partie vibrationnelle ϵ_{vib} qui reflète le déplacement des ions dans le réseau cristallin sont ces deux contributions qui constituent la constante diélectrique totale ϵ_0 du matériau.

Le Tableau V.6 présente les constantes diélectriques obtenues par la méthode de perturbation couplé (CP) en utilisant les fonctionnelles PBE et PBE0. Les résultats obtenus montrent une augmentation des valeurs ϵ_∞ et ϵ_{vib} dans les alliages $\text{NaYS}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$ en fonction de la concentration de dopant Te. Cette augmentation s'explique par la polarisabilité électronique suit la tendance bien connue à mesure que l'on descend dans le tableau périodique (de S à Te, -dans notre cas-) : à mesure que l'on descend dans l'échelle du tableau périodique (de S à Te, -dans notre cas-) cette polarisabilité électronique augmente et également par les interactions entre les états p -S et p -Te. On note que la plupart des valeurs calculées par PBE0 sont entre 11 et 14. La valeur maximale de ϵ_0 est obtenue pour $\text{NaYS}_{0.67}\text{Te}_{1.33}$ ce qui suppose que cette solution solide a une faible force électrostatique F et, par conséquent, la plus petite énergie de liaison d'exciton. Par contre, le composé NaYS_2 a une constante diélectrique ϵ_0 relativement faible, ce qui suggère que ce composé possède la plus grande énergie de liaison de l'exciton.

Tableau V.6: Les valeurs de constantes diélectriques : électronique ϵ_∞ , vibrationnelle ϵ_{vib} et total ϵ_0 .

$\text{NaYS}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$	Parametres	PBE	PBE0
$x=0$	ϵ_{vib}	9.69	7.74
	ϵ_∞	4.82	4.24
	ϵ_0	14.51	11.98
$x=0.33$	ϵ_{vib}	10.19	8.59
	ϵ_∞	6.35	4.84
	ϵ_0	16.54	13.43
$x=0.67$	ϵ_{vib}	10.55	8.51
	ϵ_∞	7.31	5.96
	ϵ_0	17.86	14.47
$x=1$	ϵ_{vib}	9.89	7.07
	ϵ_∞	7.85	6.47
	ϵ_0	17.47	13.53

^aRef [20].

Les valeurs obtenues de la constante diélectrique sont plus grandes avec le PBE qu'avec la PBE0, probablement en raison de la surestimation des modes de vibrations (phonons) pour les approches pures de la DFT. À notre connaissance, il n'existe ni étude expérimentale ni théorique sur cette propriété dans la littérature pour la comparaison.

V. 4.4. Energie de la liaison d'exciton

Selon le modèle de *Wannier* [43], l'énergie de la liaison de l'exciton (E_b) est évaluée avec un modèle hydrogéoïde qui implique uniquement la connaissance de la constante diélectrique du semiconducteur et les masses effectives des porteurs de charge. Afin de réaliser une dissociation de l'exciton à la température ambiante, l'énergie E_b doit être inférieure à l'énergie thermique (25 meV). En effet, la création d'excitons est plus rapide que les mouvements atomiques dans le cristal, donc seule la densité électronique peut réorganiser à cette échelle de temps donnant un exciton non relaxé [53]. L'énergie de liaison de l'exciton non relaxée ne peut être évaluée qu'à partir de ϵ_∞ . Après un retard de temps dû à la différence entre les échelles de temps qui caractérise les mouvements ioniques et électroniques, les noyaux/ions se relaxent pour adapter la densité électronique, résultant un exciton relaxé. À cette échelle de temps, les charges écrantés seront gouvernées par ϵ_r (c.à.d. par les deux parties de la constante diélectrique ϵ_∞ et ϵ_{vib}).

Pour les applications optoélectroniques telles que les dispositifs photovoltaïques et photochimiques, le temps de la dissociation des excitons est plus lent que le temps du mouvement ioniques (qui vont adapter le champ électromagnétique appliqué). On suppose que l'écrantage des charges est gouverné par l'exciton relaxé et, par conséquent, E_b correspond à l'énergie de la liaison d'exciton relaxé [4].

Tableau V.7 : Les valeurs calculées de l'énergie d'exciton E_b (valeur absolue en meV).

$\text{NaYS}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$	PBE	PBE0
$x=0$	27.77	40.41
$x=0.33$	6.96	9.78
$x=0.67$	4.40	6.06
$x=1$	9.77	14.64

Les valeurs de l'énergie d'exciton calculées par PBE sont plus petites que celles obtenues par PBE0 (environ 30%) en raison de la surestimation de ϵ_r comme indiqué précédemment. On peut voir dans la littérature qu'il existe une relation directe entre l'énergie d'échange de H-F et l'inverse de la constante diélectrique électronique ($\frac{1}{\epsilon_\infty}$), dans laquelle la bande interdite est bien reproduite. Pour cela, nous observons que l'approche PBE0 (avec 25% d'échange H-F) est une approximation plus fiable pour les composés ayant ϵ_∞ autour de 4 [54,55].

L'énergie de la liaison de l'exciton est supérieure à 25 meV pour le composé NaYS_2 (40,41 meV), tandis que sa valeur diminue inférieure à 25 meV avec l'augmentation de la concentration de dopant Te. Les valeurs les plus petites sont celles calculées pour les solutions solides $\text{NaYS}_{1.33}\text{Te}_{0.67}$ et $\text{NaYS}_{0.67}\text{Te}_{1.33}$ (9,78 meV et 6,06 meV, respectivement). Puisque ces valeurs sont inférieures à l'énergie thermique, cela signifie que ces excitons sont faiblement liés et peuvent être dissociés à la température ambiante.

V. 5. Les propriétés optiques

La connaissance de la relation entre les propriétés optiques et les propriétés électroniques des matériaux est essentielle pour leurs applications dans le domaine industriel. Dans cette partie, les propriétés optiques dynamiques telles que la fonction diélectrique dépendante de la fréquence $\epsilon(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ sont calculées dans une gamme d'énergie de 0 à 20 eV par la fonctionnelle PBE0 avec la méthode de perturbation couplée (CP) pour savoir si ces matériaux présentent l'habileté aux applications de photoconversion.

Comme nous savons, la connaissance des deux parties imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ et réelle $\epsilon_1(\omega)$ en fonction de la fréquence de l'onde électromagnétique permet de calculer tous les autres paramètres optiques linéaires.

La partie réelle de la fonction diélectrique décrit la polarisation et la partie imaginaire décrit l'absorption. Cette dernière est dérivée à partir des transitions optiques interbandes occupées et non occupées [56].

Pour décrire l'anisotropie optique des alliages $\text{NaYS}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$, les fonctions diélectriques $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont calculés pour trois polarisations différentes de la lumière incidente le long les trois directions cristallographiques principales (c.à.d. $\vec{E} \parallel [100]$, $\vec{E} \parallel [010]$, $\vec{E} \parallel [001]$ où \vec{E} est le vecteur de champ électromagnétique incident). A partir les figures V.6 et V.7, on peut observer une différence d'intensité et de position de l'énergie pour les pics de spectres $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ pour la polarisation suivant les directions [100] et [001], ce qui indique une caractéristique anisotropie pour les propriétés optiques des systèmes considérés.

La Figure V.6 montre le spectre de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ calculé par la méthode CP-PBE0, pour les alliages $\text{NaYS}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$ ($x = 0, 0.33, 0.67$ et 1). Les courbes montrent que la constante diélectrique statique $\varepsilon_1(\omega = 0)$ augmente avec l'augmentation de la concentration du dopant Te pour les polarisations $\vec{E} \parallel [100]$ ($\vec{E} \parallel [001]$). Elle varie de 4,2 (3,3) à 6,4 (4,9). En effet, il est bien connu que la polarisabilité des éléments augmente lorsque le numéro atomique Z de ces éléments augmente, c'est pour cela le constante diélectrique optique pour NaYTe_2 est le plus élevé. Les courbes montrent que la variation de la constante diélectrique statique dans la direction [001] est moins petite que la composante de celle dans la direction [100] du cristal.

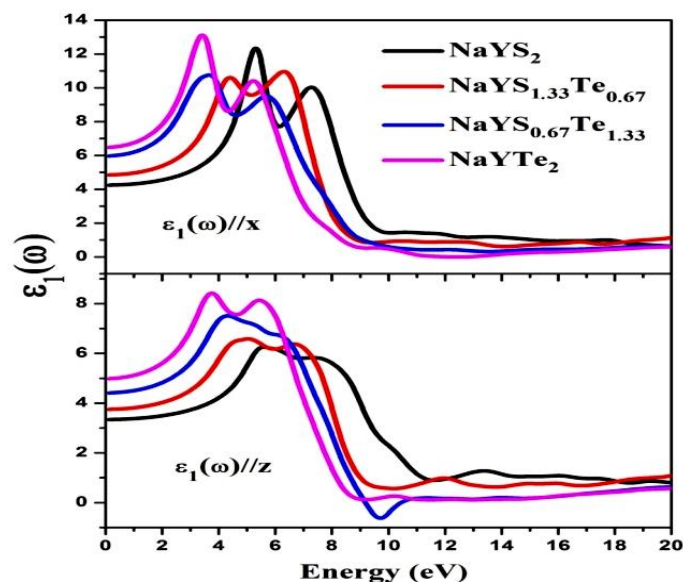


Figure V.6 : La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique des alliages $\text{NaYS}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$ en fonction de l'énergie de photon pour différente polarisation de rayonnement incident.

La figure V.7 montre les positions et les amplitudes relatives aux pics correspondant à l'absorption via la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique des alliages $\text{NaYS}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$ calculé par la méthode CP-PBE0. Les pics apparaissent dans l'intervalle d'énergie entre 3 et 10 eV provenant des transitions électroniques interbandes directes $i(k) \rightarrow j(k)$ entre les états occupés de la bande de valence et ceux inoccupés de la bande de conduction. L'analyse DOS montre que ces transitions proviennent des orbitales p -S et/ou p -Te dans la bande de valence et d -Y dans la bande de conduction.

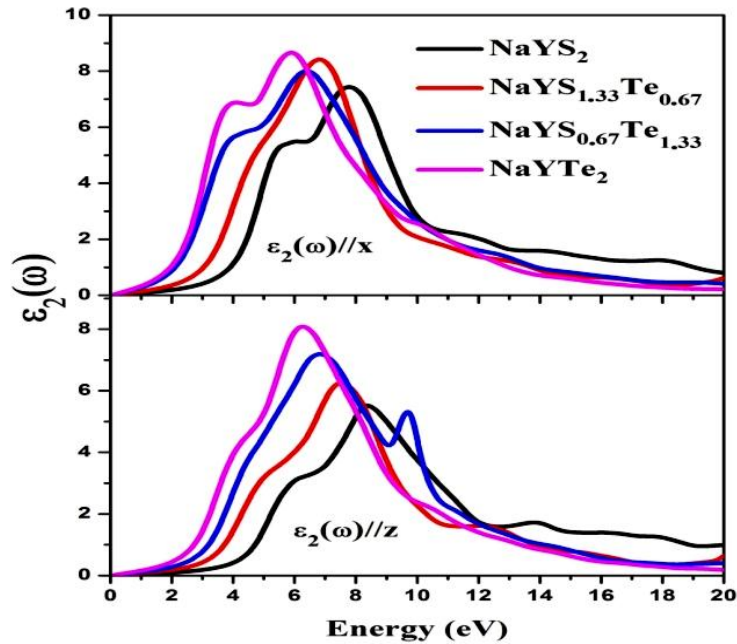


Figure V.7 : La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique de $\text{NaYS}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$ en fonction de l'énergie de photon pour différente polarisation des rayonnement incident.

On constate que les amplitudes relatives aux pics de $\varepsilon_2(\omega)$, suivant la composante de la direction [001] est moins petite que celles de la composante suivant la direction [100], indiquant encore l'anisotropie des propriétés optiques dans ces matériaux. On constate, aussi, que plus la concentration augmente, plus l'amplitude de pic augmente suivi d'une diminution de l'énergie.

Dans la figure V.8, on présente le spectre de la réflectivité $R(\omega)$ des alliages $\text{NaYS}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$ avec les deux différentes polarisations. La valeur de la réflectivité est loin de l'unité lorsque l'énergie des photons tend vers zéro, ce qui signifie que ces matériaux se comportent comme des semiconducteurs et qu'ils sont transparents pour les fréquences inférieures à la valeur de la bande interdite. La réflectivité augmente avec l'augmentation du dopant Te. La figure montre également que la réflectivité $R(\omega)$ augmente d'environ 35% par rapport à sa valeur statique $R(0)$ (3eV [100] et 6 eV [001]) puis diminue jusqu'à 5% à partir de l'énergie

supérieure à 17 eV, pour les matériaux étudiés. Nous pouvons trouver dans la littérature que les valeurs de R pour des matériaux couramment utilisés dans le processus de conversion de la lumière sont environ de 40% dans la gamme d'énergie visible [57,58]. Par exemple la réflectivité pour les matériaux Si, InP et GaP utilisés dans les applications photovoltaïques varie entre 30% et 40% [59]. De plus, afin de garantir une faible réflectance dans les matériaux et, par conséquent, un rendement élevé de conversion énergétique, on peut maitre des films antireflet pour augmenter le rapport d'absorption [60–62].

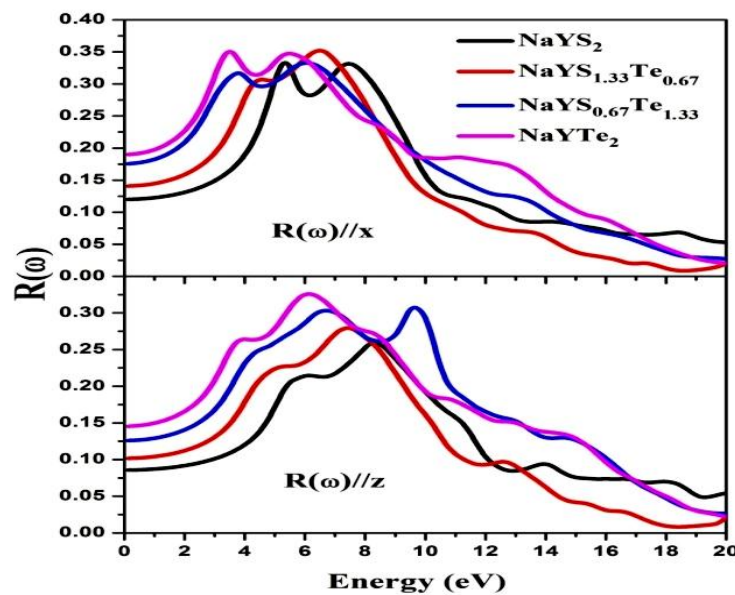


Figure V.8 : Le spectre de réflectivité $R(\omega)$ de $\text{NaYS}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$ en fonction de l'énergie des photons.

