

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ AMAR TELIDJI – LAGHOUAT

FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT : SCIENCES DE LA MATIÈRE



## Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat en sciences

Spécialité : Physique

Option : Physique des Matériaux

Par :

***HELAIMIA Taoufik***

## Thème

***Investigation par la DFT de propriétés physiques de quelques matériaux cristallins avec la formule chimique générale  $ABX_N$***

Devant le jury composé de :

|                |     |               |              |
|----------------|-----|---------------|--------------|
| M. HALIT       | Pr  | Président     | UAT Laghouat |
| M. DEHBAOUI    | MCA | Examineur     | UYF Médéa    |
| S. BOURAHLA    | MCA | Examineur     | UHB Chlef    |
| M. BACHIRI     | MCA | Examineur     | UAT Laghouat |
| A. BENMAKHLOUF | MCA | Encadreur     | UAT Laghouat |
| M. SIDOUMOU    | Pr  | Co- encadreur | U- Blida1    |

---

***Soutenue publiquement le : 20 juin 2022***

## ***Dédicaces***

*Je dédie ce modeste travail à mes parents, mes frères et sœurs, et notamment ma femme et mes trois enfants : Mohamed, Haroune, et Ayoub.*

*Helaimia Taoufik.*

## **Remerciements**

*Ma profonde reconnaissance s'adresse à **Mr. Benmakhlouf Abdenmour**, maitre de conférence, classe A, au département de tronc commun sciences et technologie, à l'université Amar Telidji de Laghouat, qui fut durant ces années mon **directeur de thèse**, qui est l'un des initiateurs de ce travail. Sa connaissance poussée, sa disponibilité, et sa patience, ainsi que la clarté de ses explications m'a beaucoup aidé de commencer et de finaliser ce modeste travail, je le remercie pour son encadrement exemplaire durant cette thèse.*

*Un grand et profond merci à **Mr. Sidoumou Mohamed**, professeur à l'université de Blida 1, **co-directeur** de cette thèse, pour son soutien constant et ses conseils qui ont participé au bon avancement de ce travail.*

*Je tiens à remercier **Mr. Halit Mohamed**, professeur à l'université de Laghouat, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail, et pour l'honneur qu'il m'a fait de **présider le jury**.*

*J'exprime aussi mes chaleureux remerciements à **Mr. Bachiri Mohamed** maitre de conférence classe A, à l'université de Laghouat, et à **Mme. Bourahla Saida** maitre de conférence classe A, à l'université Hassiba Benbouali de Chlef, ainsi que **Mr. Dehbaoui Mourad** maitre de conférence classe A, à l'université Yahia Farès de Médéa, qui ont accepté d'être les **rapporteurs** de ce travail, et par conséquent qui ont eu la lourde tâche de lire, de corriger et d'évaluer ce manuscrit.*

*Je remercie aussi tous mes anciens collègues au département des sciences de la matière, à l'université de Laghouat, et surtout **Mr. Bouchenafa Mohamed** et **Mr. Maabed Said** qui ont participé avec sympathie à l'avancement de ce travail, et pour leurs conseils et leurs remarques très intéressantes qui ont rendu ce manuscrit meilleur.*

*J'exprime ma gratitude à tous qui ont participé de loin ou de proche à ce travail.*

*Je remercie chaleureusement **ma famille** et **mes amis** pour avoir toujours cru en moi.*

## Listes des tableaux

| <b>Tableau</b>           | <b>Titre</b>                                                                                                                                                                                                                                       | <b>Page</b> |
|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| <b>Tableau (I.1)</b>     | Structure cristalline des composés $ABX_2$                                                                                                                                                                                                         | <b>11</b>   |
| <b>Tableau (I.2)</b>     | Positions atomiques des deux structures tétraogonales $NaAlX_2$ ( $X = Se, Te$ ) à pression nulle                                                                                                                                                  | <b>12</b>   |
| <b>Tableau (I.3)</b>     | Classification des liaisons chimiques selon leurs populations électroniques                                                                                                                                                                        | <b>16</b>   |
| <b>Tableau (III.1.1)</b> | Paramètres de maille $a$ et $c$ , rapport $c/a$ , volume d'équilibre, et énergies de cohésions des composés tétraogonaux $NaAlX_2$ ( $X = O, S, Se, Te$ )                                                                                          | <b>59</b>   |
| <b>Tableau (III.1.2)</b> | Positions atomiques calculées et mesurées des quatre composés tétraogonaux $NaAlX_2$ ( $X = O, S, Se, Te$ )                                                                                                                                        | <b>60</b>   |
| <b>Tableau (III.1.3)</b> | Valeurs des gaps énergétiques calculés des composés tétraogonaux $NaAlX_2$ ( $X = O, S, Se, Te$ ) en utilisant l'approximation (GGA-PBE) et l'approximation hybride (HSE06)                                                                        | <b>66</b>   |
| <b>Tableau (III.1.4)</b> | Population de Mulliken des liaisons atomiques, charges transférées, et longueurs de quelques liaisons interatomiques, des composés $NaAlX_2$ ( $X = O, S, Se, Te$ )                                                                                | <b>72</b>   |
| <b>Tableau (III.1.5)</b> | Valeurs calculées des constants élastiques $C_{ij}$ , des phases tétraogonales $NaAlX_2$ ( $X = O, S, Se, Te$ ), à pression nulle, en utilisant l'approximation GGA-PBE                                                                            | <b>76</b>   |
| <b>Tableau (III.1.6)</b> | Module de compression ( $B$ ), Module de cisaillement ( $G$ ), module de Young ( $E$ ), rapport de Poisson ( $\nu$ ), température de Debye $\theta_D$ calculés par GGA-PBE                                                                         | <b>80</b>   |
| <b>Tableau (III.1.7)</b> | Valeurs de l'indice de réfraction statique $n(0)$ calculées avec la GGA-PBE, et avec les relations empiriques de Moss, Ravindra, Herve-Vandamme, Reddy, Kumar-Singh, Tripathy (1), Tripathy (2) pour les composés $NaAlX_2$ ( $X = O, S, Se, Te$ ) | <b>96</b>   |
| <b>Tableau (III.2.1)</b> | Coefficients $A_0, A_1, A_2$ du fit quadratique des paramètres de maille $a, c$ , le rapport ( $c/a$ ) et le volume de la maille conventionnelle du composé tétraogonale $NaAlX_2$ ( $X = O, S, Se, Te$ ).                                         | <b>109</b>  |
| <b>Tableau (III.2.2)</b> | Valeurs calculées de l'énergie du plasmon $E_p$ pour les différentes polarisations de la lumière incidente, sous l'effet de différentes pressions, dans les composés tétraogonaux $NaAlX_2$ .                                                      | <b>127</b>  |
| <b>Tableau (III.3.1)</b> | Paramètres de maille $a, b, c$ , l'angle $\beta$ , et le volume $V$ de la maille conventionnelle du composé monoclinique $NaAlSe_2$ calculés à l'aide de l'approximation GGA-PBE à 0 GPa comparé à d'autres résultats expérimentaux.               | <b>131</b>  |
| <b>Tableau (III.3.2)</b> | Positions atomiques calculées et expérimentales de composé monoclinique $NaAlSe_2$ .                                                                                                                                                               | <b>131</b>  |

- Tableau (III.3.3)** Valeurs calculées des constantes élastiques  $C_{ij}$ , de la phase monoclinique du composé  $\text{NaAlSe}_2$  à pression nulle, en utilisant l'approximation GGA-PBE. **135**
- Tableau (III.3.4)** Valeurs calculées avec l'approximation GGA-PBE, de module de compression  $B$ , module de cisaillement  $G$ , module de Young  $E$ , rapport de poisson  $\nu$ , dureté Vickers  $H_V$ , le facteur d'anisotropie universel  $A^U$ , température de Debye  $\theta_D$  et la vitesse moyenne de l'onde élastique  $v_m$  du composé monoclinique  $\text{NaAlSe}_2$  à pression nulle. **136**

## Listes des figures

| <b>Figure</b>           | <b>Titre</b>                                                                                                                                                                                              | <b>Page</b> |
|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| <b>Figure (I.1)</b>     | Images TEM des nanocristaux de $\text{CuInSe}_2$ synthétisés par heating-up                                                                                                                               | 07          |
| <b>Figure (I.2)</b>     | Echantillon du cristal orthorhombique $\text{LiInSe}_2$ ; l'épaisseur de l'échantillon est de 0,5 mm                                                                                                      | 09          |
| <b>Figure (I.3)</b>     | (a) Représentation schématique de la maille conventionnelle des composés tétraonaux $\text{NaAlX}_2$ , (b) deux tétraèdre $\text{AlX}_4$ , (c) deux octaèdre $\text{NaX}_8$                               | 13          |
| <b>Figure (I.4)</b>     | Diagramme des bandes d'énergie simplifié                                                                                                                                                                  | 15          |
| <b>Figure (I.5)</b>     | composantes du tenseur des contraintes appliquées sur un cube                                                                                                                                             | 17          |
| <b>Figure (II.1)</b>    | La description réaliste des électrons (à gauche) est abandonnée au profit de la densité électronique (à droite) avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)                                   | 37          |
| <b>Figure (II.2)</b>    | Illustration de la classification de Perdew des fonctionnelles DFT                                                                                                                                        | 43          |
| <b>Figure (II.3)</b>    | Diagramme de résolution des équations de Kohn-Sham                                                                                                                                                        | 48          |
| <b>Figure (III.1.1)</b> | Evolution de l'énergie totale des composés tétraonaux (a) $\text{NaAlO}_2$ , (b) $\text{NaAlS}_2$ , et (c) $\text{NaAlSe}_2$ , et (d) $\text{NaAlTe}_2$ en fonction de l'énergie de coupure               | 56          |
| <b>Figure (III.1.2)</b> | Evolution de l'énergie totale des composés tétraonaux (a) $\text{NaAlO}_2$ , (b) $\text{NaAlS}_2$ , et (c) $\text{NaAlSe}_2$ , et (d) $\text{NaAlTe}_2$ en fonction des points spéciaux $\text{Nkpt}$     | 57          |
| <b>Figure (III.1.3)</b> | Structure des bandes d'énergie du composé ternaire chalcogénure $\text{NaAlO}_2$ , selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin calculée avec l'approximation GGA-PBE        | 61          |
| <b>Figure (III.1.4)</b> | Structure des bandes d'énergie du composé ternaire chalcogénure $\text{NaAlS}_2$ , selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin calculée avec l'approximation GGA-PBE        | 62          |
| <b>Figure (III.1.5)</b> | Structure des bandes d'énergie du composé ternaire chalcogénure $\text{NaAlSe}_2$ , selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin calculée avec l'approximation GGA-PBE       | 62          |
| <b>Figure (III.1.6)</b> | Structure des bandes d'énergie du composé ternaire chalcogénure $\text{NaAlTe}_2$ , selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin calculée avec l'approximation GGA-PBE       | 63          |
| <b>Figure (III.1.7)</b> | Structure des bandes d'énergie du composé ternaire chalcogénure $\text{NaAlO}_2$ , selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin calculée avec la fonctionnelle hybride HSE06 | 64          |