La fonction de perte d'énergie électronique $L(\omega)$ est un autre facteur important qui décrit la perte d'énergie d'un électron traversant un matériau [63]. Les spectres $L(\omega)$, calculés dans une gamme d'énergie de 0-30 eV avec la méthode CP-PBE0, sont reportés dans la figure V.9. Il est bien évident que pour une énergie de photon inférieure à la bande interdite du matériau, aucune perte d'énergie ne se produit. Au-dessus de la bande interdite, une perte d'énergie est observée et augmente avec l'énergie des photons. La caractéristique la plus intéressante dans les spectres $L(\omega)$ est le pic principal observé pour les deux différentes polarisations [100] et [001]. Ce pic, attribué au composé NaYTe_2 , est environ à 16 eV et il se déplace jusqu'à atteindre l'énergie supérieure de 22 eV, pour le composé NaYS_2 . Les propriétés optiques pour les alliages $\text{NaYS}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$ sont introuvables dans la littérature et nous espérons que nos résultats donneront une idée pour les expérimentateurs sur ce genre de matériaux.

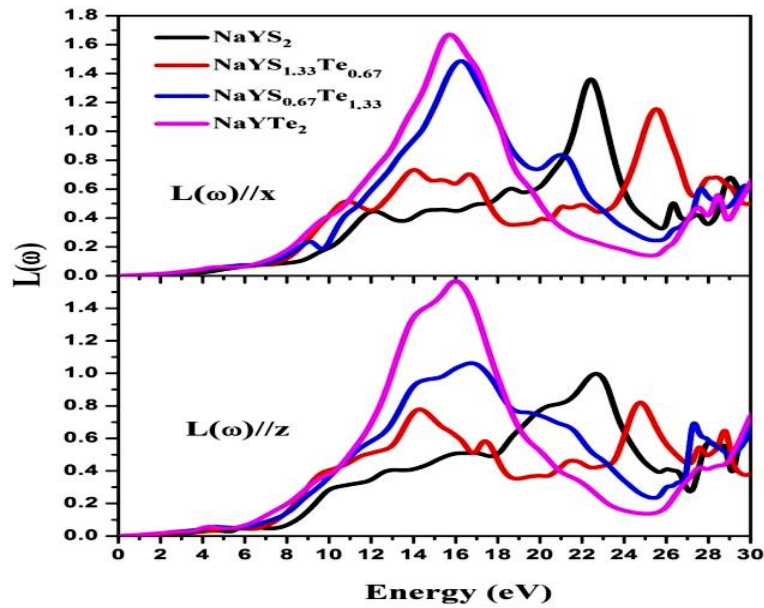


Figure V.9 : Les courbes de la fonction de perte d'énergie électronique $L(\omega)$ pour $\text{NaYS}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$ en fonction de l'énergie des photons.

V. 6. Conclusion

Les calculs *Ab-initio* ont montré que les alliages $\text{NaYS}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$ ($x = 0, 0.33, 0.67$ et 1) sont des matériaux prometteurs pour la conversion de l'énergie lumineuse. Les paramètres de la maille optimisés par l'utilisation des fonctionnelles GGA-PBE, PBE0 et HSE06 sont en excellent accord avec l'expérience et les résultats théoriques disponibles. Le paramètre de réseau c présente une variation non linéaire en fonction de la concentration de dopant Te, tandis que le paramètre a (b) n'a pas affecté.

Les composés étudiés sont caractérisés par une bande interdite indirecte et l'analyse de la densité d'état montre que la bande interdite est décrite par les transitions électroniques $[\text{Y}^{+3}-\text{X}^{-2}]$ (où X est S et/ou Te). Les valeurs de l'énergie du gap calculées par l'approche HSE06 sont plus proches que celles calculées par GGA-PBE et par PBE0 comparant par les valeurs de littérateurs disponibles pour le composé NaYS_2 . L'augmentation de la concentration de dopant Te entraîne une diminution significative de la bande interdite de 3,96 (NaYS_2) à 2,0 eV ($\text{NaYS}_{1.33}\text{Te}_{0.67}$) à 1,67 eV ($\text{NaYS}_{0.67}\text{Te}_{1.33}$) et à 1,78 eV (NaYTe_2).

Des propriétés fondamentales importantes telles que la bande interdite E_g , la masse effective m^* , la constante diélectrique ϵ_0 et l'énergie de la liaison d'exciton E_b ont été calculées et suggèrent l'efficacité de ces composés dans les applications de la conversion de l'énergie lumineuse visible. A notre connaissance, la constante diélectrique et la liaison de l'énergie de

l'exciton de ces alliages n'ont pas encore été mesurées. Par rapport aux semiconducteurs couramment utilisés dans les applications photovoltaïques, nous pouvons conclure que parmi les composés considérés, les solutions solides $\text{NaYS}_{1.33}\text{Te}_{0.67}$ et $\text{NaYS}_{0.67}\text{Te}_{1.33}$ sont plus attractives.

Les propriétés optiques des alliages $\text{NaYS}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$ telles que la fonction diélectrique, la réflectivité et la fonction de perte d'énergie électronique ont été discutées dans une gamme d'énergie de 0 à 20 eV avec la méthode de perturbation couplée (CP). Les spectres optiques sont décalés vers les faibles énergies avec l'augmentation de la concentration du dopant (Te). Ces spectres présentent également un caractère anisotrope. A part les paramètres structuraux et certaines propriétés électroniques de ces matériaux, aucune donnée ont été trouvée dans la littérature pour la comparaison. Des études expérimentales et théoriques donc proposer pour exploiter le potentiel réel de ces matériaux dans les applications industriels.

Références

- [1] Q. Xu, D. Yang, J. Lv, Y.-Y. Sun, L. Zhang, Perovskite Solar Absorbers: Materials by Design, *Small Methods*. 1700316 (2018) 1700316. <https://doi.org/10.1002/smtd.201700316>.
- [2] K. Galkowski, A. Mitioglu, A. Miyata, P. Plochocka, O. Portugall, G.E. Eperon, J.T.W. Wang, T. Stergiopoulos, S.D. Stranks, H.J. Snaith, R.J. Nicholas, Determination of the exciton binding energy and effective masses for methylammonium and formamidinium lead tri-halide perovskite semiconductors, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 962–970. <https://doi.org/10.1039/c5ee03435c>.
- [3] A. Miyata, A. Mitioglu, P. Plochocka, O. Portugall, J.T.W. Wang, S.D. Stranks, H.J. Snaith, R.J. Nicholas, Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic-inorganic tri-halide perovskites, *Nat. Phys.* 11 (2015) 582–587. <https://doi.org/10.1038/nphys3357>.
- [4] T. Le Bahers, M. Rérat, P. Sautet, Semiconductors used in photovoltaic and photocatalytic devices: Assessing fundamental properties from DFT, *J. Phys. Chem. C*. 118 (2014) 5997–6008. <https://doi.org/10.1021/jp409724c>.
- [5] A. Jodlowski, D. Rodríguez-Padrón, R. Luque, G. de Miguel, Alternative Perovskites for Photovoltaics, *Adv. Energy Mater.* 21 (2018) 1703120–1703144. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703120>.
- [6] J. Zhang, T. Ruf, R. Lauck, M. Cardona, Isotope effects on exciton energies in CdS, *Phys. Rev. B*. 57 (1998) 9716–9722. <https://doi.org/10.1142/2508>.
- [7] T. Taguchi, J. Shirafuji, Y. Inuishi, Excitonic emission in cadmium telluride, *Phys. Status Solidi*. 68 (1975) 727–738. <https://doi.org/10.1002/pssb.2220680234>.
- [8] A. Teke, Ü. Özgür, S. Doğan, X. Gu, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, H.O. Everitt, Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO, *Phys. Rev. B*. 70 (2004) 1–10. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.195207>.
- [9] J. Pelant, Ivan and Valenta, *Luminescence spectroscopy of semiconductors*, Oxford University Press, 2012.
- [10] Madelung Otfried, *Semiconductors: data handbook*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [11] S. Adachi, *GaAs and Related Materials: Bulk Semiconducting and Superlattice Properties*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 1994. <https://doi.org/10.1142/2508>.
- [12] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, *Band parameters for III-V compound*

- semiconductors and their alloys, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 5815–5875.
<https://doi.org/10.1063/1.1368156>.
- [13] M. Henini, *Semiconductors: Data Handbook, Microelectronics J.* 35 (2004) 685.
<https://doi.org/10.1016/j.mejo.2004.04.001>.
- [14] V. Jarý, L. Havlák, J. Bárta, E. Mihoková, M. Buryi, M. Nikl, *ALnS₂:RE* (A=K, Rb; Ln=La, Gd, Lu, Y): New optical materials family, *J. Lumin.* 170 (2016) 718–735.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.08.080>.
- [15] L. Havlák, V. Jarý, M. Nikl, P. Boháček, J. Bárta, Preparation, luminescence and structural properties of RE-doped RbLaS₂ compounds, *Acta Mater.* 59 (2011) 6219–6227.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.06.019>.
- [16] V. Jarý, L. Havlák, J. Bárta, E. Mihoková, P. Průša, M. Nikl, Optical properties of Ce³⁺-doped KLuS₂ phosphor, *J. Lumin.* 147 (2014) 196–201. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.11.013>.
- [17] V. Jarý, L. Havlák, J. Bárta, M. Buryi, E. Mihoková, M. Rejman, V. Laguta, M. Nikl, Optical, structural and paramagnetic properties of Eu-doped ternary sulfides ALnS₂ (A = Na, K, Rb; Ln = La, Gd, Lu, Y), *Materials (Basel)*. 8 (2015) 6978–6998. <https://doi.org/10.3390/ma8105348>.
- [18] Y.S. and M.H.N. Nisar Ahmed, Jawad Nisar, R Kouser, Azeem G Nabi, S Mukhtar, Study of electronic, magnetic and optical properties of KMS₂ (M=Nd, Ho, Er and Lu): first principle calculations, *IOP Sci.* (2017).
- [19] Pauling Linus, *The Nature of the Chemical Bond*, thaca, NY: Cornell university press, 1960.
- [20] J. Shi, T.F.T. Cerqueira, W. Cui, F. Nogueira, S. Botti, M.A.L. Marques, High-throughput search of ternary chalcogenides for p-type transparent electrodes, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–13.
<https://doi.org/10.1038/srep43179>.
- [21] R. Ballestracci, E.F. Bertaut, Étude cristallographique de sulfures de terres rares et de sodium, *Bull. LA Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* 87 (1964) 512–517.
- [22] O. Abou Ghaloun, P. Chevalier, L. Trichet, J. Rouxel, Les conducteurs ioniques Na_xY_xZr_{1-x}S₂, *J. Solid State Chem.* 32 (1980) 21–27. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(80\)90264-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(80)90264-9).
- [23] D.O. Kipp, T.A. Vanderah, Synthesis of ax-NaFeO₂-Type LiYS₂ by an Ion-Exchange Reaction, *Mater. Res. Bull.* (1990).
- [24] J. Fábry, L. Havlák, M. Kučeráková, M. Dušek, Redetermination of NaGdS₂, NaLuS₂ and NaYS₂, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* 70 (2014) 533–535.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614009607>.
- [25] Y. Ding, J. Gu, T. Zhang, A.X. Yin, L. Yang, Y.W. Zhang, C.H. Yan, Chemoaffinity-mediated synthesis of NaRES₂-based nanocrystals as versatile nano-building blocks and durable nano-pigments, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 3255–3264. <https://doi.org/10.1021/ja211103b>.
- [26] P. Gerner, H.U. Güdel, Absorption and upconversion light emission properties of Er³⁺ and Yb³⁺/Er³⁺-codoped NaYS₂, *Chem. Phys. Lett.* 413 (2005) 105–109.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.07.072>.
- [27] J.P. Cotter, J.C. Fitzmaurice, I.P. Parkin, New Routes to Alkali-metal-Rare-earth-metal Sulfides, *J. Mater. Chem.* 4 (1994) 1603–1609.
- [28] J. Zhang, L. Zhang, J. Ren, L. Zhang, Y. Luo, S. Lü, Near-infrared luminescence characteristics of Yb³⁺ and Er³⁺-codoped NaYS₂ powder material, *J. Lumin.* 152 (2014) 145–147.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.12.002>.
- [29] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) 1133–1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [30] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B.* 136 (1964) 864–871.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.7.1912>.
- [31] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman, Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 8 (2018) 1–36.
<https://doi.org/10.1002/wcms.1360>.
- [32] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [33] C. Adamo, V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6158–6170.
<https://doi.org/10.1063/1.478522>.