|                          |                                                                                                                                                                                                                                |           |
|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Figure (III.1.8)</b>  | <i>Structure des bandes d'énergie du composé ternaire chalcogénure NaAlS<sub>2</sub>, selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin calculée avec la fonctionnelle hybride HSE06</i>               | <b>65</b> |
| <b>Figure (III.1.9)</b>  | <i>Structure des bandes d'énergie du composé ternaire chalcogénure NaAlSe<sub>2</sub>, selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin calculée avec la fonctionnelle hybride HSE06</i>              | <b>65</b> |
| <b>Figure (III.1.10)</b> | <i>Structure des bandes d'énergie du composé ternaire chalcogénure NaAlTe<sub>2</sub>, selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin calculée avec la fonctionnelle hybride HSE06</i>              | <b>66</b> |
| <b>Figure (III.1.11)</b> | <i>Diagrammes de la densité d'états électroniques pour le composé tétragonale NaAlO<sub>2</sub>, calculée avec l'approximation (GGA-PBE)</i>                                                                                   | <b>69</b> |
| <b>Figure (III.1.12)</b> | <i>Diagrammes de la densité d'états électroniques pour le composé tétragonale NaAlS<sub>2</sub>, calculée avec l'approximation (GGA-PBE)</i>                                                                                   | <b>69</b> |
| <b>Figure (III.1.13)</b> | <i>Diagrammes de la densité d'états électroniques pour le composé tétragonale NaAlSe<sub>2</sub>, calculée avec l'approximation (GGA-PBE)</i>                                                                                  | <b>70</b> |
| <b>Figure (III.1.14)</b> | <i>Diagrammes de la densité d'états électroniques pour le composé tétragonale NaAlTe<sub>2</sub>, calculée avec l'approximation (GGA-PBE)</i>                                                                                  | <b>70</b> |
| <b>Figure (III.1.15)</b> | <i>Densité de charges électronique calculée avec l'approximation GGA-PBE pour le composé tétragonale NaAlO<sub>2</sub></i>                                                                                                     | <b>73</b> |
| <b>Figure (III.1.16)</b> | <i>Densité de charges électronique calculée avec l'approximation GGA-PBE pour le composé tétragonale NaAlS<sub>2</sub></i>                                                                                                     | <b>73</b> |
| <b>Figure (III.1.17)</b> | <i>Densité de charges électronique calculée avec l'approximation GGA-PBE pour le composé tétragonale NaAlSe<sub>2</sub></i>                                                                                                    | <b>74</b> |
| <b>Figure (III.1.18)</b> | <i>Densité de charges électronique calculée avec l'approximation GGA-PBE pour le composé tétragonale NaAlTe<sub>2</sub></i>                                                                                                    | <b>74</b> |
| <b>Figure (III.1.19)</b> | <i>Représentation 3D de la dépendance du module de compression B suivant les 3 directions cristallographiques, avec une représentation 2D dans les plans (xy), (xz) et (yz) pour le composé tétragonale NaAlO<sub>2</sub></i>  | <b>81</b> |
| <b>Figure (III.1.20)</b> | <i>Représentation 3D de la dépendance du module de compression B suivant les 3 directions cristallographiques, avec une représentation 2D dans les plans (xy), (xz) et (yz) pour le composé tétragonale NaAlS<sub>2</sub></i>  | <b>81</b> |
| <b>Figure (III.1.21)</b> | <i>Représentation 3D de la dépendance du module de compression B suivant les 3 directions cristallographiques, avec une représentation 2D dans les plans (xy), (xz) et (yz) pour le composé tétragonale NaAlSe<sub>2</sub></i> | <b>82</b> |

|                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |           |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Figure (III.1.22)</b> | <i>Représentation 3D de la dépendance du module de compression <math>B</math> suivant les 3 directions cristallographiques, avec une représentation 2D dans les plans (xy), (xz) et (yz) pour le composé tétragonale <math>\text{NaAlTe}_2</math></i>                                                                 | <b>82</b> |
| <b>Figure (III.1.23)</b> | <i>Représentation 3D de la dépendance du module de Young <math>E</math> suivant les 3 directions cristallographiques, avec une représentation 2D dans les plans (xy), (xz) et (yz) pour le composé tétragonale <math>\text{NaAlO}_2</math></i>                                                                        | <b>83</b> |
| <b>Figure (III.1.24)</b> | <i>Représentation 3D de la dépendance du module de Young <math>E</math> suivant les 3 directions cristallographiques, avec une représentation 2D dans les plans (xy), (xz) et (yz) pour le composé tétragonale <math>\text{NaAlS}_2</math></i>                                                                        | <b>84</b> |
| <b>Figure (III.1.25)</b> | <i>Représentation 3D de la dépendance du module de Young <math>E</math> suivant les 3 directions cristallographiques, avec une représentation 2D dans les plans (xy), (xz) et (yz) pour le composé tétragonale <math>\text{NaAlSe}_2</math></i>                                                                       | <b>84</b> |
| <b>Figure (III.1.26)</b> | <i>Représentation 3D de la dépendance du module de Young <math>E</math> suivant les 3 directions cristallographiques, avec une représentation 2D dans les plans (xy), (xz) et (yz) pour le composé tétragonal <math>\text{NaAlTe}_2</math></i>                                                                        | <b>85</b> |
| <b>Figure (III.1.27)</b> | <i>Evolution de la partie imaginaire <math>\varepsilon_2(\omega)</math> et la partie réelle <math>\varepsilon_1(\omega)</math> de la fonction diélectrique, en fonction de l'énergie des photons incidents, pour différentes polarisations de la lumière dans le composé tétragonale <math>\text{NaAlO}_2</math></i>  | <b>87</b> |
| <b>Figure (III.1.28)</b> | <i>Evolution de la partie imaginaire <math>\varepsilon_2(\omega)</math> et la partie réelle <math>\varepsilon_1(\omega)</math> de la fonction diélectrique, en fonction de l'énergie des photons incidents, pour différentes polarisations de la lumière dans le composé tétragonale <math>\text{NaAlS}_2</math></i>  | <b>87</b> |
| <b>Figure (III.1.29)</b> | <i>Evolution de la partie imaginaire <math>\varepsilon_2(\omega)</math> et la partie réelle <math>\varepsilon_1(\omega)</math> de la fonction diélectrique, en fonction de l'énergie des photons incidents, pour différentes polarisations de la lumière dans le composé tétragonale <math>\text{NaAlSe}_2</math></i> | <b>88</b> |
| <b>Figure (III.1.30)</b> | <i>Evolution de la partie imaginaire <math>\varepsilon_2(\omega)</math> et la partie réelle <math>\varepsilon_1(\omega)</math> de la fonction diélectrique, en fonction de l'énergie des photons incidents, pour différentes polarisations de la lumière dans le composé tétragonale <math>\text{NaAlTe}_2</math></i> | <b>88</b> |
| <b>Figure (III.1.31)</b> | <i>Evolution de coefficient d'absorption <math>\alpha(\omega)</math> du composé tétragonale <math>\text{NaAlO}_2</math>, en fonction de l'énergie de photon incident pour différentes polarisations de la lumière. Les lignes pointillées vertes verticales déterminent les frontières du spectre visible</i>         | <b>90</b> |
| <b>Figure (III.1.32)</b> | <i>Evolution de coefficient d'absorption <math>\alpha(\omega)</math> du composé tétragonale <math>\text{NaAlS}_2</math>, en fonction de l'énergie de photon incident pour différentes polarisations de la lumière. Les lignes pointillées vertes verticales déterminent les frontières du spectre visible</i>         | <b>90</b> |

|                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |            |
|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Figure (III.1.33)</b> | <i>Evolution de coefficient d'absorption <math>\alpha(\omega)</math> du composé tétragonale NaAlSe<sub>2</sub>, en fonction de l'énergie de photon incident pour différentes polarisations de la lumière. Les lignes pointillées vertes verticales déterminent les frontières du spectre visible</i>         | <b>91</b>  |
| <b>Figure (III.1.34)</b> | <i>Evolution de coefficient d'absorption <math>\alpha(\omega)</math> du composé tétragonale NaAlTe<sub>2</sub>, en fonction de l'énergie de photon incident pour différentes polarisations de la lumière. Les lignes pointillées vertes verticales déterminent les frontières du spectre visible</i>         | <b>91</b>  |
| <b>Figure (III.1.35)</b> | <i>Evolution de l'indice de réfraction <math>n(\omega)</math>, le coefficient d'extinction <math>k(\omega)</math>, et la biréfringence <math>\Delta n(\omega)</math> du composé tétragonale NaAlO<sub>2</sub> en fonction de l'énergie du photon incident, pour différentes polarisations de la lumière</i>  | <b>93</b>  |
| <b>Figure (III.1.36)</b> | <i>Evolution de l'indice de réfraction <math>n(\omega)</math>, le coefficient d'extinction <math>k(\omega)</math>, et la biréfringence <math>\Delta n(\omega)</math> du composé tétragonale NaAlS<sub>2</sub> en fonction de l'énergie du photon incident, pour différentes polarisations de la lumière</i>  | <b>93</b>  |
| <b>Figure (III.1.37)</b> | <i>Evolution de l'indice de réfraction <math>n(\omega)</math>, le coefficient d'extinction <math>k(\omega)</math>, et la biréfringence <math>\Delta n(\omega)</math> du composé tétragonale NaAlSe<sub>2</sub> en fonction de l'énergie du photon incident, pour différentes polarisations de la lumière</i> | <b>94</b>  |
| <b>Figure (III.1.38)</b> | <i>Evolution de l'indice de réfraction <math>n(\omega)</math>, le coefficient d'extinction <math>k(\omega)</math>, et la biréfringence <math>\Delta n(\omega)</math> du composé tétragonale NaAlTe<sub>2</sub> en fonction de l'énergie du photon incident, pour différentes polarisations de la lumière</i> | <b>94</b>  |
| <b>Figure (III.1.39)</b> | <i>Evolution des valeurs de l'indice de réfraction statique <math>n(0)</math> calculées avec la GGA-PBE, et avec les relations empiriques de Moss, Ravindra, Herve-Vandamme, Reddy, Kumar-Singh, Tripathy (1), Tripathy (2) pour les composés NaAlX<sub>2</sub> (X=O, S, Se, Te)</i>                         | <b>97</b>  |
| <b>Figure (III.1.40)</b> | <i>Variation de la réflectivité <math>R(\omega)</math>, la fonction de perte d'énergie de l'électron <math>L(\omega)</math> pour le composé tétragonale NaAlO<sub>2</sub> en fonction de l'énergie du photon incident, pour différentes polarisations de la lumière</i>                                      | <b>99</b>  |
| <b>Figure (III.1.41)</b> | <i>Variation de la réflectivité <math>R(\omega)</math>, la fonction de perte d'énergie de l'électron <math>L(\omega)</math> pour le composé tétragonale NaAlS<sub>2</sub> en fonction de l'énergie du photon incident, pour différentes polarisations de la lumière</i>                                      | <b>100</b> |
| <b>Figure (III.1.42)</b> | <i>Variation de la réflectivité <math>R(\omega)</math>, la fonction de perte d'énergie de l'électron <math>L(\omega)</math> pour le composé tétragonale NaAlSe<sub>2</sub> en fonction de l'énergie du photon incident, pour différentes polarisations de la lumière</i>                                     | <b>100</b> |
| <b>Figure (III.1.43)</b> | <i>Variation de la réflectivité <math>R(\omega)</math> et la fonction de perte d'énergie de l'électron <math>L(\omega)</math> pour le composé tétragonale NaAlTe<sub>2</sub> en fonction de l'énergie du photon incident, pour différentes polarisations de la lumière</i>                                   | <b>101</b> |