- [34] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, Erratum: Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential (Journal of Chemical Physics (2003) 118 (8207)), J. Chem. Phys. 124 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2204597>.
- [35] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential, J. Chem. Phys. 118 (2003) 8207–8215. <https://doi.org/10.1063/1.1564060>.
- [36] J.M. Ricart, R. Dovesi, C. Roetti, V.R. Saunders, Electronic and magnetic structure of KNiF_3 perovskite, Phys. Rev. B. 52 (1995) 2381.
- [37] S. Gennard, F. Corà, C.R.A. Catlow, Comparison of the Bulk and Surface Properties of Ceria and Zirconia by ab Initio Investigations, J. Phys. Chem. B. 103 (1999) 10158–10170. <https://doi.org/10.1021/jp9913923>.
- [38] T. Ouazzani, A. Lichanot, C. Plsani, C. Roetti, Relaxation and electronic structure of surfaces in lithium sulphide: A Hartree-Fock ab initio approach, J. Phys. Chem. Solids. 54 (1993) 1603–1611. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(93\)90356-V](https://doi.org/10.1016/0022-3697(93)90356-V).
- [39] J. Heyd, J.E. Peralta, G.E. Scuseria, R.L. Martin, Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional, J. Chem. Phys. 123 (2005). <https://doi.org/10.1063/1.2085170>.
- [40] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev. B. 13 (1976) 5188–5192. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [41] T.H. Fischer, J. Almlof, General methods for geometry and wave function optimization, J. Phys. Chem. 96 (1992) 9768–9774. <https://doi.org/10.1021/j100203a036>.
- [42] G.J.B. Hurst, M. Dupuis, E. Clementi, Ab initio analytic polarizability, first and second hyperpolarizabilities of large conjugated organic molecules: Applications to polyenes C_4H_6 to $\text{C}_{22}\text{H}_{24}$, J. Chem. Phys. 89 (1988) 385–395. <https://doi.org/10.1063/1.455480>.
- [43] A. V. Rodina, M. Dietrich, A. Göldner, L. Eckey, A. Hoffmann, A.L. Efros, M. Rosen, B.K. Meyer, Free excitons in wurtzite GaN, Phys. Rev. B. 64 (2001) 115204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.115204>.
- [44] J. Fábry, L. Havlák, M. Dušek, P. Vaněk, D. Jan, K. Jurek, Structure determination of KLaS_2 , KPrS_2 , KEuS_2 , KGdS_2 , KLuS_2 , KYS_2 , RbYS_2 , NaLaS_2 and crystal- chemical analysis of the group 1 and thallium(I) rare-earth sulfide series., Acta Crystallogr. Sect. B. 70 (2014) 10–12. <https://doi.org/10.1107/S2052519213034416>.
- [45] M. Tromme, Synthesis and crystallographic study on new ABS_2 compounds with alpha NaFeO_2 structure, Comptes Rendus Hebd. Des Seances l'academie Des Sci. Ser. C. 273 (1971) 849.
- [46] A.R. Denton, N.W. Ashcroft, Vegard's law, Phys. Rev. A. 43 (1991) 3161. <https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevA.43.3161>.
- [47] Q. Xu, D. Yang, J. Lv, Y.-Y. Sun, L. Zhang, Perovskite Solar Absorbers: Materials by Design, Small Methods. 2 (2018) 1700316–1700335. <https://doi.org/10.1002/smt.201700316>.
- [48] M.G. Ju, J. Dai, L. Ma, X.C. Zeng, Perovskite Chalcogenides with Optimal Bandgap and Desired Optical Absorption for Photovoltaic Devices, Adv. Energy Mater. 7 (2017) 1700216–1700223. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700216>.
- [49] Y. Moriya, T. Takata, K. Domen, Recent progress in the development of (oxy)nitride photocatalysts for water splitting under visible-light irradiation, Coord. Chem. Rev. 257 (2013) 1957–1969. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.01.021>.
- [50] L. Yu, A. Zunger, Identification of potential photovoltaic absorbers based on first-principles spectroscopic screening of materials, Phys. Rev. Lett. 108 (2012) 1–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.068701>.
- [51] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review, Appl. Catal. B Environ. 49 (2004) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.010>.
- [52] M. Shang, W. Wang, S. Sun, J. Ren, L. Zhou, L. Zhang, Efficient Visible Light-Induced Photocatalytic Degradation of Contaminant by Spindle-like $\text{PANI}/\text{BiVO}_4$, J. Phys. Chem. C. 113 (2009) 20228–20233. <https://doi.org/10.1021/jp9067729>.
- [53] C.S. Praveen, L. Maschio, M. Rérat, V. Timon, M. Valant, BiVO_3 : A Bi-based material with promising uv-visible light absorption properties, Phys. Rev. B. 96 (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.165152>.
- [54] S. Marques, Miguel AL and Vidal, Julien and Oliveira, Micael JT and Reining, Lucia and Botti,

- Density-based mixing parameter for hybrid functionals, *Phys. Rev. B.* 83 (2011) 035119.
- [55] J.C. Conesa, Band structures and nitrogen doping effects in zinc titanate photocatalysts, *Catal. Today.* 208 (2013) 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.08.039>.
- [56] H. Haiying, R. Orlando, M.A. Blanco, R. Pandey, E. Amzallag, I. Baraille, M. Rérat, First-principles study of the structural, electronic, and optical properties of Ga_2O_3 in its monoclinic and hexagonal phases, *Phys. Rev. B.* 74 (2006) 195123. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.195123>.
- [57] V.L. Shaposhnikov, A. V. Krivosheeva, V.E. Borisenko, Ab initio modeling of the structural, electronic, and optical properties of ABC2 semiconductors, *Phys. Rev. B.* 85 (2012) 205201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.205201>.
- [58] A.H. Reshak, K. Nouneh, I. V Kityk, J. Bila, S. Auluck, H. Kamarudin, Z. Sekkat, Structural, Electronic and Optical Properties in Earth- Abundant Photovoltaic Absorber of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ from DFT calculations, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 955–974.
- [59] O.L. Muskens, J.G. Rivas, R.E. Algra, E.P.A.M. Bakkers, A. Lagendijk, Design of light scattering in nanowire materials for photovoltaic applications, *Nano Lett.* 8 (2008) 2638–2642. <https://doi.org/10.1021/nl0808076>.
- [60] C. Martinet, V. Paillard, A. Gagnaire, J. Joseph, Deposition of SiO_2 and TiO_2 thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition for antireflection coating, *J. Non. Cryst. Solids.* 216 (1997) 77–82. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(97\)00175-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00175-0).
- [61] J. Aiken Daniel, Antireflection coating design for series interconnected multi-junction solar cells, *Prog. Photovoltaics.* 8 (2000) 563–570. [https://doi.org/doi:10.1002/1099-159X\(200011/12\)8:6<563::AID-PIP327>3.0.CO;2-8](https://doi.org/doi:10.1002/1099-159X(200011/12)8:6<563::AID-PIP327>3.0.CO;2-8).
- [62] J. Zhao, M.A. Green, Optimized Antireflection Coatings for High-Efficiency Silicon Solar Cells, *IEEE Trans. Electron Devices.* 38 (1991). <https://doi.org/10.1109/16.119035>.
- [63] A. Bouhemadou, O. Boudrifa, N. Guechi, R. Khenata, Y. Al-Douri, Ş. Uğur, B. Ghebouli, S. Bin-Omran, Structural, elastic, electronic, chemical bonding and optical properties of Cu-based oxides ACuO ($A = \text{Li, Na, K and Rb}$): An ab initio study, *Comput. Mater. Sci.* 81 (2014) 561–574. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.09.011>.

CHAPITRE VI

ÉTUDE DES SEMICONDUCTEURS MAGNÉTIQUES RbLnSe_2 (Ln = Ce, Pr, Nd, Gd)

-APPLICATIONS SPINTRONIQUES-

Dans ce chapitre, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la configuration ferromagnétique est prédite pour les composés RbLnSe_2 . Ces composés sont des semiconducteurs avec deux bandes interdites (nommés E_{g1} et E_{g2}) pour les deux directions de spin. Les valeurs de moment magnétique augmentent avec les valeurs de bande interdite si on remplace le Ce par un autre élément de terre rare. La stabilité mécanique et les propriétés élastiques de RbLnSe_2 ont été calculées. Ils peuvent être applicables dans la technologie spintronique.

VI. 1. Introduction

Après la découverte des alliages *Heusler*, un nombre d'entre eux ont été découverts dans ce système, tels que les semi-métaux ferromagnétiques (HMF) [1] et les semiconducteurs magnétiques (MS) [2].

Alors que les dispositifs électroniques traditionnels reposent sur le contrôle des porteurs de charge de type *n* ou *p*, les semiconducteurs magnétiques (MS), largement étudiés à la fin des années 1960 et au début des années 1970, fournissent un nouveau type de contrôle de la conduction [3]. Les semiconducteurs magnétiques permettraient de contrôler l'état quantique du spin (up ou down), ce qui pourrait nous permettre d'effectuer des opérations par *qubit* (bits quantiques) requises pour des calculs quantiques [4]. Ceci fournirait une polarisation à 100% de spin (n'a pas vu dans le fer et autres métaux), ce qui est une propriété importante pour les applications spintroniques, par exemple, les transistors de spin [5,6] et les dispositifs filtre à spin [7]. Les études dans le domaine des nouveaux matériaux prévoient que les semiconducteurs magnétiques trouveront une utilisation très vaste s'ils sont similaires à des matériaux semiconducteurs bien développés.

Les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) ont, récemment, fait l'objet d'une grande étude dans le domaine des semiconducteurs magnétiques [3,8-10]. Les dioxydes de zinc (ZnO) et de titane (TiO₂) dopés par d'autres atomes magnétiques sont parmi les meilleurs candidats pour les DMS industriels en raison de leurs multifonctionnalités dans les applications opto-électromagnétiques. En particulier, les DMS à base de ZnO dotés de propriétés, comme la piézoélectricité et la transparence dans le visible, ont suscité un vif intérêt auprès de la communauté scientifique en tant que candidat fort à la fabrication de diodes électroluminescentes à polarisation de spin et des transistors de spin [11]. Alors que le composé TiO₂ dans la phase Anatase dopé par le Cuivre devrait présenter un magnétisme dilué favorable [12].

Du fait de leurs applications aux nouveaux dispositifs reposant sur le transport à polarisation de spin ou à l'injection de spin dans des semiconducteurs, les semiconducteurs magnétiques à large bande interdite et à base des éléments de lanthanides sont des matériaux prometteurs pour les applications spintroniques et ont suscité un grand intérêt dans ce domaine [13,14]. Ces matériaux semiconducteurs à base des éléments de lanthanides ont de nombreuses applications, notamment la conduction ionique [15], le couplage magnétique [16] et le nano-pigment [17]. Certains de ces composés sont devenus un sujet très intéressant et

surtout leurs propriétés de scintillation et de luminescence qui trouvent leurs applications potentielles pour luminophore et pour les diodes électroluminescentes [18–20].

Les propriétés magnétiques des composés ternaires chalcogénures à base de terres rares et de formule chimique ABX₂ présentent depuis longtemps un intérêt théorique et expérimental [16,21–27]. En raison de leurs propriétés magnétiques non pas bien connues et leurs propriétés électroniques moins étudiées, la compréhension de l'origine des propriétés magnétiques de ces matériaux n'est pas tirée à la claire. Dans plusieurs cas, on ne sait pas si ces systèmes sont des semiconducteurs non magnétiques ou des semiconducteurs magnétiques.

B. Deng et al. [28] ont étudié la structure cristalline, la structure électronique (la bande interdite) et les propriétés magnétiques d'une série de matériaux à base du Rubidium et de Sélénium RbLnSe₂ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Lu). Ils ont conclu que ces composés sont isostructuraux à la structure de type α -NaFeO₂, et cristallisent sous la structure rhomboédrique avec le groupe d'espace $R\bar{3}m$. Parmi les composés étudiés, le comportement paramagnétique a été observé dans l'intervalle de température entre 5 et 300 K pour RbTbSe₂, RbErSe₂ et entre 100 et 300 K pour RbCeSe₂. Les propriétés optiques de certains de ces composés sont déterminées par les spectres de réflectivité et d'autre part par les calculs des premiers principes. La bande interdite trouvée pour ces composés est entre 2,0 et 2,2 eV. Puisque tous les électrons *4f* des atomes de Lanthanide ont été traités comme des électrons du cœur (ils n'ont pas été pris en compte) lors du calcul, la bande interdite provenait seulement des interactions entre Ln et Se (c'est à dire les états électroniques *4p*-Se dans la bande de valence et les états *6s* et *5p*-Ln dans la bande de conduction) [28].

Néanmoins, malgré l'étude sur les propriétés physiques des composés RbLnSe₂ et son importance, les informations concernant certaines propriétés physiques fondamentales restent plutôt rares comme l'étude des propriétés élastiques des composés RbLnSe₂ [28]. Pour combler ce manque d'informations, on a fait une étude sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques de ces composés RbLnSe₂ (Ln = Ce, Pr, Nd et Gd) en utilisant les calculs de premiers principes.

VI.2. Concept des semiconducteurs magnétiques

Les propriétés magnétiques des matériaux ont un rôle majeur dans le domaine industriel comme les machines électriques (moteurs électriques, génératrices, transformateurs) et le stockage de l'information (disques durs, bandes et pistes magnétiques).

a. Les différentes classes de matériaux magnétiques

Selon la valeur de susceptibilité magnétique et leur signe, on distingue plusieurs types de magnétisme :

- *Diamagnétique* : $\chi < 0$ et petite, indépendante du champ extérieur ; le matériau est expulsé du champ magnétique extérieur.
- *Paramagnétique* : $\chi > 0$ et petite (10^{-5} - 10^{-2}), indépendante du champ extérieur ; le matériau est légèrement attiré vers le champ magnétique extérieur.
- *Ferromagnétique* : $\chi > 0$ et grande (10^{-2} - 10^6), dépendante du champ extérieur ; le matériau est très fortement attiré vers le champ magnétique extérieur.

b. Le magnétisme dans les semiconducteurs

La famille des alliages **Heusler** est un immense trésor de recherches pour des nouveaux matériaux fonctionnels. Jusqu'à présent, de nombreuses nouvelles fonctionnalités des matériaux ont été trouvés dans ce système, tels que des ferromagnétiques semi-métalliques (**HMF**), des semiconducteurs magnétiques (**MS**), des semiconducteurs magnétiques bipolaires (**BMS**), semi-métaux (**SM**), des semi-métaux ferrimagnétiques entièrement compensés (**FCFSM**) et semiconducteurs ferrimagnétiques entièrement compensés (**FCFS**). Le schéma de la densité d'états pour ces matériaux est présenté sur la figure VI.1.