|                          |                                                                                                                                                                                                                                                            |            |
|--------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Figure (III.2.1)</b>  | <i>Variation des paramètres de maille <math>a</math> et <math>c</math>, le rapport <math>(c/a)</math> et le volume de la maille conventionnelle <math>V</math>, en fonction de la pression pour le composé <math>\text{NaAlO}_2</math>.</i>                | <b>107</b> |
| <b>Figure (III.2.2)</b>  | <i>Variation des paramètres de maille <math>a</math> et <math>c</math>, le rapport <math>(c/a)</math> et le volume de la maille conventionnelle <math>V</math>, en fonction de la pression hydrostatique pour le composé <math>\text{NaAlS}_2</math>.</i>  | <b>107</b> |
| <b>Figure (III.2.3)</b>  | <i>Variation des paramètres de maille <math>a</math> et <math>c</math>, le rapport <math>(c/a)</math> et le volume de la maille conventionnelle <math>V</math>, en fonction de la pression hydrostatique pour le composé <math>\text{NaAlSe}_2</math>.</i> | <b>108</b> |
| <b>Figure (III.2.4)</b>  | <i>Variation des paramètres de maille <math>a</math> et <math>c</math>, le rapport <math>(c/a)</math> et le volume de la maille conventionnelle <math>V</math>, en fonction de la pression hydrostatique pour le composé <math>\text{NaAlTe}_2</math>.</i> | <b>108</b> |
| <b>Figure (III.2.5)</b>  | <i>Evolution de l'énergie du gap <math>E_g</math>, en fonction de l'augmentation de la pression hydrostatique appliquée, pour le composé tétragonale <math>\text{NaAlO}_2</math>, calculée avec l'approximation GGA-PBE, et la HSE06.</i>                  | <b>110</b> |
| <b>Figure (III.2.6)</b>  | <i>Evolution de l'énergie du gap <math>E_g</math>, en fonction de l'augmentation de la pression hydrostatique appliquée, pour le composé tétragonale <math>\text{NaAlS}_2</math>, calculée avec l'approximation GGA-PBE, et la HSE06.</i>                  | <b>110</b> |
| <b>Figure (III.2.7)</b>  | <i>Evolution de l'énergie du gap <math>E_g</math>, en fonction de l'augmentation de la pression hydrostatique appliquée sur le composé tétragonale <math>\text{NaAlSe}_2</math>, calculée avec l'approximation GGA-PBE, et la HSE06.</i>                   | <b>111</b> |
| <b>Figure (III.2.8)</b>  | <i>Evolution de l'énergie du gap <math>E_g</math>, en fonction de l'augmentation de la pression hydrostatique appliquée, pour le composé tétragonale <math>\text{NaAlTe}_2</math>, calculée avec l'approximation GGA-PBE, et la HSE06.</i>                 | <b>111</b> |
| <b>Figure (III.2.9)</b>  | <i>Variation des constantes élastiques <math>C_{ij}</math> de la structure tétragonale du composé <math>\text{NaAlO}_2</math>, en fonction de l'augmentation de la pression hydrostatique, calculées à l'aide de l'approximation GGA-PBE.</i>              | <b>112</b> |
| <b>Figure (III.2.10)</b> | <i>Variations des constantes élastiques <math>C_{ij}</math> de la structure tétragonale du composé <math>\text{NaAlS}_2</math>, en fonction de la pression hydrostatique, calculés à l'aide de l'approximation GGA-PBE.</i>                                | <b>113</b> |
| <b>Figure (III.2.11)</b> | <i>Variations des constantes élastiques <math>C_{ij}</math> de la structure tétragonale du composé <math>\text{NaAlSe}_2</math>, en fonction de l'augmentation de la pression hydrostatique, calculés à l'aide de l'approximation GGA-PBE.</i>             | <b>113</b> |

|                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                      |            |
|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Figure (III.2.12)</b> | <i>Variation des constants élastiques <math>C_{ij}</math> de la structure tétragonale du composé <math>\text{NaAlTe}_2</math>, en fonction de l'augmentation de la pression hydrostatique, calculés à l'aide de l'approximation GGA-PBE.</i>                                         | <b>114</b> |
| <b>Figure (III.2.13)</b> | <i>Evolution des modules de compression <math>B_H</math>, de cisaillement <math>G_H</math> et de Young <math>E_H</math> en fonction de la pression hydrostatique pour le composé tétragonale <math>\text{NaAlO}_2</math>.</i>                                                        | <b>115</b> |
| <b>Figure (III.2.14)</b> | <i>Evolution des modules de compression <math>B_H</math>, de cisaillement <math>G_H</math> et de Young <math>E_H</math> en fonction de la pression hydrostatique pour le composé tétragonale <math>\text{NaAlS}_2</math>.</i>                                                        | <b>116</b> |
| <b>Figure (III.2.15)</b> | <i>Evolution des modules de compression <math>B_H</math>, de cisaillement <math>G_H</math> et de Young <math>E_H</math> en fonction de la pression hydrostatique pour le composé tétragonale <math>\text{NaAlSe}_2</math>.</i>                                                       | <b>116</b> |
| <b>Figure (III.2.16)</b> | <i>Evolution des modules de compression <math>B_H</math>, de cisaillement <math>G_H</math> et de Young <math>E_H</math> en fonction de la pression hydrostatique pour le composé tétragonale <math>\text{NaAlTe}_2</math>.</i>                                                       | <b>117</b> |
| <b>Figure (III.2.17)</b> | <i>Evolution du rapport de Pugh en fonction de la pression hydrostatique pour les structures tétragonales <math>\text{NaAlX}_2</math>. Les lignes pointillées vertes représentent la valeur critique <math>B_H/G_H = 1.75</math>.</i>                                                | <b>117</b> |
| <b>Figure (III.2.18)</b> | <i>La dépendance des critères de stabilité mécanique <math>M1</math>, <math>M2</math>, <math>M3</math>, <math>M4</math>, <math>M5</math>, <math>M6</math> et <math>M7</math> avec la variation de la pression appliquée sur le composé tétragonale <math>\text{NaAlO}_2</math>.</i>  | <b>118</b> |
| <b>Figure (III.2.19)</b> | <i>La dépendance des critères de stabilité mécanique <math>M1</math>, <math>M2</math>, <math>M3</math>, <math>M4</math>, <math>M5</math>, <math>M6</math> et <math>M7</math> avec la variation de la pression appliquée sur le composé tétragonale <math>\text{NaAlS}_2</math>.</i>  | <b>119</b> |
| <b>Figure (III.2.20)</b> | <i>La dépendance des critères de stabilité mécanique <math>M1</math>, <math>M2</math>, <math>M3</math>, <math>M4</math>, <math>M5</math>, <math>M6</math> et <math>M7</math> avec la variation de la pression appliquée sur le composé tétragonale <math>\text{NaAlSe}_2</math>.</i> | <b>119</b> |
| <b>Figure (III.2.21)</b> | <i>La dépendance des critères de stabilité mécanique <math>M1</math>, <math>M2</math>, <math>M3</math>, <math>M4</math>, <math>M5</math>, <math>M6</math> et <math>M7</math> avec la variation de la pression appliquée sur le composé tétragonale <math>\text{NaAlTe}_2</math>.</i> | <b>120</b> |
| <b>Figure (III.2.22)</b> | <i>Evolution de la partie réelle <math>\varepsilon_1(\omega)</math> en fonction de l'énergie des photons incidents dans la direction <math>[100]</math> pour différentes valeurs de la pression pour les composés tétragonaux <math>\text{NaAlX}_2</math>.</i>                       | <b>121</b> |

|                          |                                                                                                                                                                                                                                                                    |            |
|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Figure (III.2.23)</b> | <i>Evolution de la partie imaginaire <math>\varepsilon_2(\omega)</math> en fonction de l'énergie des photons incidents dans la direction [100] pour différentes valeurs de la pression pour les composés NaAlX<sub>2</sub>.</i>                                    | <b>122</b> |
| <b>Figure (III.2.24)</b> | <i>Evolution de la constante diélectrique statique <math>\varepsilon_1(0)</math> pour différentes polarisations des photons incidents en fonction de la pression pour les composés NaAlX<sub>2</sub>.</i>                                                          | <b>122</b> |
| <b>Figure (III.2.25)</b> | <i>Evolution de l'indice de réfraction <math>n(\omega)</math> en fonction de l'énergie des photons incidents pour différentes valeurs de la pression pour les composés NaAlX<sub>2</sub>.</i>                                                                      | <b>123</b> |
| <b>Figure (III.2.26)</b> | <i>Evolution du coefficient d'extinction <math>k(\omega)</math> avec l'énergie des photons incidents pour différentes valeurs de la pression pour les composés NaAlX<sub>2</sub>.</i>                                                                              | <b>124</b> |
| <b>Figure (III.2.27)</b> | <i>Variation de l'indice de réfraction statique <math>n(0)</math> en fonction de la pression, calculer avec GGA-PBE pour les composés NaAlX<sub>2</sub>.</i>                                                                                                       | <b>124</b> |
| <b>Figure (III.2.28)</b> | <i>Evolution du coefficient d'absorption <math>\alpha(\omega)</math> en fonction de l'énergie des photons incidents polarisés dans la direction [100] pour différentes valeurs de la pression, calculée avec la GGA-PBE pour les structures NaAlX<sub>2</sub>.</i> | <b>125</b> |
| <b>Figure (III.2.29)</b> | <i>Evolution la fonction de perte d'énergie de l'électron ELF en fonction de l'énergie des photons incidents polarisés dans la direction [100] pour différentes valeurs de la pression, calculée avec la GGA-PBE pour les structures NaAlX<sub>2</sub>.</i>        | <b>126</b> |
| <b>Figure (III.3.1)</b>  | <i>La maille conventionnelle de la phase monoclinique du composé ternaire chalcogénure NaAlSe<sub>2</sub> tracée à l'aide du code CASTEP.</i>                                                                                                                      | <b>130</b> |
| <b>Figure (III.3.2)</b>  | <i>Structure des bandes d'énergie du composé monoclinique NaAlSe<sub>2</sub>, selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin calculée avec l'approximation GGA-PBE.</i>                                                                 | <b>132</b> |
| <b>Figure (III.3.3)</b>  | <i>Structure des bandes d'énergie du composé monoclinique NaAlSe<sub>2</sub>, selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin calculée avec l'approximation HSE06.</i>                                                                   | <b>133</b> |
| <b>Figure (III.3.4)</b>  | <i>Diagrammes de la densité d'états électroniques pour le composé monoclinique NaAlSe<sub>2</sub>, calculé à l'aide de l'approximation (GGA-PBE).</i>                                                                                                              | <b>134</b> |

|                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |            |
|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Figure (III.3.5)</b>  | <i>Variations de la partie réelle <math>\epsilon_1(\omega)</math> et imaginaire <math>\epsilon_2(\omega)</math> de la fonction diélectrique du composé monoclinique NaAlSe<sub>2</sub> en fonction de l'énergie du photon incident pour différentes polarisations de la lumière incidente. Calculée avec la GGA-PBE.</i>                   | <b>137</b> |
| <b>Figure (III.3.6)</b>  | <i>Evolution de l'indice de réfraction <math>n(\omega)</math>, le coefficient d'extinction <math>k(\omega)</math> du composé monoclinique NaAlSe<sub>2</sub> en fonction de l'énergie du photon incident, pour différentes polarisations de la lumière, calculée avec la GGA-PBE</i>                                                       | <b>138</b> |
| <b>Figure (III.3.7)</b>  | <i>Evolutions de coefficient d'absorption <math>\alpha(\omega)</math> du composé monoclinique NaAlSe<sub>2</sub> en fonction de l'énergie du photon incident pour différentes polarisations de la lumière incidente, calculée avec la GGA-PBE. Les lignes pointillées marrons verticales déterminent les frontières du spectre visible</i> | <b>139</b> |
| <b>Figure (III.3.8)</b>  | <i>Evolution de la fonction de perte d'énergie de l'électron <math>ELF(\omega)</math> dans le composé monoclinique NaAlSe<sub>2</sub> en fonction de l'énergie du photon incident, pour différentes polarisations de la lumière, calculée avec la GGA-PBE</i>                                                                              | <b>140</b> |
| <b>Figure (III.3.9)</b>  | <i>Evolution de la réflectivité <math>R(\omega)</math> dans le composé monoclinique NaAlSe<sub>2</sub> en fonction de l'énergie du photon incident, pour différentes polarisations de la lumière calculée avec la GGA-PBE</i>                                                                                                              | <b>141</b> |
| <b>Figure (III.3.10)</b> | <i>Variations de l'enthalpie <math>H</math> des deux phases tétragonale et monoclinique du composé NaAlSe<sub>2</sub>, sous l'effet de différentes pressions</i>                                                                                                                                                                           | <b>142</b> |