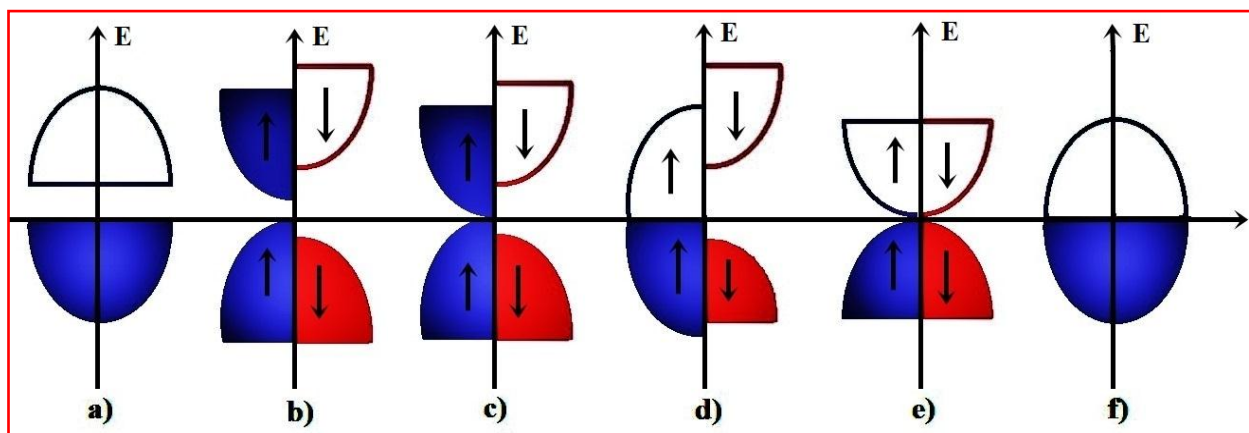


Figure VI.1 : Représentation schématique de la densité d'états pour différentes structures multiferroïques. Cas (a) pour un isolant ou semiconducteur, (b) semiconducteur magnétique (MS), (c) semiconducteur à zéro gap (SGS), (d) semi-métal ferromagnétique (HMF), (e) semi-métal ferrimagnétique entièrement compensé (FCFSM) et (f) pour un métal.

Les semiconducteurs magnétiques (**MS**), sont candidats importants pour les applications spintroniques [29]. Ces matériaux ont une bande interdite d'énergie dans les deux directions de spin, mais une division de spin dans les deux directions de spin entraîne les propriétés magnétiques. Un exemple d'un semiconducteur magnétique comme BiVO₃ [29]. Sa structure de bande électronique est présentée sur la figure suivante (figure VI.2).

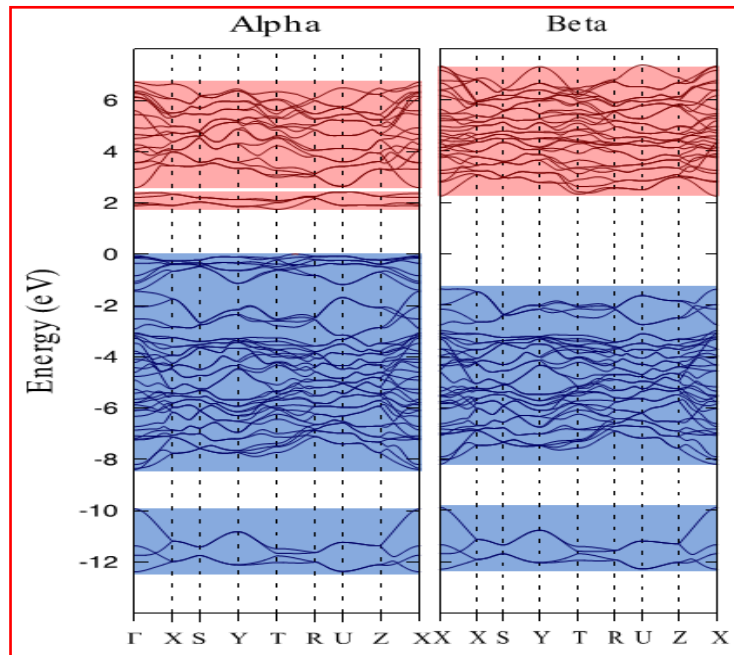


Figure VI.2 : Structure de la bande électronique (alpha et beta) de semiconducteur magnétique BiVO₃ tracée le long des points de haute symétries [29].

VI. 3. Détail du calcul

Dans ce chapitre les calculs que nous avons fait sur les propriétés physiques des composés RbLnSe₂ (Ln = Ce, Pr, Nd et Gd) ont été effectués en utilisant le code CRYSTAL 17 [30] dans le cadre de la théorie de DFT [31,32]. On a choisit l'approche du gradient généralisée GGA-PBE [33] pour traiter l'énergie d'échange et corrélation. Pour chaque atome, les fonctions de bases utilisées sont : HAYWSC-31 (utilisé par **M. Prencipe, 1990**) [34] pour l'atome de Rb, SMALL-CORE PP-4F (utilisé par **E. El-Kelany, 2018**) [35,36] pour les Lanthanides (Ce, Pr, Nd, Gd, Er et Ho), tandis que l'atome de Sélénium (Se) a été décrit par la fonction de base 976-311d51G (utilisé par **Towler, 1995**) [37].

L'échantillonnage de l'espace réciproque a été réalisé par le facteur de **SHRINK** égal à 8, correspondant à 65 points-**k** dans la zone de **Brillouin** irréductible, à l'aide de la méthode de **Monkhorst-Pack** [38]. Afin de réaliser la convergence de l'énergie, les critères d'optimisation sont vérifiés par la racine quadratique moyenne (*root-mean-square* RMS) et par la valeur

absolue de déplacements [30]. Les paramètres de réseau ont été entièrement optimisés dans lesquelles le seuil du gradient RMS et le déplacement ont été fixés à 10^{-4} a.u. Notons que les calculs à polarisation de spin (*spin polarized calculation*) ont été pris en compte dans cette étude.

Le critère de convergence pour les cycles SCF a été fixé à 10^{-8} *Hartree* par maille pendant l'optimisation. Pour déterminer les paramètres structuraux a et c et les distances interatomiques, nous avons utilisé l'algorithme de minimisation **Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)** [39].

Afin de confirmer la stabilité mécanique de ces composés, les constants C_{ij} et les modules élastiques polycristallins sont calculés et analysés à l'aide d'un schéma automatisé qui a été implémenté dans le code CRYSTAL, cette technique nous permet d'exploiter les gradients analytiques et calculer les dérivées secondaires de l'énergie [40,41].

Puisque nous allons calculer l'énergie du système dans l'état fondamental pour la configuration antiferromagnétiques (AFM), nous avons créé une supercellule de $2 \times 1 \times 1$ et cela après avoir cassé la symétrie comme indiqué sur la figure VI.3.

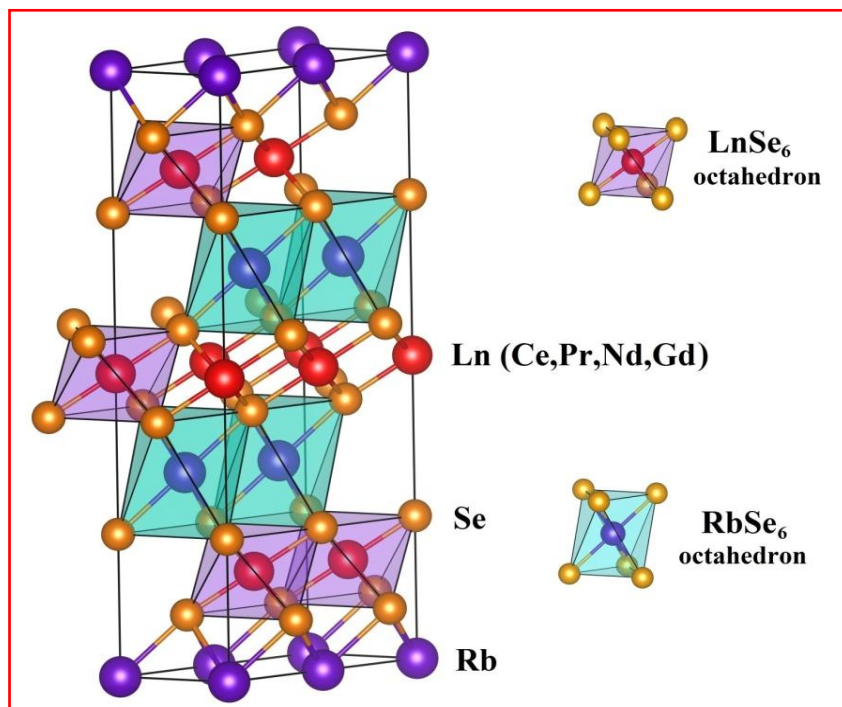


Figure VI.3 : Supercell de $2 \times 1 \times 1$ pour les composés $RbLnSe_2$. Les octaèdres $RbSe_6$ et $LnSe_6$ sont présentés dans la figure.

VI. 4. Energie totale de système et les propriétés structurales

VI. 4.1. L'énergie totale

L'énergie totale des matériaux RbLnSe₂ (Ln = Ce, Pr, Nd et Gd) pour la configuration non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) est déterminée par l'approximation GGA-PBE et les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau VI.1. Comme nous le savons, la stabilité magnétique peut évaluer en calculant la différence entre l'énergie totale de la configuration AFM (ou NM) et la configuration FM, c'est à dire $\Delta E = E_{AFM}$ (ou E_{NM}) $- E_{FM}$. Le système est ferromagnétique si cette différence est positive. La différence entre les énergies totales pour les configurations NM, FM et AFM est toujours positive. Ce qui montre que tous les composés RbLnSe₂ sont des matériaux ferromagnétiques à l'état fondamental.

Tableau VI.1: L'énergie totale des matériaux RbLnSe₂ (en Hartree) correspond aux différents configurations NM, AFM et FM. La différence d'énergie entre AFM (ou NM entre parenthèses) et FM est également représentée, $\Delta E = E_{AFM}$ (ou E_{NM}) $- E_{FM}$. Les résultats par GGA-PBE.

Configurations	RbCeSe ₂	RbPrSe ₂	RbNdSe ₂	RbGdSe ₂
NM	-5301.54418	-5343.32517	-5387.72509	-5591.71566
AFM	-5301.48411	-5343.36980	-5387.81517	-5591.97129
FM	-5301.80935	-5343.46768	-5387.88637	-5592.07949
ΔE	0.32524 (0.26517)	0.09788 (0.14251)	0.07120 (0.16128)	0.1082 (0.36383)

VI. 4.2. Les propriétés structurales

Les données expérimentaux pour les matériaux RbLnSe₂ (Ln = Ce, Pr, Nd et Gd) sont rapportées par **B. Deng** et *al.* [28]. Ces composés se cristallisent dans un réseau rhomboédrique qui peut être dérivé par une structure cubique de type NaCl, où les deux cations Rb⁺¹ et Ln⁺³ sont ordonnés par alternance régulière suivant la direction [111]. Dans cette structure, les cations Rb⁺¹ et Ln⁺³ sont entourés par six ions de Sélénium constitués des octaèdres LnSe₆ et RbSe₆. Ces octaèdres sont disposés en couches alternées parallèle à l'axe *c* du cristal. Généralement cette structure décrite par le groupe d'espace $R\bar{3}m$ avec un point de symétrie ($\bar{3}m$) pour les ions de Lanthanides utilisant une représentation hexagonale. La figure VI.3 représente la structure cristalline des composés RbLnSe₂.

Les résultats obtenus et les données expérimentales des paramètres du réseau sont résumés dans le Tableau VI.2. Les paramètres du réseau sont en bon accord avec les valeurs expérimentales indiquées dans la Réf. [28]. L'effet du rayon cristallin des cations trivalents Ln³⁺ sur les paramètres de la maille (a , c , c/a et les distances interatomiques) est très clair. Selon les valeurs expérimentales, Réf. [28], les paramètres c restent presque constants avec la variation des éléments lanthanides, tandis que les paramètres a diminuent linéairement (de 4,38 à 4,24 Å) avec la diminution de rayon ionique des cations trivalents Ln³⁺. Cette diminution est également constatée pour les longueurs de liaison d_{Ln-Se} (de 2,99 à 2,91 Å) pour tous les composés étudiés. De plus, le rapport c/a augmente avec la diminution de rayon ioniques des éléments de Lanthanid (de 5,39 à 5,58).

Tableau VI.2 : Les paramètres structuraux de RbLnSe₂ : paramètres de réseau (a , c , c/a and d en Å), le volume de la maille (V en Å³). Les résultats sont obtenus par l'approche GGA-PBE.

Paramètres		RbCeSe ₂	RbPrSe ₂	RbNdSe ₂	RbGdSe ₂
a	Cal	4.47	4.56	4.52	4.42
	Ext.[28]	4.38	4.35	4.32	4.24
c	Cal	23.81	23.72	23.95	24.13
	Ext.[28]	23.65	23.65	23.67	23.68
c/a	Cal	5.32	5.20	5.29	5.45
	Ext.[28]	5.39	5.43	5.47	5.58
V	Cal	412.95	428.57	425.33	408.40
	Ext.[28]	394.33	383.10	383.10	370.08
d_{Rb-Se}	Cal	3.532	3.611	3.599	3.540
	Ext.[28]	3.447	3.436	3.431	3.412
d_{Ln-Se}	Cal	3.017	3.026	3.023	2.995
	Ext.[28]	2.998	2.977	2.959	2.914

III. 5. Les propriétés électroniques

Dans la figure VI.4, nous présentons la structure de bandes électronique calculée selon les points de hautes symétries dans la première zone de **Brillouin** pour la phase ferromagnétique. Comme la structure de bande interdite présente la même topologie pour tous les composés RbLnSe₂, nous avons proposé une analyse détaillée sur les diagrammes de bande électroniques du composé RbNdSe₂.