## Sommaire

|                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Introduction générale.....                                                                | 01 |
| <b>Chapitre I Généralités sur les composés ternaires chalcogénures <math>ABX_N</math></b> |    |
| I.1. Introduction.....                                                                    | 06 |
| I.2. Famille des composés ternaires chalcogénures $ABX_N$ .....                           | 06 |
| I.3. Famille des composés ternaires chalcogénures $ABX_2$ .....                           | 07 |
| 1.3.1. Etat d'art des composés chalcogénures $ABX_2$ .....                                | 07 |
| 1.3.2. Propriétés structurales des composées chalcogénures $ABX_2$ .....                  | 11 |
| I.4. Les composés ternaires chalcogénures tétraonaux $NaAlX_2$ (X= Se, Te) .....          | 12 |
| I.5. Rappels de quelques grandeurs physiques .....                                        | 13 |
| I.5.1. Propriétés structurales .....                                                      | 13 |
| I.5.1.1. L'enthalpie H .....                                                              | 13 |
| I.5.1.2. L'énergie libre de Gibbs (enthalpie libre) G .....                               | 14 |
| I.5.1.3. Définition de l'entropie S .....                                                 | 14 |
| I.5.1.4. Energie de cohésion .....                                                        | 14 |
| I.5.2. Propriétés électroniques .....                                                     | 14 |
| I.5.2.1. Structure des bandes d'énergies .....                                            | 14 |
| I.5.2.2. Densité d'état électronique .....                                                | 16 |
| I.5.2.3. Population de Mulliken et transfert de la charge .....                           | 16 |
| I.5.3. Propriétés élastiques .....                                                        | 17 |
| I.5.3.1. Définition de l'élasticité .....                                                 | 17 |
| I.5.3.2. Tenseur des contraintes .....                                                    | 17 |
| I.5.3.3. Tenseur des déformations .....                                                   | 18 |
| I.5.3.4. Relation linéaire entre contrainte et déformation (La loi de Hooke) .....        | 19 |
| I.5.3.5. Modules d'élasticité .....                                                       | 20 |
| I.5.3.5.1. Module de compression $B$ .....                                                | 20 |
| I.5.3.5.2. Module de cisaillement $G$ .....                                               | 20 |
| I.5.3.5.3. Module de Young $E$ .....                                                      | 21 |
| I.5.3.5.4. Rapport de poisson $\nu$ .....                                                 | 21 |
| I.5.3.6. L'anisotropie élastique .....                                                    | 21 |
| I.5.3.6.1. Facteur d'anisotropie universel $A^U$ .....                                    | 21 |
| I.5.3.7. Prédiction du comportement mécanique du solide .....                             | 22 |

|                                                                                                         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I.5.3.8. Température de Debye .....                                                                     | 22 |
| I.5.3.9. Stabilité mécanique d'une phase tétragonale à l'équilibre et sous pression hydrostatique ..... | 22 |
| I.5.3.10. Stabilité mécanique d'une phase Monoclinique à pression nulle .....                           | 23 |
| I.5.4. Propriétés optiques .....                                                                        | 23 |
| I.5.4.1. La fonction diélectrique .....                                                                 | 23 |
| I.5.4.2. L'indice de réfraction .....                                                                   | 24 |
| I.5.4.3. L'absorption .....                                                                             | 25 |
| I.5.4.4. La réflectivité .....                                                                          | 25 |
| I.5.4.5. La fonction de perte d'énergies des électron (ELF) .....                                       | 25 |
| Bibliographie .....                                                                                     | 26 |

## ***Chapitre II Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)***

|                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
| II.1. Introduction .....                                                            | 32 |
| II.2. Définition de la théorie DFT .....                                            | 33 |
| II.3. L'équation de Schrödinger .....                                               | 33 |
| II.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer .....                                     | 35 |
| II.3.2. Approximation de Hartree et Hartree-Fock .....                              | 36 |
| II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....                         | 37 |
| II.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn .....                                        | 38 |
| II.4.2. Approche de Kohn et Sham .....                                              | 39 |
| II.4.3. Echange et corrélation .....                                                | 40 |
| II.4.3.1. Approximation de la densité locale (LDA) .....                            | 41 |
| II.4.3.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA) .....                          | 42 |
| II.4.3.3. Fonctionnelles hybrides .....                                             | 43 |
| II.5. Les Pseudo potentiels .....                                                   | 44 |
| II.5.1. Pseudopotentiels à norme conservée (Norm-Conserving Pseudopotentials) ..... | 45 |
| II.5.2. Pseudopotentiels de Vanderbilt (Ultrasoft) .....                            | 45 |
| II.6. Théorème de Bloch et les bases d'ondes planes .....                           | 45 |
| II.7. Résolution des équations de Kohn-Sham .....                                   | 47 |
| II.8. Discussion sur les erreurs en DFT .....                                       | 48 |
| Bibliographie .....                                                                 | 50 |

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

#### **III.1. Propriétés physiques des composés $\text{NaAlX}_2$ (X= O, S, Se, Te) à pression nulle**

|                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| III.1.1. Introduction .....                                                                     | 54  |
| III.1.2. Méthode de calcul .....                                                                | 54  |
| III.1.2.1. Paramètres de calcul .....                                                           | 54  |
| III.1.2.2. Etude de convergence des paramètres Ecut et Nkpts .....                              | 55  |
| III.1.3. Propriétés structurales des composés $\text{NaAlX}_2$ .....                            | 57  |
| III.1.4. Propriétés électroniques des composés tétraonaux $\text{NaAlX}_2$ à l'équilibre .....  | 60  |
| III.1.4.1. Structure des bandes d'énergie .....                                                 | 60  |
| III.1.4.2. La densité d'états électronique .....                                                | 66  |
| III.1.4.3. Transfert de la charge et population de Mulliken .....                               | 71  |
| III.1.4.4. Densité de la charge électronique .....                                              | 72  |
| III.1.5. Propriétés élastiques des composés tétraonaux $\text{NaAlX}_2$ (X= O, S, Se, Te) ..... | 74  |
| III.1.5.1. Les constants élastiques $C_{ij}$ .....                                              | 75  |
| III.1.5.2. Anisotropie élastique .....                                                          | 80  |
| III.1.6. Propriétés optiques des composés $\text{NaAlX}_2$ .....                                | 85  |
| III.1.6.1. La fonction diélectrique .....                                                       | 85  |
| III.1.6.2. Le coefficient d'absorption .....                                                    | 89  |
| III.1.6.3. L'indice de réfraction .....                                                         | 91  |
| III.1.6.4. La réflectivité et la fonction de perte de l'énergie des électrons ELF .....         | 97  |
| III.1.7. Conclusion .....                                                                       | 101 |
| Bibliographie .....                                                                             | 103 |

#### **III.2. Etude de l'effet de pression sur les propriétés physiques des composés $\text{NaAlX}_2$ dans la phase tétraonale**

|                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| III.2.1. Introduction .....                                                                        | 106 |
| III.2.2. Effet de la pression sur les propriétés structurales des composés $\text{NaAlX}_2$ .....  | 106 |
| III.2.3. Effet de la pression sur les propriétés électroniques des composés $\text{NaAlX}_2$ ..... | 109 |
| III.2.3.1. Effet de pression sur le gap électronique $E_g$ .....                                   | 109 |
| III.2.4. Effet de la pression sur les propriétés élastiques des composés $\text{NaAlX}_2$ .....    | 112 |
| III.2.4.1. Effet de pression sur les constants élastiques $C_{ij}$ .....                           | 112 |
| III.2.4.2. Effet de pression sur les modules d'élasticité .....                                    | 114 |
| III.2.5. Effet de la pression sur les propriétés optiques des composés $\text{NaAlX}_2$ .....      | 120 |

|                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| III.2.5.1. Effet de la pression sur la fonction diélectrique .....                              | 120 |
| III.2.5.2. Effet de la pression sur l'indice de réfraction complexe .....                       | 123 |
| III.2.5.3. Effet de la pression sur l'absorption des composés NaAlX <sub>2</sub> .....          | 125 |
| III.2.5.4. Effet de la pression sur la fonction de perte d'énergie des électrons ELF .....      | 126 |
| III.2.6. Conclusion .....                                                                       | 127 |
| <b>III.3. Changement de phase mono-tétra du composé NaAlSe<sub>2</sub> sous pression</b>        |     |
| III.3.1. Introduction .....                                                                     | 129 |
| III.3.2. Propriété physiques du composé monoclinique NaAlSe <sub>2</sub> à pression nulle ..... | 130 |
| III.3.2.1. Propriétés structurales .....                                                        | 130 |
| III.3.2.2. Propriétés électroniques du composé monoclinique NaAlSe <sub>2</sub> .....           | 131 |
| III.3.2.2.1. Structure des bandes d'énergie .....                                               | 131 |
| III.3.2.2.2. Densité d'états électronique .....                                                 | 133 |
| III.3.2.3. Propriétés élastiques .....                                                          | 134 |
| III.3.2.4. Propriétés optiques .....                                                            | 136 |
| III.3.2.4.1. La fonction diélectrique .....                                                     | 136 |
| III.3.2.4.2. L'indice de réfraction complexe .....                                              | 137 |
| III.3.2.4.3. Le coefficient d'absorption .....                                                  | 138 |
| III.3.2.4.4. La fonction de perte d'énergie de l'électron ELF .....                             | 139 |
| III.3.2.4.5. La réflectivité .....                                                              | 140 |
| III.3.3. Changement de phase mono-tétra du composé NaAlSe <sub>2</sub> .....                    | 141 |
| III.3.4. Conclusion .....                                                                       | 142 |
| Bibliographie .....                                                                             | 144 |
| Conclusion générale .....                                                                       | 145 |

### ***Introduction générale***

Depuis l'antiquité, les matériaux font partie du quotidien de l'homme. Durant toute l'histoire de l'humanité, ces matériaux ont souvent été la clé de l'essor du développement et des progrès technologiques. Au fil du temps, ces matériaux sont devenus très variés, plus résistants et plus intelligents pour donner aux objets qui nous entourent de nouvelles fonctionnalités. De nos jours, avec le développement et la progression des domaines de la technologie moderne, la découverte de grandes familles de matériaux qui répond aux enjeux technologiques dans les domaines de l'environnement, de l'énergie, de la santé, de la communication et des technologies de l'information est devenue une tâche essentielle mais souvent coûteuse. Par conséquent, la recherche et le développement dans le domaine des nouveaux matériaux sont importants car ils conditionnent en grande partie les avancées scientifiques et les innovations technologiques de demain.

La science des matériaux étudie la relation entre les propriétés physico-chimiques, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux. Cette discipline qui se focalise sur l'étude des propriétés mécaniques, chimiques, thermiques, électriques, optiques et magnétiques des matériaux a été essentiellement d'une nature expérimentale. Les méthodes expérimentales sont généralement coûteuses et prennent beaucoup de temps. Actuellement, il est devenu possible de caractériser fidèlement les propriétés de nombreux matériaux en appliquant des méthodes basées sur les lois fondamentales de la mécanique quantique. Avec le développement des outils informatiques, les méthodes *ab-initio*, en particulier la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité, sont devenues des outils extrêmement efficaces pour déterminer les propriétés physiques des matériaux, voire même la prédiction de nouveaux composés avec des propriétés physiques souhaitables pour des applications bien précises.

Au cours de ces dernières années les composés ternaires avec la formule chimique générale  $ABX_N$  ont fait le sujet d'étude de plusieurs travaux de recherches expérimentales et théoriques pour déterminer leurs différentes propriétés physiques ainsi que leurs différentes applications technologiques. Dans cette famille de matériaux, il existe une grande variété de compositions possibles qui dépend de la valeur de  $N$ . Citons par exemple la famille des composés ternaires avec la stœchiométrie  $ABX_4$  [1,2], les pérovskites  $ABX_3$  [3,4] et les composés  $ABX_2$  [5-12].

Durant les dernières années, les composés ternaires chalcogénures  $ABX_2$  ( $X = O, S, Se, Te$ ) suscitent un regain d'intérêt incontestable. Ces matériaux sont connus pour être des semi-conducteurs prometteurs pour plusieurs domaines technologiques tel-que l'électro-optiques et l'optique non-linéaires comme le démontrent le nombre important des études et publications parues sur ce sujet [5-9]. Récemment, les composés ternaires chalcogénures de la famille  $ABX_2$ , en particuliers les composés qui ne contiennent pas des éléments chimiques toxiques ou rares, ont été le sujet de plusieurs études expérimentales, dû à leurs propriétés physiques exceptionnelles [7]. La plupart des composés de cette famille sont des semi-conducteurs avec une énergie du gap  $E_g$  situé dans une large gamme d'énergie allant de 0,9 eV jusqu'à 4,0 eV [7]. Certaines études montrent que les composés  $ABX_2$  sont des matériaux magnétiques ou half métalliques lorsque l'atome B est un métal de transition ( $B = Fe, Co, Mn$ ) [10-12].

Cette thèse porte sur l'étude théorique des différentes propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés ternaires chalcogénures à base de sodium  $NaAlX_2$  ( $X = O, S, Se, Te$ ) par la volonté d'expliquer et de prédire de nouvelles propriétés physiques inédites de ces composés, et pour ouvrir la voie à des nouvelles applications expérimentales. Les calculs de cette étude sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, en utilisant la méthode des pseudopotentiels ultrasoft comme implémenté dans le code de calcul CASTEP.