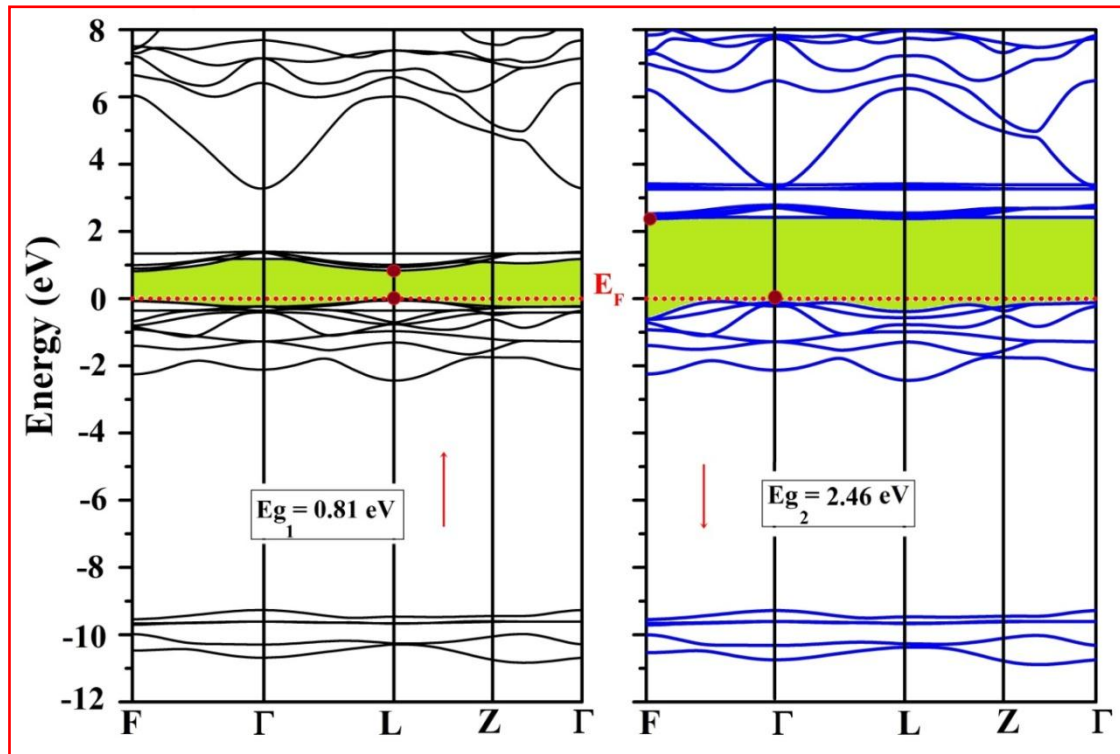


Figure VI.4: La structure de bandes électroniques calculée à spin polarisé pour $RbNdSe_2$: spin up \uparrow (Eg_1) et spin down \downarrow (Eg_2) sur les panneaux gauche et droit respectivement.

Le maximum de la bande de valence (MBV) et le minimum de la bande de conduction (MBC) situent au point L pour la direction de spin up, par contre le MBV situe au point Γ et le MBC situe au point F pour la direction de spin down. On peut conclure que tous les composés $RbLnSe_2$ présentent une bande interdite directe pour les directions de spin up (\uparrow , nommé Eg_1) et indirecte pour les directions de spin down (\downarrow , nommée Eg_2). Le niveau de Fermi se situe à l'énergie nulle pour les deux directions de spin. Parce que les électrons $4f$ ont été traités comme des électrons de cœurs pendant le calcul de la structure de bande électronique, c'est pour cela que la structure de bande n'est pas divisée en deux directions de spin, *up* et *down*, [28].

Les valeurs de la bande interdite obtenues pour les différents directions de spin up (Eg_1) et down (Eg_2) des composés $RbLnSe_2$ ainsi que les données disponibles dans la littérature [28] sont présentés dans le Tableau VI.3. La bande interdite dans la direction de spin up augmente lorsque le rayon ionique des lanthanides diminue ou leurs électronégativités augmentent ($Ce = 1,1$, $Gd = 1,2$). Il est intéressant de noter aussi que la valeur de cette bande interdite varie par la substitution des éléments de Ln et aussi corrélée avec les valeurs du moment magnétique (nous en discuterons cela dans la section des 'propriétés magnétiques'). Nos résultats de la bande interdite sont légèrement supérieurs à ceux trouvés dans la Réf.

[28] environ de 18%. Cette différence est due à l'utilisation de l'approche LDA (résultat de la Réf. [28]) qui sous-estime les valeurs de bande interdite des semiconducteurs comparant par rapport à l'approche GGA-PBE.

Tableau VI.3: Les valeurs de l'énergie de bande interdite de spin up (E_{g1}) et spin down (E_{g2}) des matériaux RbLnSe₂. Les résultats sont obtenus par l'approche GGA-PBE.

Composés	Bande interdite (eV)		
	Spin up (E_{g1})	Spin down (E_{g2})	Réf. [28]
RbCeSe ₂	0.46	2.68	2.0-2.2
RbPrSe ₂	0.67	2.44	
RbNdSe ₂	0.81	2.46	
RbGdSe ₂	1.08	2.77	

En outre, les valeurs de la bande interdite E_{g1} qui varient entre 0.46 et 1.08 eV permettent aux composés RbLnSe₂ de devenir de bons absorbeurs et la possibilité de les utiliser dans les applications de conversion de l'énergie solaire. C'est le cas des semiconducteurs couramment utilisés dans le domaine de l'énergie solaire où la bande interdite est entre 1 et 3 eV (cellules photovoltaïques et photo-catalyseurs) [42–45]. À ce jour, le rendement maximal est 33,16% pour les cellules solaires avec un gap énergétique de 1,34 eV [46]. Parmi les composés étudiés, RbNdSe₂ ($E_{g1} = 0,81$ eV) et RbGdSe₂ ($E_{g1} = 1,08$ eV) sont plus attractifs dans ces domaines d'applications.

Pour analyser la structure de bande électronique et pour déterminer l'origine des états électroniques qui composent les bandes de conduction et de valence, les diagrammes de la densité d'état totale et partielle (TDOS et PDOS) ont été déterminés. La figure VI.5 présente les TDOS et les PDOS projetés du semiconducteur magnétique (MS) du composé RbNdSe₂ pris comme prototype, en raison de la similitude de la densité d'état dans les composés RbLnSe₂. Les composantes de densités de spin up et down sont représentées dans les panneaux haut et bas respectivement. La ligne verticale pointillée représente le niveau de Fermi qui se situe à l'énergie nulle.

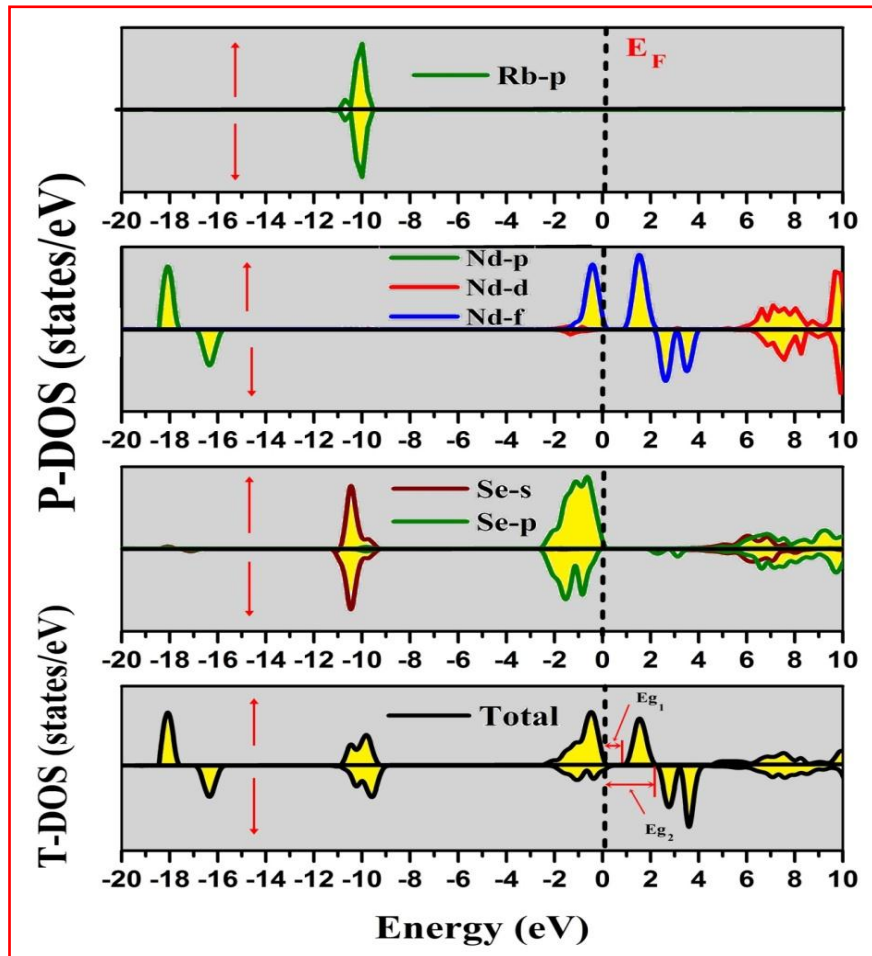


Figure VI.5 : Les diagrammes de la densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour $RbNdSe_2$. E_{g_1} pour le spin up (majoritaire, nommé \uparrow) et E_{g_2} pour le spin down (minoritaire, nommé \downarrow). L'énergie de Fermi est alignée à zéro énergie.

Pour le composé $RbNdSe_2$, le bord de la bande de valence (à proximité de E_F) est principalement constitué par les états $4p$ -Se et les états $4f$ -Nd dans la direction de spin up uniquement, *c.à.d.* constitué par les porteurs majoritaires. Pour la direction de spin down, *c.à.d.* les porteurs minoritaires, ces états sont toujours vides. On remarque que les états $5d$ -Nd et $4p$ -Se sont complètement hybridées. Les états $4p$ -Rb sont situés à environ -10 eV. Les états $6p$ -Nd apparaissent dans la profondeur de la bande de valence autour de -18 eV pour le spin up et autour de -16 eV pour le spin down. Le minimum de la bande de conduction (E_{g_1}) est principalement constitué par les états $4f$ -Nd des porteurs majoritaires. Le reste de la bande de conduction est composée par les états minoritaires $4f$ -Nd et $5d$ -Nd hybridés avec les états $4s$ -Se et $4p$ -Se. L'intervalle optique est dû à la transition électronique principale entre les états $4p$ -Se et $4f$ -Nd dans la bande de valence aux états $4f$ -Nd dans la bande de conduction.

VI. 6. Les propriétés magnétiques

Nous présentons dans cette section les propriétés magnétiques des composés ternaires RbLnSe₂. Les valeurs obtenues du moment magnétique total et partiels (en μ_B) sont collectés dans le Tableau VI.4. Le moment magnétique total est calculé à partir la différence entre le nombre des états occupés de spin up (\uparrow) et de spin down (\downarrow). Nos calculs ont donné des moments magnétiques totales sont égale à $1\mu_B$, $2\mu_B$, $3\mu_B$ et $7\mu_B$ pour RbCeSe₂, RbPrSe₂, RbNdSe₂ et RbGdSe₂ respectivement. On peut trouver quelques valeurs expérimentales et théoriques du moment magnétique pour RbCeSe₂ et pour des atomes isolés de Lanthanide dans les références [29,53]. Il y a un écart entre la valeur mesurée du moment magnétique total pour le composé RbCeSe₂ par rapport à notre valeur calculée. Cet écart peut être dû au choix des paramètres, comme les fonctions de base et le type de fonctionnelles utilisés dans le calcul, mais aussi dû à la présence d'impuretés et de défauts dans les échantillons pendant l'expérience.

Tableau VI.4 : Les valeurs de moments magnétiques totaux (μ_{Total} en μ_B) et par atome : μ_{Ln} , μ_{Se} et μ_{Rb} pour les matériaux RbLnSe₂. Les résultats sont obtenus par l'approche GGA-PBE.

Composés	μ_{Total}	μ_{Ln}	μ_{Se}	μ_{Rb}
RbCeSe ₂	1.00	1.05	-0.029	0.0
	2.68 ^a	-	-	-
RbPrSe ₂	2.00	2.17	-0.087	0.0
RbNdSe ₂	3.00	3.16	-0.084	0.0
RbGdSe ₂	7.00	6.73	0.130	0.0

^a Ref. [28].

Nous pouvons voir que le moment magnétique total est concentré sur les atomes de Ln. Sa valeur pour le composé RbCeSe₂ est de $1,05\mu_B$ et il augmente si l'atome de Ce est remplacé successivement par l'atome de Pr ($2,17\mu_B$), de Nd ($3,16\mu_B$) ou de Gd ($6,73\mu_B$) comme indiqué dans le Tableau VI.4. Nous remarquons aussi une petite contribution de l'atome de Se. Les atomes de Rb possèdent un moment magnétique nul dans tous les matériaux étudiés. Il existe une relation entre le moment magnétique total et largeur de la bande interdite : un moment magnétique élevé implique une bande interdite importante. Cette relation est confirmée pour les composés RbLnSe₂ et en particulier pour les composés RbNdSe₂ et RbGdSe₂. De point de vue pratique, est un résultat positif étant donné que les semiconducteurs magnétiques à large bande interdite sont également susceptibles d'être aussi magnétiquement robustes.

À partir les diagrammes de la structure de bande électronique et DOS (figures VI.3 et VI.4), et au niveau de la bande de conduction, les états $4f$ -Nd (Ln) subissent une division

donnant un fort échange entre les deux types de spin up et down. Comme les orbitales 4*f* sont très localisées dans les matériaux RbLnSe₂, les interactions électroniques ne peuvent se produire qu'entre orbitales sur différents atomes qui sont proches les uns des autres. Les cations lanthanides sont séparés par des anions sélénium. Par conséquent, nous pouvons expliquer cet échange par des interactions des orbitales 4*f* dans les atomes Ln via les orbitales 4*p* intermédiaires dans les atomes Se. Ce mécanisme est appelé super-échange [48].

En outre, l'apparition de deux types de bandes up et down (E_{g1} et E_{g2}) résulte par la séparation des états 4*f*-Ln majoritaires et minoritaires occupés, puisque le décalage des états 4*f*-Ln était vers l'énergie supérieure dans la direction down (E_{g2}) et vers l'énergie plus basses dans la direction up (E_{g1}) donnant le comportement semiconducteur magnétique.

VI. 7. Les propriétés élastiques

En l'absence des données expérimentales sur les constantes élastiques pour les composés ternaires RbLnSe₂, il est intéressant d'évaluer ces paramètres théoriquement. Dans cette étude, les constantes élastiques (C_{ij}) des composés RbLnSe₂ (Ln = Ce, Pr, Nd et Gd) ont été déterminées en calculant la contrainte générée par l'application d'un ensemble de déformations homogènes. Les modules élastiques polycristallins, tels que le module de compression β, le module de cisaillement *G*, le module de **Young** *E* et le coefficient de **Poisson** ν, ont été calculés à partir les constantes élastiques C_{ij} en utilisant l'approximation de **Voigt-Reuss-Hill** [49]. Cependant, les propriétés élastiques de ces composés, sous la symétrie rhomboédrique, sont décrites par six constantes élastiques indépendantes nommées (C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₄, C₃₃, C₄₄) et la constante élastique dépendante $C_{66} = \frac{(C_{11} - C_{12})}{2}$ [50]. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau VI.5. On peut noter que les matériaux étudiés sont caractérisés par des valeurs modérées pour C₁₁ et C₃₃, indiquant une résistance modérée à la déformation de compression dans les directions cristallographiques principales. Tous les composés considérés sont caractérisés par un certain degré d'anisotropie élastique tel que, C₁₁ > C₃₃, C₄₄ < C₆₆ et C₁₃ > C₁₄.

Tableau VI.5: les valeurs de constantes élastiques calculées (C_{ij}, en GPa) pour les matériaux RbLnSe₂.

Composés	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₃₃	C ₄₄	C ₆₆
RbCeSe ₂	66.77	16.77	18.17	5.76	52.89	18.98	25.00
RbPrSe ₂	63.66	14.99	14.79	3.33	46.92	15.49	24.33
RbNdSe ₂	62.96	15.48	15.29	3.95	48.34	17.07	23.74
RbGdSe ₂	66.45	14.92	15.37	6.67	53.44	20.21	25.76

Comme on le sait, les constants élastiques C_{44} et C_{66} mesurent la résistance aux déformations de cisaillement. Les valeurs de C_{44} sont inférieures à celles de C_{11} d'environ 70% pour les composés étudiés, ce qui signifie que la résistance à la déformation de cisaillement est inférieure à la résistance de la compression unidirectionnelle. De plus, pour confirmer la stabilité mécanique, les constantes élastiques d'un système rhomboédrique doivent satisfaire les critères suivants [50]:

$$C_{11} > |C_{12}|; C_{44} > 0; (C_{13})^2 < \frac{1}{2} C_{33}(C_{11} + C_{12}); (C_{44})^2 < \frac{1}{2} C_{44}(C_{11} - C_{12}) = C_{44}C_{66}.$$

Les paramètres élastiques macroscopiques peuvent être calculés en utilisant les relations de **Hill** [49], **Voigt** [51] et **Reuss** [52] (voir le chapitre III).

Les valeurs obtenues de ces modules sont énumérées dans le Tableau VI.6. Les valeurs relativement modérées pour le module de compression et le module de **Young** (β , E) pour les matériaux considérés indiquent la rigidité moyenne et on peut classer ces matériaux comme des cristaux mous. Les modules β et E sont presque constants quand nous changeons l'atome Ce par un autre atome de Ln (Ln = Pr, Nd et Gd). Ceci est dû à la stabilité des constantes élastiques C_{ij} et à la nature similaire des liaisons Ln-Se.

Tableau VI.6: Les valeurs de module de compression (β , en GPa), le module de cisaillement (G , en GPa), le module de Young (E , en GPa) et le coefficient de Poisson (ϑ , sans dimension) pour les composés RbLnSe₂. Les indices V, R et H réfèrent aux approximations Voigt, Reuss et Hill, respectivement.

Composés	β_V	β_R	β_H	G_V	G_R	G_H	E	ϑ	β_H/G_H
RbCeSe ₂	32.52	32.23	32.38	21.48	19.90	20.69	51.18	0.237	1.56
RbPrSe ₂	29.27	28.71	28.99	19.71	18.40	19.06	46.89	0.230	1.52
RbNdSe ₂	29.60	29.17	29.39	20.13	19.02	19.57	48.05	0.227	1.50
RbGdSe ₂	30.85	30.58	30.72	22.62	20.76	21.69	52.67	0.214	1.41

Selon le critère de **Pugh** [53], un matériau est ductile si le rapport β/G est supérieur à 1,75, sinon le matériau est fragile. Les valeurs β/G obtenues sont inférieures à 1,75, ce qui montre que ces composés sont fragiles.

Le coefficient de **Poisson** ϑ est un autre indice qui caractérise les propriétés mécaniques des matériaux. Dans notre cas, les valeurs de ϑ sont inférieures à 0,5, ce qui montre que le volume de RbLnSe₂ (Ln = Ce, Pr, Nd et Gd) est changeable [54]. Ce critère confirme encore que les composés étudiés sont de nature fragile.

VI. 8. Conclusion

Dans le résumé, nous avons calculé l'énergie du système à l'état fondamental, les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques des composés ternaires RbLnSe₂ (Ln = Ce, Pr, Nd et Gd) par les calculs de premiers principes. On a prédit que la phase ferromagnétique est correspondante à l'état fondamental stable et on a trouvé un moment magnétique important pour le composé RbGdSe₂. Ces matériaux pourraient donc avoir des applications potentielles dans le domaine de semiconducteurs magnétiques. Les paramètres structurels calculés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles. Les matériaux examinés présentent deux types de bande interdite (Eg₁ et Eg₂) pour les directions de spin up et down (majoritaires et minoritaires), indiquant le caractère semiconducteur magnétique de ces composés. Par conséquent, s'ils seraient synthétisés sous forme de films minces, ils se présenter un grand intérêt dans les applications de spintroniques. L'exploration des propriétés magnétiques des composés RbLnSe₂ révèle que leurs moments magnétiques totaux proviennent principalement des atomes de Lanthanide avec une faible contribution des atomes de Sélénium. Les constants élastiques calculés et les paramètres élastiques macroscopiques confirment que les matériaux sont mécaniquement stables, de nature fragile et présentent un certain degré d'anisotropie élastique.

En outre, il est très intéressant d'étudier ce type de matériaux sous l'effet d'une contrainte extérieur, qu'est possible pendant le processus de synthèse par haute pression-haute température ou par le dopage par des impuretés, pour voir le changement physique à partir le caractère semiconducteur magnétique (MS) au caractère semiconducteur magnétique à zéro gap (SGS). C'est la clé pour les composés RbLnSe₂ de haute qualité avec une excellente réponse multiferroïque et photoreponse à produire à la future. Nous pensons que les résultats de notre étude augmenteront l'intérêt pour ces semiconducteurs magnétiques et attestent que ces composés peuvent être applicables dans la technologie spintronique.

Références

- [1] S. Skaftouros, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, I. Galanakis, Generalized Slater-Pauling rule for the inverse Heusler compounds, *Physical Review B*. 87 (2013) 024420–024427. doi:10.1103/PhysRevB.87.024420.
- [2] K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, I. Galanakis, Slater-Pauling behavior in LiMgPdSn-type multifunctional quaternary Heusler materials: Half-metallicity, spin-gapless and magnetic semiconductors, *Journal of Applied Physics*. 113 (2013) 193903–193908. doi:10.1063/1.4805063.
- [3] Ohno, H., Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic, *Science*. 281 (1998) 951–956.

- doi:10.1126/science.281.5379.951.
- [4] D.P. DiVincenzo, Quantum Computation, *Science*. 270 (1995) 255–261. doi:https://doi.org/10.1126/science.270.5234.255.
- [5] P. Chuang, S.C. Ho, L.W. Smith, F. Sfigakis, M. Pepper, C.H. Chen, J.C. Fan, J.P. Griffiths, I. Farrer, H.E. Beere, G.A.C. Jones, D.A. Ritchie, T.M. Chen, All-electric all-semiconductor spin field-effect transistors, *Nature Nanotechnology*. 10 (2015) 35–39. doi:10.1038/nnano.2014.296.
- [6] S. Datta, B. Das, Electronic analog of the electro-optic modulator, *Applied Physics Letters*. 665 (1990) 10–13. doi:apl/56/7/10.1063/1.102730.
- [7] J. Dvorak, T.S. Santos, J.S. Moodera, E. Negusse, E. Arenholz, M. Liberati, K. V. Raman, J. Holroyd, Y.U. Idzerda, Determining Exchange Splitting in a Magnetic Semiconductor by Spin-Filter Tunneling, *Physical Review Letters*. 101 (2008) 1–4. doi:10.1103/physrevlett.101.147201.
- [8] T. Dietl, A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides, *Nature Materials*. 9 (2010) 965–974. doi:10.1038/nmat2898.
- [9] J.K. Furdyna, Dilute magnetic semiconductors, *Journal of Applied Physics*. 64 (1988) 29–64. doi:doi: 10.1063/1.341700.
- [10] T. Dietl, dilute magnetic semiconductors: Functional ferromagnets, *Nature Materials*. 2 (2003) 4–6.
- [11] S. B. Ogale, Dilute doping, defects, and ferromagnetism in metal oxide systems, *Advanced Materials*. 22 (2010) 3125–3155. doi:10.1002/adma.200903891.
- [12] M.H.N. Assadi, D.A.H. Hanaor, Theoretical study on copper's energetics and magnetism in TiO₂ polymorphs, *Journal of Applied Physics*. 113 (2013) 233913–233918. doi:10.1063/1.4811539.
- [13] R.P. Davies, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, D.P. Norton, M.P. Ivill, F. Ren, Review of recent advances in transition and lanthanide metal-doped GaN and ZnO, *Chemical Engineering Communications*. 196 (2009) 1030–1053. doi:10.1080/00986440902896956.
- [14] M.D. Regulacio, K. Bussmann, B. Lewis, S.L. Stoll, Magnetic properties of lanthanide chalcogenide semiconducting nanoparticles, *Journal of the American Chemical Society*. 128 (2006) 11173–11179. doi:10.1021/ja0620080.
- [15] O. Abou Ghaloun, P. Chevalier, L. Trichet, J. Rouxel, Les conducteurs ioniques Na_xY_xZr_{1-x}S₂, *Journal of Solid State Chemistry*. 32 (1980) 21–27. doi:10.1016/0022-4596(80)90264-9.
- [16] T. Ohtani, H. Honjo, H. Wada, Synthesis, order-disorder transition and magnetic properties of LiLnS₂, LiLnSe₂, NaLnS₂ and NaLnSe₂ (Ln=Lanthanides), *Materials Research Bulletin*. 22 (1987) 829–840. doi:10.1016/0025-5408(87)90038-9.
- [17] Y. Ding, J. Gu, T. Zhang, A.X. Yin, L. Yang, Y.W. Zhang, C.H. Yan, Chemoaffinity-mediated synthesis of NaRES 2-based nanocrystals as versatile nano-building blocks and durable nano-pigments, *Journal of the American Chemical Society*. 134 (2012) 3255–3264. doi:10.1021/ja211103b.
- [18] L. Havlák, V. Jarý, M. Rejman, E. Mihóková, J. Bárta, M. Nikl, Luminescence characteristics of doubly doped KLuS₂:Eu, RE (RE = Pr, Sm, Ce), *Optical Materials*. 41 (2015) 94–97. doi:10.1016/j.optmat.2014.08.002.
- [19] V. Jarý, L. Havlák, J. Bárta, M. Buryi, E. Mihóková, M. Rejman, V. Laguta, M. Nikl, Optical, structural and paramagnetic properties of Eu-doped ternary sulfides ALnS₂ (A = Na, K, Rb; Ln = La, Gd, Lu, Y), *Materials*. 8 (2015) 6978–6998. doi:10.3390/ma8105348.
- [20] V. Jarý, L. Havlák, J. Bárta, E. Mihoková, M. Buryi, M. Nikl, ALnS₂:RE (A=K, Rb; Ln=La, Gd, Lu, Y): New optical materials family, *Journal of Luminescence*. 170 (2016) 718–735. doi:10.1016/j.jlumin.2015.08.080.
- [21] G. Dutta, A. Manthiram, J.B. Goodenough, J.C. Grenier, Chemical synthesis and properties of Li_{1-δ}-xNi_{1+δ}O₂ and Li[Ni₂]O₄, *Journal of Solid State Chemistry*. 96 (1992) 123–131. doi:10.1016/S0022-4596(05)80304-4.
- [22] H. Lueken, W. Brüggemann, W. Bronger, J. Fleischhauer, Magnetic properties of NaCeS₂ between 3.7 and 297 K, *Journal of The Less-Common Metals*. 65 (1979) 79–88. doi:10.1016/0022-5088(79)90154-1.
- [23] M. Duczmal, L. Pawlak, Magnetic-Properties of TlLnS₂ Compounds (Ln-Tb, Ho and Tm), *Journal of Alloys and Compounds*. 219 (1995) 189–192. doi:10.1016/0925-8388(94)05028-7.
- [24] M. Duczmal, L. Pawlak, Magnetic properties of TlLnS₂ compounds (Ln Nd, Gd, Dy, Er and Yb), *Journal of Alloys and Compounds*. 209 (1994) 271–274. doi:10.1016/0925-8388(94)91112-6.
- [25] J. Shi, T.F.T. Cerqueira, W. Cui, F. Nogueira, S. Botti, M.A.L. Marques, High-throughput search of