Notre thèse s'articule principalement autour de trois chapitres. Un premier chapitre décrit brièvement l'état d'art actuel de la famille des composés ternaires avec la formule chimique générale  $ABX_N$ . Ensuite, nous avons dévoilé avec un peu de détail les composés ternaires chalcogénures ayant la formule chimique générale  $ABX_2$  (où X est un atome de chalcogénure). Des exemples expérimentaux et théoriques existant dans la littérature concernant les composés  $ABX_2$  ont été présentés dans l'objectif de mettre en évidence la grande diversité de ces composés, ainsi que leurs applications technologiques nombreuses. Nous avons terminé ce premier chapitre par un petit rappel de quelques notions physiques de base qu'on a besoin dans les autres chapitres.

Le deuxième chapitre de ce travail est consacré à la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Ainsi, nous avons présenté le problème de l'équation de Schrödinger à N corps et la méthode de résolution de ces équations proposées par Kohn et Sham. Un petit rappel sur la méthode des pseudopotentiels, est présenté dans la fin du chapitre.

Les résultats des calculs ab-initio des propriétés physiques des composés  $\text{NaAlX}_2$  avec leur analyse sont présentés dans le troisième chapitre devisé en trois parties :

- ❖ Dans la première partie, nous exposons et nous discutons les différents résultats de simulation concernant les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des quatre composés ternaires chalcogénures ciblés dans ce travail  $\text{NaAlX}_2$  ( $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) à pression nulle, menées avec une comparaison de ces résultats avec les données expérimentales disponibles dans la littérature.
- ❖ La deuxième partie est réservée à l'étude de l'effet de la pression sur les différentes propriétés physiques des composés ternaires chalcogénures  $\text{NaAlX}_2$  ( $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ). Cette partie de l'étude est basée principalement sur les critères de la stabilité mécanique de la phase tétragonale sous l'effet de la pression hydrostatique.
- ❖ La troisième partie est avisée à la recherche d'un changement de phase entre les deux phases monoclinique et tétragonale du composé synthétisé  $\text{NaAlSe}_2$ . On a commencé par une étude ab-initio des différentes propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques du composé monoclinique  $\text{NaAlSe}_2$  à pression nulle. Ensuite on a appliqué des pressions externes entre 0 GPa et 4 GPa pour un but de rechercher un changement de phase possible entre les deux phases monoclinique et tétragonale du composé ternaire  $\text{NaAlSe}_2$ .

Nous avons fini ce manuscrit par une conclusion générale qui résume les différents résultats de calcul obtenus dans ce travail.

**Bibliographie :**

- [1] A. Benmakhlouf, D. Errandonea, et al., *Ab initio study of the mechanical and electronic properties of scheelite-type  $XWO_4$  ( $X = Ca, Sr, Ba$ ) compounds*. International Journal of Modern Physics B, vol. **31**, No. 12, 1750086 (2017).
- [2] A. Benmakhlouf, D. Errandonea, et al., *New pressure-induced polymorphic transitions of anhydrous magnesium sulfate*. Dalton Transactions, Issue 15, 2017.
- [3] Miguel Anaya, et al., *ABX<sub>3</sub> Perovskites for Tandem Solar Cells*. vol. 1, Issue 4, p. 769-793, Joule (2017).
- [4] C. Li, X. Lu, W. Ding, L. Feng, Y. Gao and Z. Guo, *Formability of ABX<sub>3</sub> ( $X = F, Cl, Br, I$ ) halide perovskites*, Acta Cryst. (2008). B64, 702-707
- [5] A. Benmakhlouf et al., *Structural, elastic, electronic and optical properties of  $KAlQ_2$  ( $Q = Se, Te$ ): A DFT study*. Solid State Sciences, vol. **48**, p. 72-81, 2015.
- [6] M. Bouchenafa et al., *Theoretical investigation of the structural, elastic, electronic and optical properties of the ternary indium sulfide layered structures  $AlnS_2$  ( $A = K, Rb$  and  $Cs$ )*. Solid State Sciences, vol. **76**, p. 74-84, 2018.
- [7] M. Bouchenafa, et al., *Theoretical investigation of the structural, elastic, electronic, and optical properties of the ternary tetragonal tellurides  $KBTe_2$  ( $B = Al, In$ )*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2020. **114**: p. 105085.
- [8] Gh. Belgoumri, et al., *Insight into the structural, electronic, and elastic properties of  $AlnQ_2$  ( $A: K, Rb$ , and  $Q: S, Se, Te$ ) layered structures from first-principles calculations*, Chinese Journal of Physics, vol. **56**, Issue 3, p. 1074-1088, (2018).
- [9] N. Benmekideche, et al., *DFT study of structural, electronic and elastic properties of two polymorphs of monoclinic  $CsGaQ_2$  ( $Q = S, Se$ )*. Chinese Journal of Physics, vol. **56**, Issue 3, p. 1345-1352, 2018.
- [10] A. Benmakhlouf et al., *Prediction of half-metallic properties for the  $AMnSe_2$  ( $A=Rb, Cs$ ) compounds from first-principle calculations*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. **399**, p. 179-184, 2016.
- [11] A. Benmakhlouf et al., *Structural, half-metallic magnetism and elastic properties of the  $KMnQ_2$  ( $Q = O, S, Se, Te$ ) chalcogenides from first-principles calculations*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. **408**, p. 199-205, 2016.
- [12] A. Benmakhlouf et al., *Structural, electronic and magnetic properties of the manganese telluride layers  $AMnTe_2$  ( $A = K, Rb, Cs$ ) from first-principles calculations*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. **465**, p. 430-436, 2018.

# *Chapitre I*

## *Généralités sur les composés ternaires chalcogénures $ABX_N$*

### I.1. Introduction

Ce chapitre est organisé en trois parties principales. La première partie est réservée à la famille des composés ternaires chalcogénures de forme générale  $ABX_N$  dans laquelle nous citons brièvement quelques exemples importants. La deuxième partie est réservée à la famille des composés ternaires chalcogénures de forme  $ABX_2$  qui représente l'objectif principal de cette étude. Nous rappelons quelques exemples importants des matériaux appartenant à la famille  $ABX_2$  et leur application dans la technologie. A la fin de cette partie, nous exposons l'état d'art des composés tétragonaux  $NaAlX_2$  ( $X = O, S, Se, Te$ ) ciblés dans cette étude. Dans la troisième partie, nous faisons un petit rappel sur quelques concepts et grandeurs physiques, concernant les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des matériaux.

### I.2. Famille des composés ternaires chalcogénures $ABX_N$

La famille des composés ternaires chalcogénures de forme générale  $ABX_N$ , prend sa place dans plusieurs domaines et applications technologiques avancées. Les composés  $ABX_N$  peuvent prendre plusieurs stœchiométries tels que  $ABX_2$ ,  $ABX_3$  et  $ABX_4$  ou les atomes A, B et X prennent différentes combinaisons appartenant à l'ensemble des atomes du tableau périodique. Une telle combinaison permet de synthétiser un grand nombre de matériaux ternaires avec des propriétés physiques et chimiques très variées.

Parmi les matériaux avec la formule chimique  $ABX_3$ , les pérovskites apparaissent comme des candidats importants à intérêt majeur pour plusieurs applications technologiques avancées. Citons par exemple les composés pérovskites à base de plomb  $APbX_3$ , les composés  $AZrX_3$  et les composés  $ABX_3$  ( $A =$  atomes alcalin) qui sont des candidats potentiels pour les applications dans la technologie photovoltaïque, la thermoélectricité et l'optoélectronique [1,2].

Parmi les composés ternaires de formule chimique  $ABX_4$ , les composés chalcogénures ( $X = O, S, Se, Te$ ) ont été graduellement regardés comme des choix économiques, efficaces, évolutifs et prometteurs en raison de leur faible coût et de leur abondance dans la nature. Certains composés  $ABX_4$  tel que le  $MgSO_4$  [3], et le  $BaWO_4$  [4], sont des semi-conducteurs à large gap avec de nombreuses applications technologiques, qui incluent les milieux LASER [5], les dispositifs optoélectroniques [6-8], et les applications médicales [9].

### I.3. Famille des composés ternaires chalcogénures $ABX_2$

#### I.3.1. Etat d'art des composés chalcogénures $ABX_2$

La famille des composés  $ABX_2$  contient une grande diversité de matériaux. Les propriétés physico-chimique combinées et la stabilité structurale dans un matériau unique, permet d'avoir des systèmes  $ABX_2$  multifonctionnels, les rendant plus accessibles à un large domaine d'applications émergentes. Parmi les matériaux qui appartient à cette famille, se trouvent les composés ternaires chalcogénures  $ABX_2$  ( $X=O, S, Se, Te$ ). En raison de leurs structures chimiques riches, leurs remarquables propriétés physiques et chimiques, les composés ternaires  $ABX_2$  ( $X=O, S, Se, Te$ ) ont suscité un grand intérêt et ont connu plusieurs études expérimentales et théoriques.

Plusieurs recherches menées sur les composés  $ABX_2$  ( $X=O, S, Se, Te$ ), ont porté sur les composés à base de cuivre  $CuBX_2$  [10]. Des recherches récentes ont montré que le composé  $CuInSe_2$  (Figure (I.1)) et d'autre matériaux de même famille ont un intérêt important dans le domaine des technologies des cellules solaires [11]. D'autre part, les composés ternaires chalcogénures  $ABX_2$  (A est un atome alcalin, ou de cuivre (Cu) ou d'argent (Ag), B est un atome d'aluminium (Al), de gallium (Ga) ou d'indium (In), et Q est un atome de chalcogénures) ont provoqué beaucoup d'intérêt en raison de leurs riches structures chimiques et leurs propriétés structurales, électroniques et optiques admirables [12]. Les propriétés physiques et chimiques très variés qui caractérisent l'ensemble des matériaux appartenant à cette famille ouvrent des perspectives intéressantes pour l'utilisation de ces matériaux dans plusieurs domaines de technologie comme l'électro-optique, l'optique non-linéaire, la luminescence et la piézoélectricité [13,14,15].

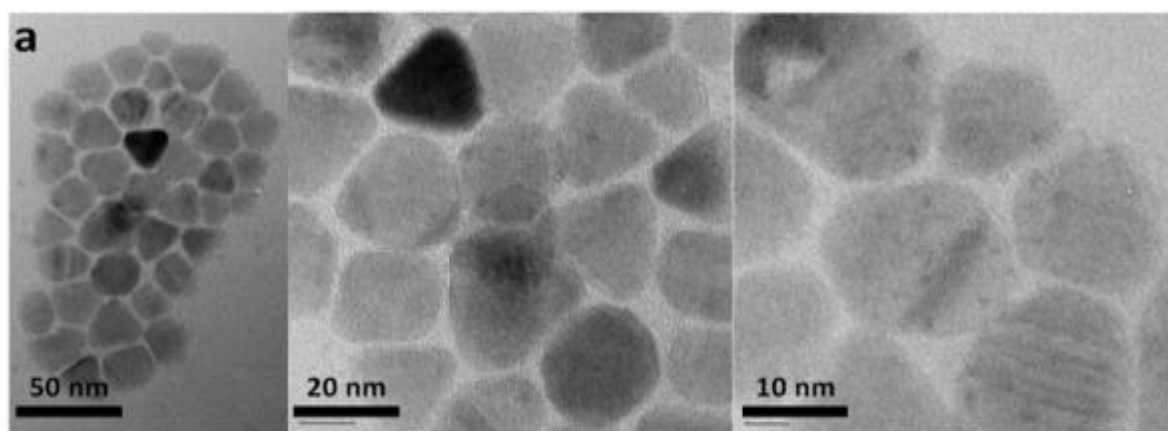


Figure (I.1) : Images TEM des nanocristaux de  $CuInSe_2$  synthétisés par heating-up. [11].

Le thallium dichalcogénures  $TlBX_2$  ( $B = Al, Ga, In$  ;  $X = S, Se, Te$ ) représentent un nouveau groupe de composés dans cette classe générale avec des propriétés physiques très intéressantes. Plusieurs travaux expérimentaux et théoriques ont été effectués sur ces matériaux [16-18]. Des mesures de réflectivité infrarouges et d'absorption ont été réalisées sur ce type de composés pour déterminer leurs propriétés structurales et optiques [16]. En 1967, G. D. Guseinov et ses collaborateurs [17] ont fait des études expérimentales pour déterminer les propriétés physiques tel que le point de fusion, la densité, et la dépendance de la conductivité électrique en fonction de la température, pour les composés  $ATlX_2$  ( $A = In, Ga, X = S, Se, Te$ ). Les résultats montrent que ces composés sont des semi-conducteurs avec des bandes interdites de longueurs appartenant à l'intervalle d'énergie [1,2 eV, 3,6 eV] [16,17]. Le chercheur G. D. Guseinov et ses collaborateurs [18], ont publié leurs résultats des études sur les structures cristallines et les propriétés physiques des composés  $TlInS_2$ ,  $TlInSe_2$ , et  $TlInTe_2$  basé sur une étude des rayons X, les paramètres de mailles de ces cristaux tétragonaux ont été déterminés. Ces cristaux sont montrés comme photoconducteurs dans les régions infrarouges et visibles du spectre de la lumière [18].

Concernant les composés ternaires chalcogénures  $ABX_2$  ( $A = Li, Cu, Ag$  ;  $B = Al, Ga, In$  et  $Q = S, Se, Te$ ), les résultats de mesures indiquent que ces matériaux sont des semi-conducteurs avec une énergie de gap qui varie de 0,9 à 4,0 eV [19]. Ces composés sont utilisés dans les composés optoélectroniques tel que les diodes électroluminescentes (LED), les détecteurs, les convertisseurs d'énergie solaire, et les outils de l'optiques non-linéaires.

Selon notre étude bibliographique, nous avons constaté que la majeure partie des travaux de recherche sur les composés avec la stœchiométrie  $ABX_2$  ( $X = O, S, Se$  et  $Te$ ) sont orientés vers les composés contenant des atomes  $Cu$  ou  $Ag$ . Par contre, un nombre très limité de travaux sont apparues sur les composés à base d'atome alcalins, c.-à-d. ( $A = Li, Na, K, Rb$  et  $Cs$ ). Expérimentalement, la synthèse des composés  $ABX_2$  ( $A =$  atome alcalin) rencontre des difficultés techniques à cause de la réactivité chimique élevée des métaux alcalins [12]. En plus, il a été remarqué, que les composés à base de lithium  $LiBX_2$  souffrent d'une sensibilité élevée à l'air, ce qui rend difficile la synthèse de ce type de matériaux. Durant la dernière décennie, plusieurs travaux expérimentaux et surtout théoriques ont mis en évidence des propriétés électroniques et optiques très intéressantes qui suggèrent que les composés  $ABX_2$  ( $A =$  atome alcalin ;  $X =$  atome chalcogénures) peuvent être de bons candidats dans les dispositifs optoélectroniques. Par exemple : les composés  $LiGaX_2$  et  $LiInX_2$  ( $X = S, Se, Te$ ) sont des semi-

conducteurs à large gap avec une grande biréfringence leur permettant d'être utilisés dans l'optique non-linéaire [20-24].

Dans le but de convertir efficacement l'énergie solaire en énergie hydrogène propre, les photocatalyseurs ont reçu beaucoup d'attention et ont été largement étudiés. Pour obtenir une activité photo catalytique efficace dans le domaine de la lumière visible, une stratégie consiste à réduire la bande interdite des photocatalyseurs. Le dopage par des métaux de transition tels que  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $V^{4+}$  et  $Cr^{3+}$ , a été largement utilisé afin d'améliorer l'activité photo catalytique du  $TiO_2$  sous irradiation à la lumière visible [25-27]. Le composé chalcogénure  $NaInS_2$  préparé par une réaction à l'état solide à des températures élevées a montré des applications prometteuses en photocatalyse pour le fractionnement de l'eau et la dégradation de la matière organique [28]. Récemment, de nombreuses recherches indiquent que Cu peut être l'élément formant une bande de valence stable et conduisant à une forte activité photocatalytique à la lumière visible [29-31]. Des travaux expérimentaux révèlent que le composé  $LiInSe_2$  dans la phase orthorhombique est considéré comme un candidat promoteur pour être utilisé dans la fabrication des cellules solaires [32].

Les propriétés physiques des polymorphes  $LiInSe_2$  ont été rapportées théoriquement et il a été observé que le matériau  $LiInSe_2$  offre un type de laser avancé pour une sortie laser de puissance plus élevée [33]. Récemment, de nouveaux calculs ab-initio des propriétés structurales et optoélectroniques des composés  $AInSe_2$  ( $A = K$  et  $Li$ ) sont effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle DFT [34]. La Figure (I.2) représente un échantillon du cristal orthorhombique  $LiInSe_2$  [35].



**Figure (I.2) :** Echantillon du cristal orthorhombique  $LiInSe_2$ ; l'épaisseur de l'échantillon est de 0,5 mm [35].

Récemment, un nombre important d'études théoriques basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, ont été effectuées pour prédire les propriétés physiques et chimiques des composés ternaires chalcogénures avec la stœchiométrie  $ABX_2$  ( $A=Li, Na, K, Rb, Cs$  et  $B=Al, In, Mn$ , et  $Q=O, S, Se, Te$ ) [36-40]. Généralement, les résultats indiquent que ces composés sont des semi-conducteurs à gap direct lorsque  $B=Al$  ou  $In$  [36,39-41]. Les résultats obtenus montrent aussi que les composés  $AlX_2$  et  $InX_2$  sont caractérisés par une remarquable anisotropie optique, et que ces composés sont de bons candidats pour l'optique non linéaire. D'autre part, les composés  $AMnX_2$  sont prédits d'être des matériaux semi-métalliques [37,38]. L'ensemble des travaux expérimentaux effectués pour l'étude des composés ternaires chalcogénures de type  $ABX_2$  ( $A$ = atome alcalin,  $B=Al, Ga, In$ ,  $X=S, Se$  et  $Te$ ) sont concentrés sur les composés à base de lithium ( $LiBX_2$ ) [42-46], par contre, peu de travaux ont été réalisés pour étudier les propriétés physiques des composés à base d'atome de sodium ( $NaBX_2$ ).

La structure cristalline de l'aluminate de sodium  $NaAlO_2$ , a été étudiée par diffraction des rayons X et des neutrons à température ambiante [47]. Les résultats indiquent que le composé  $NaAlO_2$  cristallise dans la structure orthorhombique. Une étude, apparue en 1995 par James A. Kaduk [48], a montré que le composé  $NaAlO_2$  a une structure cristalline orthorhombique, avec les paramètres de mailles suivants :  $a = 5.3871 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.0320 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.2179 \text{ \AA}$ . L'aluminate de sodium  $NaAlO_2$  est très soluble dans l'eau, mais insoluble dans la plupart des solvants organiques, y compris les alcools. Ce comportement, rend  $NaAlO_2$  un matériau approprié pour être utilisé comme catalyseur de base hétérogène pour les réactions organiques. En 2019, un travail expérimental a montré l'importance du composé  $NaAlO_2$  comme étant un catalyseur solide prometteur pour une large gamme de réactions organiques [49].

D'après les paragraphes précédents, à notre connaissance, les propriétés physiques (structurales, électroniques, élastiques et optiques) des composés ternaires chalcogénures  $NaAlX_2$  ( $X=O, S, Se, Te$ ) restent inconnues. Le seul travail apparue sur les composés  $NaAlSe_2$  et  $NaAlTe_2$  a été publié en 1976 par J. Weis et al. [50]. L'analyse montre que ces deux matériaux possèdent une structure cristalline appartenant au système tétragonale.

Cela montre le besoin de faire une étude théorique ab-initio pour calculer et discuter et mettre en évidence, toutes les propriétés physiques, structurales, électroniques, élastiques et optiques des deux composés synthétisés  $NaAlSe_2$ ,  $NaAlTe_2$ . Pour compléter cette série de matériaux nous avons réalisé une étude DFT pour prédire l'existence des deux composés  $NaAlO_2$  et  $NaAlS_2$  dans la phase tétragonale. Le but est d'approfondir notre compréhension des propriétés

physiques des structures tétrales NaAlX<sub>2</sub> (X= O, S, Se et Te) pour découvrir leurs potentielles applications technologiques.

### I.3.2. Propriétés structurales des composées chalcogénures ABX<sub>2</sub>

Les composés à base d'atome chalcogénure avec la formule chimique ABX<sub>2</sub> (X = O, S, Se et Te) cristallisent dans différentes structures selon la nature de la liaison chimique entre atomes A, B et X. Le chercheur Z. Kish et ces collaborateurs [12,51] ont proposé une classification cristalline de ces composés qui peut être liée au rapport  $\delta$  entre les rayons ioniques des atomes A et X :

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

Selon Kish, les composés avec un rapport  $0.51 \leq \delta \leq 0.54$  cristallisent dans le système hexagonale (groupe d'espace  $R\bar{3}m$ ). La maille conventionnelle contient 3 unités ABX<sub>2</sub>. Lorsque  $\delta \geq 0.63$ , les composés ABX<sub>2</sub> peuvent cristalliser dans les systèmes tétragonale, triclinique et monoclinique. Le **Tableau (I-1)** présente l'ensemble des structures qui existent pour les composés ABX<sub>2</sub>.

**Tableau (I.1) :** Structures cristallines des composés ABX<sub>2</sub> [12,51].

| Composé                  | Système cristallin | Groupe d'espace | Nombre d'unité ABX <sub>2</sub> | $\delta$ |
|--------------------------|--------------------|-----------------|---------------------------------|----------|
| NaInS <sub>2</sub> [52]  | Hexagonale         | $R\bar{3}m$     | 3                               | 0.54     |
| NaGaS <sub>2</sub> [12]  |                    |                 |                                 | 0.54     |
| NaGaTe <sub>2</sub> [53] | Tétragonale        | $I4/mcm$        | 4                               | 1.05     |
| NaInTe <sub>2</sub> [54] |                    |                 |                                 | 1.05     |
| KInTe <sub>2</sub> [54]  |                    |                 |                                 | 1.42     |
| NaAlSe <sub>2</sub>      |                    |                 |                                 | 2.04     |
| NaAlTe <sub>2</sub>      |                    |                 |                                 | 1.05     |
| KGaTe <sub>2</sub> [53]  | Triclinique        |                 | 32                              | 1.42     |
| KInSe <sub>2</sub> [53]  |                    |                 |                                 | 2.76     |
| KInS <sub>2</sub> [55]   | Monoclinique       | $C2/c$          | 16                              | 0.75     |
| RbTlS <sub>2</sub> [55]  |                    |                 |                                 | 0.83     |
| LiInSe <sub>2</sub> [56] | Monoclinique       | $Pna21$         | 4                               | 1.52     |
| LiInTe <sub>2</sub> [57] |                    |                 |                                 | 0.78     |

#### I.4. Les composés ternaires chalcogénures tétraonaux NaAlX<sub>2</sub> (X = Se, Te)

L'étude expérimentale de J. Weis et ses collaborateurs [50] a révélé que les deux composés ternaires chalcogénures NaAlSe<sub>2</sub> et NaAlTe<sub>2</sub> cristallisent dans la structure de type Tl<sup>I</sup>Tl<sup>III</sup>Se<sub>2</sub> avec une symétrie tétragonale du groupe d'espace I4/mcm (n ° 140). (Voir [Figure \(I.3\)](#)). Les valeurs des paramètres de maille mesurés expérimentalement pour le composé tétragonale NaAlSe<sub>2</sub> (NaAlTe<sub>2</sub>) sont : a = 7.76 Å (8.31 Å) et c = 6.16 Å (6.71 Å), avec un volume de la maille conventionnelle V = 370.94 Å<sup>3</sup>(463.37 Å<sup>3</sup>). Les positions des différents atomes constituant des deux matériaux sont listés dans le [Tableau \(I-2\)](#).

Weis et ses collaborateurs [50] ont établi que les deux composés synthétisés NaAlSe<sub>2</sub> et NaAlTe<sub>2</sub> ont respectivement une couleur jaune pâle et rouge, et contient quatre molécules par maille conventionnelle (Z=4) (Voir [Figure \(I.3\)](#)). En général, les anions sont plus gros que les cations et donc les cristaux sont décrits en indiquant que les atomes anions constituent le super réseau, qui recevra dans ses sites interstitiels les atomes cations. Par conséquent, les structures NaAlX<sub>2</sub> peuvent être considérées comme un ensemble de réseaux tétraonaux où chaque réseau contient des anions X qui constituent deux types de sites ; un environnement tétraédrique légèrement déformé et des sites octaédriques. Chaque cation Al est coordonné à quatre anions X et forme une unité tétraédrique AlX<sub>4</sub>, tandis que le cation sodium Na est coordonné à huit atomes X pour former l'unité octaédrique NaX<sub>8</sub>.