- ternary chalcogenides for p-type transparent electrodes, *Scientific Reports*. 7 (2017) 1–13. doi:10.1038/srep43179.
- [26] J.P. Cotter, J.C. Fitzmaurice, I.P. Parkin, New Routes to Alkali-metal-Rare-earth-metal Sulfides, *J. Mater. Chem.* 4 (1994) 1603–1609.
- [27] G. Quezel, R. Ballestracci, J. Rossat-Mignod, Propriétés magnétiques des oxysulfures de terres rares, *Phys. Chem. Solids*. 31 (1970) 669–684.
- [28] B. Deng, D.E. Ellis, J.A. Ibers, New layered rubidium rare-earth selenides: Syntheses, structures, physical properties, and electronic structures for RbLnSe₂, *Inorganic Chemistry*. 41 (2002) 5716–5720. doi:10.1021/ic020324j.
- [29] D. Jiangtao, L.F. Feng, X.T. Wang, Z. Qin, Z.X. Cheng, L.Y. Wang, Novel bipolar magnetic semiconducting and fully compensated ferrimagnetic semiconducting characters in newly designed LiMgPdSn-type compounds : KCaC X (X $\frac{1}{4}$ O , S , and Se), *Journal of Alloys and Compounds*. 710 (2017) 1–7. doi:10.1016/j.jallcom.2017.03.262.
- [30] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman, Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. 8 (2018) 1–36. doi:10.1002/wcms.1360.
- [31] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review*. 140 (1965) 1133–1138. doi:10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [32] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Physical Review B*. 136 (1964) 864–871. doi:10.1103/PhysRevB.7.1912.
- [33] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters*. 77 (1996) 3865–3868. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [34] J.M. Ricart, R. Dovesi, C. Roetti, V.R. Saunders, Electronic and magnetic structure of KNiF₃ perovskite, *Phys. Rev. B*. 52 (1995) 2381.
- [35] J.K. Desmarais, A. Erba, R. Dovesi, Generalization of the periodic LCAO approach in the CRYSTAL code to g-type orbitals, *Theoretical Chemistry Accounts*. 137 (2018) 1–11. doi:10.1007/s00214-018-2200-9.
- [36] K.E. El-Kelany, C. Ravoux, J.K. Desmarais, P. Cortona, Y. Pan, J.S. Tse, A. Erba, Spin localization, magnetic ordering, and electronic properties of strongly correlated Ln₂O₃ sesquioxides (Ln=La, Ce, Pr, Nd), *Physical Review B*. 97 (2018) 245118–245128. doi:10.1103/PhysRevB.97.245118.
- [37] CRYSTAL code website, (n.d.). <http://www.crystal.unito.it/basis-sets.php>.
- [38] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical Review B*. 13 (1976) 5188–5192. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [39] T.H. Fischer, J. Almlof, General methods for geometry and wave function optimization, *The Journal of Physical Chemistry*. 96 (1992) 9768–9774. doi:10.1021/j100203a036.
- [40] W.F. Perger, J. Criswell, B. Civalleri, R. Dovesi, Ab-initio calculation of elastic constants of crystalline systems with the CRYSTAL code, *Computer Physics Communications*. 180 (2009) 1753–1759. doi:10.1016/j.cpc.2009.04.022.
- [41] A. Erba, A. Mahmoud, R. Orlando, R. Dovesi, Elastic properties of six silicate garnet end members from accurate ab initio simulations, *Physics and Chemistry of Minerals*. 41 (2014) 151–160. doi:10.1007/s00269-013-0630-4.
- [42] Q. Xu, D. Yang, J. Lv, Y.-Y. Sun, L. Zhang, Perovskite Solar Absorbers: Materials by Design, *Small Methods*. 2 (2018) 1700316–1700335. doi:10.1002/smtd.201700316.
- [43] M.G. Ju, J. Dai, L. Ma, X.C. Zeng, Perovskite Chalcogenides with Optimal Bandgap and Desired Optical Absorption for Photovoltaic Devices, *Advanced Energy Materials*. 7 (2017) 1700216–1700223. doi:10.1002/aenm.201700216.
- [44] A. Jodlowski, D. Rodríguez-Padrón, R. Luque, G. de Miguel, Alternative Perovskites for Photovoltaics, *Advanced Energy Materials*. 21 (2018) 1703120–1703144. doi:10.1002/aenm.201703120.
- [45] Y. Moriya, T. Takata, K. Domen, Recent progress in the development of (oxy)nitride photocatalysts for water splitting under visible-light irradiation, *Coordination Chemistry Reviews*. 257 (2013) 1957–1969. doi:10.1016/j.ccr.2013.01.021.
- [46] S. Rühle, Tabulated values of the Shockley-Queisser limit for single junction solar cells, *Solar Energy*. 130 (2016) 139–147. doi:10.1016/j.solener.2016.02.015.

- [47] J.H. Van Vleck, A. Frank, The Effect of Second Order Zeeman Terms on Magnetic Susceptibilities in the Rare Earth and Iron Groups, *Phys. Rev.* 34 (1929) 1494–1496. doi:10.1103/PhysRev.34.1494.
- [48] H.A. Kramers, L'interaction entre les atomes magnétogènes dans un cristal paramagnétique, *Physica.* 1 (1934) 182–192.
- [49] R. Hill, The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate, *Proceedings of the Physical Society. Section A.* 65 (1952) 349–354. doi:10.1088/0370-1298/65/5/307.
- [50] M. Félix, C. Fran, Necessary and Sufficient Elastic Stability Conditions in Various Crystal Systems, *Physical Review B.* 90 (2014) 224104–224109. doi:https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.224104.
- [51] Voigt Woldemar, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, Leipzig, 1928.
- [52] A. Reuss, Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle., *ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift Für Angewandte Mathematik Und Mechanik.* 9 (1929) 49–58. doi:10.1002/zamm.19290090104.
- [53] S.F. Pugh, Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *Philosophical Magazine Series 7.* 45 (1954) 823–843. doi:10.1080/14786440808520496.
- [54] M.X. Zeng, R.N. Wang, B.Y. Tang, L.M. Peng, W.J. Ding, Elastic and electronic properties of tI26-type Mg₁₂RE (RE = Ce, Pr and Nd) phases, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering.* 20 (2012) 035018–035032. doi:10.1088/0965-0393/20/3/035018.

CONCLUSION GÉNÉRALE & PERSPECTIVES

Cette thèse à présente et illustre les aspects essentiels de la mise en œuvre des méthodes *Ab-initio* et leur apport important pour l'étude des propriétés des solides cristallins.

Les composés ternaires ABX_2 présentent un grand intérêt en tant que semiconducteurs à large et moyen bande interdite et aussi semiconducteurs magnétiques. Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons utilisé la méthode de combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO) avec différentes approches : GGA-PBE, HSE06 et PBE0 pour le terme d'échange et de corrélation implantées dans le code CRYSTAL. Parmi ces composés, nous avons choisi d'étudier les composées $ABTe_2$, les alliages $NaYS_{2(1-x)}Te_{2x}$ et $RbLnSe_2$ comme candidats potentiels pour des applications en spintronique et optoélectronique. On a constaté que les fonctionnelles hybrides HSE06 et PBE0 sont appropriées pour cette étude, où elles donnaient des résultats très proches de l'expérience.

Dans la première partie, nous avons trouvé que les matériaux ternaires à base d'Europium et du Sulfure $AEuS_2$ ($A = Na, K, Rb$ et Cs) présentent une large bande interdite autour de 4 eV et de nature indirecte. L'absorption optique de ces matériaux est faible dans le visible, mais très élevée dans le domaine ultraviolet qui font de ces systèmes de très bons candidats dans beaucoup d'applications technologiques notamment pour la luminescence et les LEDs blanches.

Dans la deuxième partie de ce manuscrit, on a étudié les diverses propriétés physiques d'une famille des composés $ABTe_2$ ($A = Li, Na, K, Rb, Cs$; et $B = Y, La$) pour les applications de la conversion de l'énergie solaire. Parmi ces composés, le composé $NaYTe_2$ qui présente des propriétés statiques fondamentales plus attractives pour les applications de photoconversion en sachant que la valeur de bande interdite (1.78 eV) et les propriétés de transports attirantes. Par la suite, on a vu l'effet du dopage sur les propriétés de transports pour le composé $NaYTe_2$ dopé par différents pourcentages de Soufre. Dans ce sens, le dopage qui atteint 67%, l'alliage quaternaire $NaYTe_{1.33}S_{0.67}$, présente des propriétés physiques très remarquables dans le domaine photoconversion. On a trouvé une diminution plus de 9% pour le gap, une diminution plus de 48% pour la masse effective et une diminution plus de 60% pour l'énergie de l'exciton par rapport au composé pure $NaYTe_2$.

Pour la dernière partie, nous avons prédit que la phase ferromagnétique correspond à l'état fondamental stable des semiconducteurs magnétiques $RbLnSe_2$ ($Ln = Ce, Pr, Nd$ et Gd). Ces matériaux possèdent deux types de bande interdite (E_{g1} et E_{g2}) pour les directions de spin up et down. Les valeurs du moment magnétique sont dans l'intervalle 1 et $7 \mu_B$ et le moment magnétique de $RbGdSe_2$ est de l'ordre $7 \mu_B$. Ces matériaux pourraient avoir des applications potentielles dans le domaine spintronique.

En résumé, après l'étude que nous avons réalisée, nous pouvons conclure qu'on a réussi à trouver de bons candidats pour les applications technologiques. Le composé $NaYTe_2$ et les alliages $NaYS_{1.33}Te_{0.67}$ et $NaYS_{0.67}Te_{1.33}$ sont des bons candidats pour les applications photoconversions et les composés $Rb(Ce, Pr, Nd, Gd)Se_2$ pour les spintroniques.

On se propose comme des perspectives d'effectuer des études expérimentales et théoriques afin d'améliorer les propriétés optiques et magnétiques des composés $ABTe_2$ et $RbLnSe_2$.

En outre, il est très intéressant d'étudier ce type de matériaux sous l'effet d'une contrainte extérieure. Cela est possible pendant le processus de synthèse par haute pression, haute température ou par le dopage par des impuretés, pour voir le changement physique de ces matériaux. C'est la clé pour les composés ABX_2 de haute qualité avec une excellente réponse multiferroïque et photoreponse à produire aux futures. Nous pensons que les résultats de notre étude augmenteront l'intérêt pour ces semiconducteurs et attestent que ces composés peuvent être applicables dans la technologie spintronique et optoélectronique.

Plus généralement, ce travail sur les propriétés physiques des matériaux ABX_2 s'inscrit dans le vaste domaine de la physico-chimie quantique du solide. La multitude de problèmes, qui peuvent être abordés par ces techniques *Ab-initio*, justifie les efforts déployés pour les améliorer dans le but de comprendre aussi bien la structure des solides que leurs propriétés.

ANNEXE A : PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

PUBLICATIONS

- 6) **L. Azzouz**, M. Halit, Z. Charifi, H. Baaziz, M. Rérat, H. Denawi, C F. Matta. Magnetic Semiconductor Properties of RbLnSe_2 ($\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Nd, Gd}$): A Density Functional Study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 501, 166448, **2020**.
- 5) **L. Azzouz**, M. Halit, M. Rérat, R. Khenata, A.K. Singh, M.M. Obeid, H.R. Jappor, X. Wang. Structural, electronic and optical properties of ABTe_2 ($\text{A} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ and $\text{B} = \text{Sc, Y, La}$): Insights from first-principles computations. *Journal of Solid State Chemistry*. 279, 120954, **2019**.
- 4) **L. Azzouz**, M. Halit, M. Sidoumou, Z. Charifi, A. Allal, M. Bouchenafa, H. Baaziz. Electronic Structure, Elastic and Optical Properties of AEuS_2 ($\text{A} = \text{Na, K, Rb, and Cs}$) Ternary Sulfides: First-Principles Study. *Physica Status Solidi (b)*. 256, 1900136, **2019**.
- 3) **L. Azzouz**, M. Halit, Z. Charifi, C.F. Matta. Tellurium Doping and the Structural, Electronic, and Optical Properties of $\text{NaYS}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$ Alloys. *ACS omega*. 4, 11320-11331, **2019**.
- 2) **L. Azzouz**, M. Halit, A. Allal, S. Maabed, M. Bouchenafa, R. Ahmed, T. Seddik, A. Bouhemadou, R. Khenata. Structural, electronic, optical and elastic properties of layered rhombohedral compounds ALaSe_2 ($\text{A} = \text{K, Rb}$): Insights from an *Ab-initio* study. *International Journal of Modern Physics B*. 33, 1950084, **2019**.
- 1) A. Allal, M. Halit, S. Saib, **L. Azzouz**, S. Maabed, M. Bouchenafa, R. Ahuja. A comparative theoretical investigation of optoelectronic and mechanical properties of KYS_2 and KLaS_2 . *Materials Science in Semiconductor Processing*. 113, 105048, **2020**.

COMMUNICATIONS

- 1) A. Allal, M. Halit, S. Saib, **L. Azzouz**. Theoretical investigation of structural, electronic and thermodynamic properties of ternary sulfide RbScS_2 . *5th international workshop on thermodynamic of metallic alloys*. November 2019, Batna.

ANNEXE B : BASES ATOMIQUES

<p>Li 3 3 0 0 6 2. 1. 700.0 0.001421 220.0 0.003973 70.0 0.01639 20.0 0.089954 5.0 0.315646 1.5 0.494595 0 0 1 1. 1. 0.5 1.0 0 2 1 0. 1. 0.6 1.0</p>	<p>Na 11 4 0 0 8 2. 1. 56700. 0.000225 8060. 0.00191 1704. 0.0105 443.6 0.05006 133.1 0.1691 45.8 0.3658 17.75 0.3998 7.38 0.1494 0 1 5 8. 1. 119.0 -0.00673 0.00803 25.33 -0.0798 0.0639 7.80 -0.0793 0.2074 3.00 0.3056 0.3398 1.289 0.5639 0.3726 0 1 1 1. 1. 0.548 1. 1. 0 1 1 0. 1. 0.273 1. 1.</p>	<p>K 219 2 HAYWSC 0 1 3 8. 1. 7.506 -0.0209 -0.0495 2.371 -0.4292 0.0226 0.913 0.7255 0.5706 0 1 1 1. 1. 0.299 1.0 1.0</p>
<p>Rb 237 2 HAYWSC 0 1 3 8. 1. 7.607 0.0184 -0.0149 1.936 -0.5262 -0.1123 0.709 0.7316 0.5719 0 1 1 1. 1. 0.239 1.0 1.0</p>	<p>Cs 255 2 HAYWSC 0 1 3 8. 1. 0.986 -1.1924 -0.8737 0.833 0.8133 0.9449 0.330 0.9076 0.5185 0 1 1 1. 1. 0.147 1.0 1.0</p>	<p>Sc 221 7 HAYWSC 0 1 3 8.0 1.0 6.894 -0.03964 -0.11048 3.132 -0.43014 0.14468 1.143 0.76545 0.57734 0 1 1 2.0 1.0 0.565 1.00000 1.00000 0 1 1 0.0 1.0 0.292 1.00000 1.00000 0 1 1 0.0 1.0 0.142 1.00000 1.00000 0 3 3 1.0 1.0 15.13 0.03064 4.205 0.14358 1.303 0.35448 0 3 1 0.0 1.0 0.285 1.00000 0 3 1 0.0 1.0 0.15 1.00000</p>
<p>Y 239 4 HAYWSC 0 1 3 8.0 1.0 3.87710632535 0.240698694374 - 0.110990397203 2.67832616053 - 0.81743893727 - 0.0447243390536 0.861411547924 0.843241417526 0.905500379629 0 1 1 2.0 1.0 0.338 1.0 1.0 0 3 2 1.0 1.0 0.996242225138 0.903211811619 0.331873211212 1.80273382161 0 3 1 0.0 1.0 0.18 1.0</p>	<p>La 257 5 HAYWSC 0 1 4 8.0 1.0 14.683106378 -0.002299267 -0.001255610 4.555053782 0.042230707 0.001376938 1.309599879 0.054322099 - 0.326200098 1.292413209 -0.80 0.25 0 1 1 2.0 1.0 0.668647836 1.0 1.0 0 1 1 0.0 1.0 0.254637078 1.0 1.0 0 3 1 1.0 1.0 0.363426121 1.0 0 3 1 0.0 1.0 0.22 1.0</p>	<p>Ce 258 9 INPUT 30. 0 1 1 1 1 1 20.137829 580.083457 0 15.998482 310.302833 0 14.974187 167.813944 0 23.402455 -49.390229 0 16.570553 -21.331879 0 0 1 5 8. 1.0 106.5619124060 0.00931124795874 0.00211018358973 46.15721047060 -0.1125389723450 - 0.0080816466428 24.97734494400 0.54631754107200 0.07781106272490 12.37703015310 -1.0583117077200 - 0.3813082913720 5.556274410350 0.06492979728560 - 0.0068819603613 0 1 3 8. 1.0 7.092620383340 -0.2509261015550 0.21059885707400 3.264356515840 0.98846252823900 0.71883500747400 1.585407082790 0.49403693068600 0.32885753267100 0 1 2 2. 1.0 0.789886054845 0.41830131955200 0.61910354618300 0.408871435303 1.00587868902000 0.64513255728800 0 1 1 0. 1.0</p>