**Tableau (I.2) :** Positions atomiques des deux structures tétraonales NaAlX<sub>2</sub> (X= Se, Te) à pression nulle [50].

| Composé             | atome | W.P | x      | y      | z    |
|---------------------|-------|-----|--------|--------|------|
| NaAlSe <sub>2</sub> | Na    | 4a  | 0.00   | 0.00   | 0.25 |
|                     | Al    | 4b  | 0.00   | 0.50   | 0.25 |
|                     | Se    | 8h  | 0.1674 | 0.6674 | 0.00 |
| NaAlTe <sub>2</sub> | Na    | 4a  | 0.00   | 0.00   | 0.25 |
|                     | Al    | 4b  | 0.00   | 0.50   | 0.25 |
|                     | Te    | 8h  | 0.1691 | 0.6691 | 0.00 |

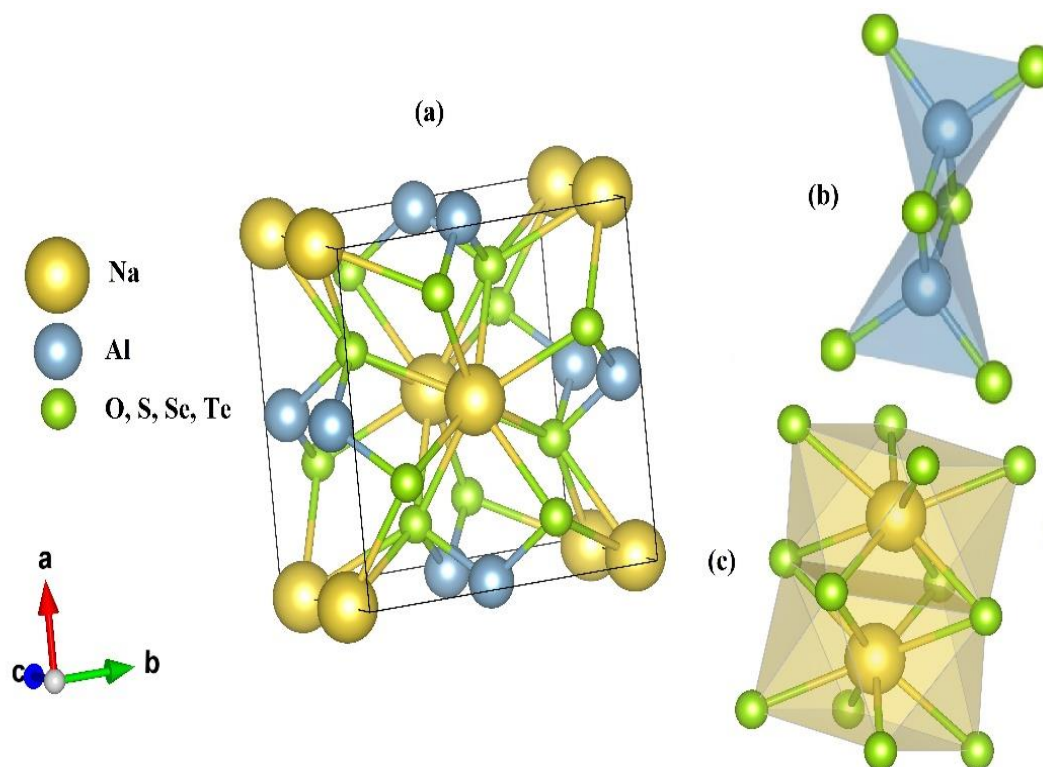


**Figure (I.3) :** (a) Représentation schématique de la maille conventionnelle des composés tétragonaux NaAlX<sub>2</sub>, (b) deux tétraèdre AlX<sub>4</sub>, (c) deux octaèdre NaX<sub>8</sub>.

## I.5. Rappels de quelques grandeurs physiques

Dans cette partie nous présentons un petit rappel sur les définitions de quelques grandeurs physiques, concernant les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques pour faciliter la compréhension des chapitres qui suivent.

### I.5.1. Propriétés structurales

#### I.5.1.1. L'enthalpie H

On appelle enthalpie d'un système, la grandeur  $H$ , donnée par la relation :

$$H = E_T + P \cdot V \quad (\text{I.1})$$

$E_T$  : est l'énergie totale (interne) du système.

$P$  : la pression.

$V$  : le volume.

La variation de l'enthalpie du système n'est rien que la chaleur reçue par le système à pression constante et cette chaleur se mesure facilement, et on écrit :

$$\Delta H = Q \quad (\text{I.2})$$

### I.5.1.2. L'énergie libre de Gibbs (enthalpie libre) G

Josiah Willard Gibbs (1839-1903) a introduit une nouvelle fonction d'état appelée enthalpie libre (symbole  $G$ , unité Joule  $J$ ) relie l'enthalpie  $H$  et l'entropie  $S$  du système par la relation :

$$G = H - T \cdot S \quad (\text{I.3})$$

Avec :

$H$  enthalpie (en  $J$ )

$T$  température absolue (en  $K$ )

$S$  entropie (en  $J \cdot K^{-1}$ )

### I.5.1.3. Définition de l'entropie S

La probabilité de l'état d'un système est caractérisées par une fonction d'état appelée entropie (symbole  $S$ ). L'entropie  $S$  se définit comme le logarithme du nombre de configurations possibles dans lesquelles le système peut se trouver. L'entropie  $S$  mesure le "désordre" d'un système matériel.  $S$  est donc :

- ✓ Toujours positive ou nulle (il y a au moins une configuration possible !)
- ✓ D'autant que le nombre de configurations est grand (le désordre) est grand.

### I.5.1.4. Energie de cohésion

La stabilité chimique du composé peut être estimée par l'énergie de cohésion  $E_{\text{Coh}}$ . L'énergie de cohésion est l'énergie qui est exigée pour le cristal pour se décomposer en atomes libres [58], elle peut être calculée pour un composé  $ABX_2$ , à partir de l'expression suivante :

$$E_{\text{coh}} = \frac{1}{N_A + N_B + N_X} \left[ E_{\text{Tot}}^{ABX} - \left( N_A E_{\text{Tot}}^{A(\text{atom})} + N_B E_{\text{Tot}}^{B(\text{atom})} + N_X E_{\text{Tot}}^{X(\text{atom})} \right) \right] \quad (\text{I.4})$$

Avec :

$N_A$  et  $N_B$  et  $N_X$  sont les nombres des atomes A, B, X dans la maille élémentaire.

$E_{\text{Tot}}^{ABX}$  : Energie totale de la maille primitive du composé  $ABX_2$ .

$E_{\text{Tot}}^{A(\text{atom})}$  : Energie totale de l'atome isolé (A).

$E_{\text{Tot}}^{B(\text{atom})}$  : Energie totale de l'atome isolé (B).

$E_{\text{Tot}}^{X(\text{atom})}$  : Energie totale de l'atome isolé (X).

## I.5.2. Propriétés électroniques

### I.5.2.1. Structure des bandes d'énergies

Afin de pouvoir raisonner plus facilement avec les diagrammes de bandes d'énergie, on utilisera désormais des diagrammes simplifiés, ce qui facilitera la compréhension de certains phénomènes physiques. La Figure (I.4) est un exemple de diagramme des bandes d'énergie

simplifié, qui permet de comparer les trois principales familles de matériaux d'un point de vue électronique.

Pour un semi-conducteur, le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction se traduit physiquement par la rupture d'une liaison chimique au sein du matériau considéré. L'électron libéré pourra ensuite se déplacer à travers le réseau cristallin via, par exemple, l'application d'un champ électrique, ou bien se recombiner pour reformer la liaison brisée. Un électron de charge négative libéré va forcément laisser derrière lui une lacune électronique au sein du matériau, de charge positive, ce qui se traduira énergétiquement par l'apparition d'un trou dans la bande de valence. Ce duo de particules chargées s'appelle une paire électron/trou, et sous application d'un champ électrique, le courant résultant de la création de ces paires électrons/trous sera la somme des électrons présents dans la bande de conduction (BC) et des trous présents dans la bande de valence (BV) par unité de temps.

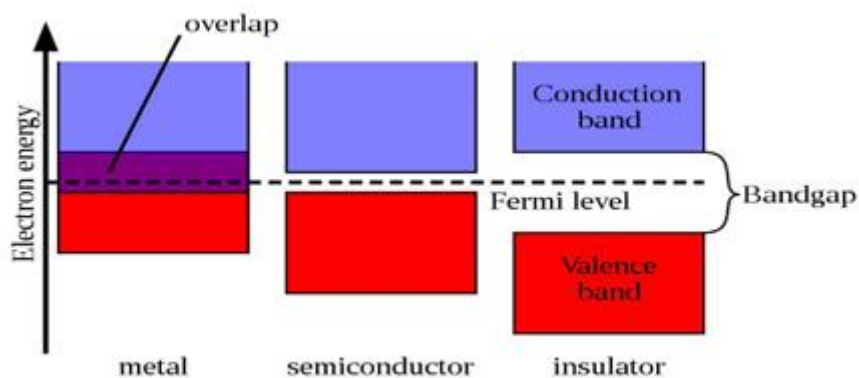


**Figure (I.4) :** *Diagramme des bandes d'énergie simplifié.*

D'autre part, faire déterminer la structure de bande d'un matériau, c'est de trouver la correspondance entre énergie et vecteur d'onde en tout point de la première zone de Brillouin.

Par définition les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'ondes  $\vec{k}$ . Ces bandes sont représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier seuls les directions de plus hautes symétrie dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Les diagrammes de la structure des bandes peuvent être employer pour explorer les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs.

Le gap d'énergie d'un matériau représente la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction [59]. Si le maximum de la bande de valence (MBV) et le minimum de la bande de conduction (MBC) se trouvent au même point de symétrie, le composé possède un gap direct, par contre si

les deux extrémums se localisent dans deux différents points de symétrie, on dit que le composé possède un gap indirect.

Nous savons que les approximations d'échange-corrélation noté LDA, GGA généralement sous-estiment les gaps d'énergie. Ceci est due à leurs formes simples qui ne sont pas suffisamment souples pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange et de corrélation [60].

### I.5.2.2. Densité d'état électronique

La densité d'états électroniques  $N(E)$  quantifie le nombre d'états électroniques, qui possèdent une énergie donnée dans le composé. On définit la densité d'états électronique par le fait que  $N(E)dE$  est le nombre des états électroniques d'énergie comprise entre  $E$  et  $E+dE$  par unité de volume du solide, ou par maille élémentaire du cristal. Cette grandeur physique est très importante parce qu'elle donne une idée générale sur l'origine de la structure des bandes d'énergies. En effet elle permet de remonter aux différentes contributions des orbitales atomiques dans la construction des liaisons. Le calcul des densités d'états totales et partielles permet de préciser la nature des liaisons et leurs origines. Dans la représentation de  $N(E)$  l'origine des énergies est fixée au niveau de Fermi ( $E_F$ ).

### I.5.2.3. Population de Mulliken et transfert de la charge

Pour explorer la nature des liaisons chimiques entre les cations et les anions, au sein d'un composé, il faut calculer le transfert interne de la charge de Mulliken entre les atomes. Les états liants possèdent des valeurs de population positives, par contre les états anti liants ont des valeurs de populations négatives. D'autre part les grandes valeurs impliquent que la liaison chimique montre un caractère covalent fort, ainsi les petites valeurs de population indiquent le caractère ionique fort de la liaison chimique [61,62]. Le Tableau (I.3) donne la classification des liaisons chimiques selon leurs populations électroniques :

**Tableau (I.3) :** Classification des liaisons chimiques selon leurs populations électroniques.

| Ionique pure | Ionique forte | Ionique faible | Covalente faible | Covalente forte | Covalente pure |
|--------------|---------------|----------------|------------------|-----------------|----------------|
| 0            | 0 à 0.25      | 0.25 à 0.5     | 0.5 à 0.75       | 0.75 à 1        | 1              |

### I.5.3. Propriétés élastiques

#### I.5.3.1. Définition de l'élasticité

L'élasticité c'est le domaine de recherche qui s'attache aux corrélations entre contraintes et déformations, il a une grande importance dans plusieurs techniques et nombreux domaines notamment le génie civil et le génie mécanique. Dans les matières cristallines la déformation est rattachée à des petits changements des distances interatomiques qui génère une variation importante de l'énergie interne du système.