		<p>0.222794618265 1.0000000000000000 1.0000000000000000 0 3 6 10. 1.0 43.97886979980 0.00739645407795 15.17077596310 -0.0551642030359 6.829966749010 0.21387543430800 3.784825712490 0.42197708244300 2.048115921630 0.36875755089400 1.042887683600 0.14188461576500 0 3 1 1. 1.0 0.491545411300 1.0000000000000000 0 4 4 1. 1.0 86.81303025510 0.00538207750212 31.08995600100 0.04502531150030 13.37021637900 0.13517096300000 6.055550709520 0.26732730900000 0 4 3 0. 1.0 2.738153742430 0.33986338255500 1.204253858740 0.32944454526400 0.554582528790 0.21718325177600 0 4 1 0. 1.0 0.230311719126 1.0000000000000000</p>
<p>Pr 259 9 INPUT 31. 0 1 1 1 1 1 20.766278 577.573122 0 16.078448 295.785846 0 14.705089 150.867055 0 23.378969 -48.736766 0 17.447138 -22.329488 0 0 1 5 8.0 1.0 110.4449109300 0.00880585134112 0.002868404942420 46.71225305680 - 0.1133175746220 - 0.00855830857342 25.76989194170 0.56226688822500 0.074889437916400 12.79337431370 - 1.1040556682200 - 0.36761889937300 5.939124147590 0.14958697044400 - 0.03002462675160 0 1 3 8.0 1.0 7.683081774010 - 0.2704261080270 0.209934205107000 3.471076482240 0.89768565757000 0.670109070023000 1.678993719740 0.51878186414600 0.326351576640000 0 1 2 2.0 1.0 0.913150186314 0.14590275192500 0.418003795928000 0.484437316673 1.08383205768000 0.794685684311000 0 1 1 0.0 1.0 0.198703617396 1.0000000000000000 1.0000000000000000 0 3 6 10.0 1.0 53.28167035080 0.00690457360026 13.41692827380 - 0.0530955904915 7.446109825450 0.21153974026900 4.049677208540 0.39521830878800 2.233365982390</p>	<p>Nd 260 9 INPUT 32. 0 1 1 1 1 1 21.352267 574.370980 0 16.119265 280.946440 0 14.494103 138.670627 0 23.183860 -47.522668 0 18.344174 -23.344587 0 0 1 5 8.0 1.0 117.8785304480 0.01112473383810 0.004117602444090 50.91870142980 - 0.1007127260340 - 0.00876322936034 27.47000967090 0.47148226808100 0.069400455656700 13.43907165820 - 0.9309859284870 - 0.32896229248900 7.075231981920 0.10395430982800 - 0.06808731788170 0 1 3 8.0 1.0 7.945736264610 - 0.3273761620980 0.187905726127000 3.738597870280 0.99473568751300 0.578696041243000 1.798868925540 0.58104571867400 0.307632227485000 0 1 2 2.0 1.0 0.984736642322 0.09491545746260 0.403774981674000 0.536283912558 1.12274492025000 0.811409034510000 0 1 1 0.0 1.0 0.228857839535 1.0000000000000000 1.0000000000000000 0 3 6 10.0 1.0 55.68276037690 0.00583341741519 15.59657520670 - 0.0110425400199 6.974123404760 0.13716595675500 4.503962752610 0.19227800846000 2.495220759000</p>	<p>Gd 264 10 INPUT 36. 0 1 1 1 1 1 24.602151 637.200869 0 16.889250 261.689601 0 13.643358 106.856533 0 24.126917 -50.683590 0 22.131887 -27.579630 0 0 1 5 8.0 1.0 16558.82178440 0.000645997107804 - 1.12000911838e-05 8281.241814270 0.000456737868268 - 1.15443727285e-05 2428.055307600 0.004957200977550 - 0.000279039727156 686.9343502650 0.014754520214900 - 0.001770821412680 203.3273442580 0.023272000630700 - 0.011218549383300 0 1 4 8.0 1.0 58.59312787820 -0.04358445990370 0.0332206857579000 31.37450772520 0.307726523258000 0.1134727368690000 14.66781071180 -0.81384023087300 - 0.753153463181000 5.154353221900 -0.14585294630900 - 0.102952329736000 0 1 3 2.0 1.0 7.324626990620 -0.02628572881510 0.1309704451850000 4.750191474880 0.867947304477000 0.4353834497150000 2.394851856570 0.620814739348000 0.3782597584940000 0 1 2 0.0 1.0 1.748069516900 -0.18922264531600 0.1926673942280000 0.724554798716 1.442760719820000 0.9051984070640000 0 1 1 0.0 1.0 0.291297374783 1.0000000000000000 1.0000000000000000 0 3 7 10.0 1.0 241.8557695170 0.001664378861840 95.38901905500 0.007934096199710 37.31028452020 0.033360200154700 11.46968024070 0.109631922757000 6.120347442000 0.420903140707000 3.356448252970 0.363928472434000 2.080067882430 0.243434996082000 0 3 1 1.0 1.0 1.007109020984 1.0000000000000000 0 4 4 7.0 1.0 92.08046827710 0.007549697051550</p>

<p>0.35147817061800 1.201180442880 0.15683732811000 0 3 1 1.0 1.0 0.513491791210 1.00000000000000 0 4 4 2.0 1.0 84.77063919500 0.00535182879824 31.65101588470 0.04526135610320 13.76444936160 0.13880400108600 6.224300363650 0.26656924937100 0 4 3 0.0 1.0 2.901059523180 0.35002653000200 1.357180203440 0.32418421422000 0.605807021209 0.20624032548500 0 4 1 0.0 1.0 0.296924056668 1.00000000000000</p>	<p>0.26862742859700 1.189191139030 0.10967297983300 0 3 1 1.0 1.0 0.492264212713 1.00000000000000 0 4 4 3.0 1.0 84.09984115250 0.00589961668578 31.41947849610 0.04898810492340 13.47836449560 0.14858484756500 6.016418470350 0.26648474811300 0 4 3 0.0 1.0 2.870724278080 0.34999449080100 1.418861048530 0.32062274051000 0.640703460740 0.21267297801800 0 4 1 0.0 1.0 0.326049140839 1.00000000000000</p>	<p>33.86221461070 0.060555558750800 14.28080916500 0.168094391859000 6.210178574470 0.266032200486000 0 4 3 0.0 1.0 2.908308038960 0.403786353963000 1.554949827380 0.288405917751000 0.770540575731 0.215866476748000 0 4 1 0.0 1.0 0.3994168528890 1.000000000000000</p>
<p>S 16 10 0 0 7 2.0 1.0 60700.928104 0.00054695944225 9102.6106854 0.00422972245570 2071.4166009 0.02174782415900 586.02476821 0.08510005358900 190.55395021 0.24799128459000 67.630384260 0.46703640406000 25.127306905 0.36434587550000 0 0 3 2.0 1.0 112.57463010 0.02167004024000 34.795554217 0.09360230176000 6.5115556215 - 0.26068001422000 0 0 2 2.0 1.0 3.2399032261 1.28420894350000 1.5477160881 0.66036416584000 0 0 1 0.0 1.0 0.2887335200 1.00000000000000 0 0 1 0.0 1.0 0.1153457200 1.00000000000000 0 2 5 6.0 1.0 564.36716027 0.00247967963170 133.42624379 0.01967793025000 42.468271189 0.08998000825800 15.616527580 0.25705880575000 6.1093988469 0.43515167292000 0 2 1 4.0 1.0 2.0359436000 1.00000000000000 0 2 1 0.0 1.0 0.3337928300 1.00000000000000 0 2 1 0.0 1.0</p>	<p>Se 34 9 0 0 9 2.0 1.0 2275090.0 0.000038 319959.0 0.0003344 64974.1 0.0021238 15718.0 0.011193 4347.15 0.047900 1367.7 0.157400 483.334 0.352332 187.066 0.423303 75.1333 0.153645 0 1 7 8.0 1.0 5241.62 -0.000373 0.0009764 1192.97 -0.0072305 0.0092853 354.263 -0.061887 0.056735 121.56 -0.145788 0.218068 46.765 0.246071 0.447931 19.7469 0.712463 0.395229 8.44148 0.239375 0.09678 0 1 6 8.0 1.0 103.375 0.0039064 -0.014826 36.4438 -0.054067 -0.071387 15.4097 -0.323251 0.116639 6.326 0.264172 0.970063 2.62943 0.954686 1.21262 1.04921 0.236846 0.328426 0 3 5 10.0 1.0 202.635 0.005270 59.7021 0.04036 21.5166 0.162038 8.3345 0.368724 3.15228 0.46438 0 3 1 0.0 1.0 1.09082 1.0 0 3 1 0.0 1.0 0.9082 1.0 0 1 3 6.0 1.0 2.318094 -0.908900 -0.1759 0.945900 -0.595800 0.5555 0.409815 3.163300 2.8121 0 1 1 0.0 1.0 0.1642 1.0 1.0 0 1 1 0.0 1.0 0.0648 1.0 1.0</p>	<p>Te 252 11 INPUT 24. 0 2 4 4 2 0 16.814473 281.045843 0 8.793526 61.620656 0 14.877801 67.449464 0 14.269731 134.904304 0 8.724435 14.689547 0 8.291515 29.415063 0 15.205008 35.432057 0 15.225848 53.135687 0 6.071769 9.069802 0 5.804760 13.122304 0 15.206168 -15.745450 0 15.201702 -20.742448 0 0 0 6 2. 1. 2111.19000 0.612000000E-03 311.691000 0.320700000E-02 13.8226000 0.405512000 8.71748000 -0.932588000 1.98303000 0.919657000 0.970377000 0.404671000 0 0 6 2. 1. 2111.19000 0.251000000E-03 311.691000 0.145700000E-02 13.8226000 0.163702000 8.71748000 -0.398455000 1.98303000 0.578074000 0.970377000 0.327124000 0 0 1 0. 1. 0.2797650001.00000000 0 0 1 0. 1. 0.106776000 1.00000000 0 2 5 6. 1. 17.06290000.893400000E-01 10.8306000 -0.271168000 2.593800000.662023000 1.12676000 0.460744000 0.300176000 0.288090000E-01 0 2 5 4. 1. 17.0629000-0.268610000E-01 0.8306000 0.863040000E-01 2.59380000 -0.273502000 1.12676000 -0.151390000 0.300176000 0.583976000 0 2 1 0. 1. 0.200000000 1.00000000 0 2 1 0. 1. 0.975510000E-01 1.00000000 0 3 5 10. 1. 50.9106000 0.335400000E-02 18.4647000 -0.364200000E-02</p>

0.1155009100		4.27617000	0.278080000
1.000000000000000		1.89770000	0.516348000
0 3 1 0.0 1 0			0.786480000 0.326571000
0.5207010100		0 3 1 0. 1.	
1.000000000000000		0.263800000	1.000000000
		0 3 1 0. 1.	
		0.120000000	1.000000000

ملخص

تقدم هذه الأطروحة دراسة للخصائص الإلكترونية، الميكانيكية، المغناطيسية والضوئية بواسطة الحساب *Ab-initio* للمواد ذات التركيبة ABX_2 ($A = \text{alcalin}$, $B = \text{terre rare}$, $X = \text{chalcogénures}$) والتي تعد مرشح واعد في العديد من المجالات مثل استعمالها في التطبيقات الضوئية كالألواح الشمسية وكمواد متعددة الوظائف، بالإضافة لمحاولة التنبؤ بالخصائص المغناطيسية. أجريت العملية الحسابية في الإطار العام لنظرية الكثافة الوظيفية (DFT) حيث تم حساب أهم الخصائص المطلوبة في التطبيقات الضوئية كطاقة الاكسيتون و قيم ثابت العزل الكهربائي ل ABX_2 للمرة الأولى. نتائج العمل المنجز في هذه الأطروحة موثقة وتمت مقارنتها مع البيانات النظرية والتجريبية المتوفرة وهي في توافق جيد.

Abstract

This manuscript presents an *Ab-initio* study of the electronic, mechanic, magnetic and optical properties of the ABX_2 ($A = \text{alkalin}$, $B = \text{rare earth}$, $X = \text{chalcogenide}$) materials that are candidates in many fields such as in optoelectronic applications, solar cells, photochemical devices, and in addition to trying to predict magnetic properties of them.

The calculation was performed in the general framework of the density functional theory (DFT) where the most important parameters required in optoelectronic applications such as the Exciton binding energy and the dielectric constant values of ABX_2 materials were calculated for the first time.

The results of our work in this thesis are documented and compared with the available theoretical and experimental data and they are in good agreement.

Résumé

Ce manuscrit présente une étude *Ab-initio* des propriétés électroniques, mécaniques, magnétiques et optiques des matériaux ternaires ABX_2 ($A = \text{alcalin}$, $B = \text{terres rares}$, $X = \text{chalcogénure}$) qui sont candidats dans de nombreux domaines tels que les applications optoélectroniques, les cellules solaires et les dispositifs photochimiques, et en plus d'essayer de prédire leurs propriétés magnétiques.

Le calcul a été effectué dans le cadre général de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) où les paramètres les plus importants requis dans les applications optoélectroniques telles que l'énergie de la liaison d'Exciton et les valeurs de constante diélectrique des matériaux ABX_2 ont été calculés pour la première fois.

Les résultats de nos travaux dans cette thèse sont documentés et comparés aux données théoriques et expérimentales disponibles et ils sont en bon accord.