#### I.5.3.2. Tenseur des contraintes

La contrainte est par précision la force qui exerce sur l'unité de surface [63], donc :

$$\sigma = f/s \quad (I.5)$$

Dans un espace à trois dimensions, l'ensemble des contraintes est un tenseur d'ordre 2, et de  $3^2 = 9$  composantes, donnés par :

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (I.6)$$

Où :  $i$  est la direction de la force exercée.

$j$  : est la facette normale à l'axe, sur laquelle se met la force.

La Figure (I.5), expose les contraintes exercées sur un cube.

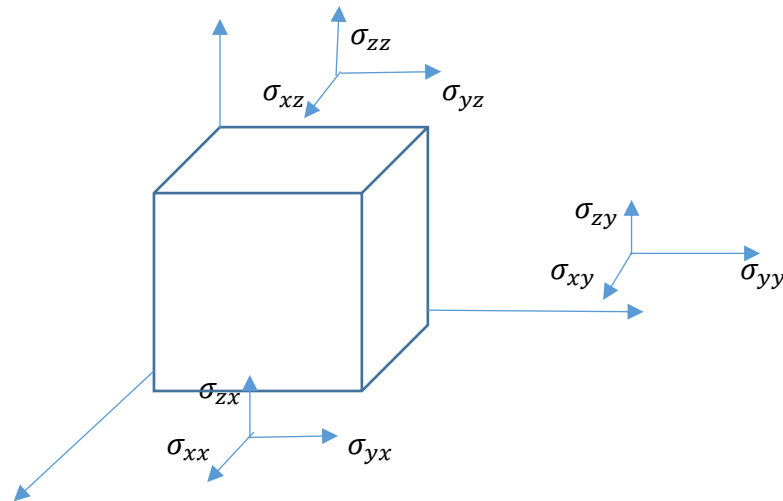


**Figure (I.5) :** composantes du tenseur des contraintes appliquées sur un cube.

On peut écrire :

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (I.7)$$

Avec :

$\sigma_{12}$  est la contrainte ou la force exerce selon  $\vec{l}$  (suivant l'axe (Ox)), sur la facette normale à  $\vec{j}$  (normale à l'axe (Oy)).

Les contraintes  $\sigma_{ii}$  sont des contraintes normales, par contre les contraintes  $\sigma_{ij}$  sont des contraintes tangentielles.

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

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

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{I.8})$$

### I.5.3.3. Tenseur des déformations

Suivant aux contraintes exercées sur un objet, ce dernier subit des déformations soit de forme ou de volume, ou les deux déformations en même temps.

Généralement, la déformation est déterminée par un tenseur d'ordre 2, et de  $3^2 = 9$  composantes, et exprimées par :

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{I.9})$$

$\varepsilon_{ii}$  : désignent les déformations d'élongation suivant les 3 axes principaux (Ox, Oy, et Oz).

$\varepsilon_{ij}$ ,  $i \neq j$ : représentent les déformations de cisaillement (variation d'angles entre les axes Ox, Oy, et Oz).

Comme les tenseurs de contraintes, aussi les tenseurs de déformations sont symétriques, implique  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$  ce qui nous permet d'obtenir 6 composantes indépendantes, et on peut simplifier le tenseur de déformation comme le suivant :

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{I.10})$$

Et on peut écrire :

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{I.11})$$

#### I.5.3.4. Relation linéaire entre contrainte et déformation (La loi de Hooke)

La loi de Hooke [63], définit la fonctionnelle tensorielle liant de façon linéaire la contrainte  $\sigma_{ij}$  et la déformation  $\varepsilon_{ij}$  est formulée par la relation :

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \varepsilon_{ij} \quad (\text{I.12})$$

$c_{ijkl}$  : est le tenseur de rigidité élastique, qui est un tenseur d'ordre 4, et donc de  $3^4 = 81$  composantes. D'autre part ce tenseur de rigidité élastique est obtenu à partir de deux tenseurs d'ordre 2 de déformations et contraintes, qui possèdent 6 composantes indépendantes respectivement, donc il peut être décrit par 36 composantes indépendantes [64] :

Dans ce cas il est conseillé d'utiliser une autre notation, qui est la notation de Voigt [65], dans le but de simplifier l'écriture du tenseur de rigidité

| $ij$ ou $kl$ | 11 | 22 | 33 | 23 ou 32 | 13 ou 31 | 12 ou 21 |
|--------------|----|----|----|----------|----------|----------|
|              | 1  | 2  | 3  | 4        | 5        | 6        |

On peut écrire de façon simplifiée :

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

Le tenseur  $c_{ij}$  des modules d'élasticité caractérise la rigidité du corps.

On peut écrire la loi de Hooke en fonction du tenseur de complaisances (souplesse) élastique  $s_{ij}$  [65], comme suit :

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

Le tenseur de complaisances élastique, définit la souplesse du matériau.

On peut signaler ici, que la symétrie du système cristallin étudié réduise de plus le chiffre des composantes indépendantes du tenseur de rigidité  $c_{ij}$  et de complaisances  $s_{ij}$ .

### I.5.3.5. Modules d'élasticité

#### I.5.3.5.1. Module de compression $B$

Le module de compression  $B$  lié le changement de volume  $\Delta V$  en fonction de la évolution de pression  $\Delta P$  appliquée sur le composé, il est donné par [64] :

$$B = -V \frac{dP}{dV} \quad (\text{I.15})$$

Le module de compression  $B$ , et sa dérivée  $B'$  par rapport à la pression peut être comptés à partir d'un fit de l'équation d'état (EOS) de la pression en fonction du volume (P-V) selon l'équation de Birch-Murnaghan de deuxième ordre [66,67] suivante :

$$P = \frac{3}{2} B \left[ (V/V_0)^{-7/3} - (V/V_0)^{-5/3} \right] \times \left[ 1 + \frac{3}{4} (B' - 4) \left( (V/V_0)^{-2/3} - 1 \right) \right] \quad (\text{I.16})$$

$V_0$  : est le volume d'équilibre,  $B$  et  $B'$  sont le module de compression (Bulk modulus) et sa dérivée par rapport à la pression, ce dernier traduit la vitesse de la variation du module de compression par rapport à la pression.

D'autre part, la compressibilité  $k$  est définie par  $k = 1/B$ .

En revanche le module de compression  $B$  peut être aussi calculé à partir des valeurs des constants élastiques  $c_{ij}$ .

Il y'a deux méthodes d'approximation pour calculer les modules d'élasticité, de compression et de cisaillement ( $B$  et  $G$ ) sont :

L'approximation de Voigt [68], qui représente la limite supérieure aux modules élastiques, et la deuxième approximation est celle de de Reuss [68], qui symbolise la limite inférieure, et on écrit pour la structure tétragonale :

$$B_V = \frac{1}{9} [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] \quad (\text{I.17})$$

$$B_R = C^2 / M \quad (\text{I.18})$$

Avec :

$$C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \quad (\text{I.19})$$

$$M = (C_{11} + C_{12}) + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (\text{I.20})$$

La moyenne arithmétique de Hill, est employée comme une meilleure évaluation des modules élastiques. Les moyennes de VRH (Voigt-Reuss-Hill) [65,69,70] sont données par :

$$B = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (\text{I.21})$$

#### I.5.3.5.2. Module de cisaillement $G$

Le module de cisaillement  $G$  représente la résistance du matériau à la déformation plastique ou permanente (déformation de forme), lié à la flexion des liaisons.

La moyenne de Hill du module de cisaillement est :

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (\text{I.22})$$

Ce dernier peut être calculé à partir des constants élastiques  $c_{ij}$  et dépend de la structure cristalline étudiée. Pour une structure cristalline tétragonale  $G$  se calcule suivant les deux approximations de Voigt, et Reuss, par les relations suivantes :

$$G_V = \frac{1}{30}(M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66}) \quad (\text{I.23})$$

$$G_R = 15 / \left[ \left( \frac{18B_V}{C^2} \right) + \frac{6}{(C_{11}-C_{12})} + \frac{6}{C_{44}} + 3/C_{66} \right] \quad (\text{I.24})$$

#### I.5.3.5.3. Module de Young $E$

Le module de Young exprime la résistance du matériau envers l'application d'une contrainte unidirectionnelle. Par définition indique le rapport entre la contrainte et la déformation :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (\text{I.25})$$

On a trois modules de Young suivant les trois direction principales, sont  $E_x$  et  $E_y$  et  $E_z$ .

A partir des valeurs de module de compression  $B$  et de cisaillement  $G$  on peut calculer la valeur de module de Young  $E$  selon l'expression suivante :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{I.26})$$

#### I.5.3.5.4. Rapport de poisson $\nu$

Défini comme étant le rapport entre deux déformations perpendiculaire [71], permet l'explication des forces centrales des liaisons interatomiques dans un solide quelconque, c'est-à-dire les solides ayant des rapports situés dans la gamme de 0,25 à 0,5 sont des solides constitués par des liaisons interatomiques à force centrale (cas des cristaux ioniques) [72]. Pour les matériaux covalents la valeur du rapport de poisson  $\nu$  est faible de l'ordre de  $\nu = 0,1$ , alors que les matériaux métalliques ont une valeur de l'ordre de  $\nu = 0,33$  [73].

$\nu_{xy}$  est le rapport de Poisson, dans le cas où la force unidirectionnelle est appliquée dans la direction  $x$ , et le changement latérale est suivant  $y$ .

A partir des valeurs de module de compression  $B$  et de cisaillement  $G$  on peut calculer la valeur du rapport de poisson  $\nu$  selon l'expression suivante :

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (\text{I.27})$$

#### I.5.3.6. L'anisotropie élastique

##### I.5.3.6.1. Facteur d'anisotropie universel $A^U$

De façon générale l'anisotropie représente la dépendance des propriétés d'un matériau avec la direction de la mesure, elle est importante pour l'ingénierie de conception puisqu'à en un lieu étroit avec la possibilité de l'apparition des microfissures [74]. Un facteur universel d'anisotropie  $A^U$  est proposé par Ranganathan et Ostoja-Starzewski [75] définit comme :

$$A^U = 5 \left( \frac{G_V}{G_R} \right) + \left( \frac{B_V}{B_R} \right) - 6 \quad (\text{I.28})$$

$A^U = 0$ , indique un cristal isotopique, par contre toute déviation par rapport à cette valeur nulle définit la présence d'une anisotropie élastique.

Une autre façon utilisée pour mesurer l'anisotropie élastique est donnée par le pourcentage de l'anisotropie de compression et de cisaillement [69] déterminée comme :

$$A_{comp} = \frac{(B_V - B_R)}{(B_V + B_R)} \times 100 \quad (I.29)$$

$$A_{cisail} = \frac{(G_V - G_R)}{(G_V + G_R)} \times 100 \quad (I.30)$$

Une valeur de zéro représente une isotropie élastique, par contre une valeur de 100% indique une large possible anisotropie.

### I.5.3.7. Prédiction du comportement mécanique du solide

La relation empirique de Pugh [76], relie les propriétés plastiques d'un matériau en question avec ces modules élastiques. Cette relation empirique dit que le simple rapport  $B/G$  peut classer la dureté des matériaux suivant une valeur critique à environ 1,75 divisant les deux comportements, fragile (cassable) ou malléable. Donc :

$B/G > 1,75$  , le matériau est ductile (malléable).

$B/G < 1,75$  , indique un matériau fragile (cassable).

### I.5.3.8. Température de Debye

La température de Debye est une grandeur physique très importante, se comporte comme un paramètre important dans les solides cristallins liés à plusieurs propriétés physiques tel que les constants élastiques, la conductivité thermique, la chaleur spécifique et la température de fusion. De façon générale une valeur élevée de  $\theta_D$  implique une conductivité thermique et une température de fusion associées élevées [77].

Elle est donnée par la relation :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3n}{4\pi} \cdot \frac{N_A \rho}{M} \right]^{\frac{1}{3}} \cdot v_m \quad (I.31)$$

Où  $h, k_B$  et  $N_A$  sont respectivement, la constante de Planck, la constante de Boltzmann, et le nombre d'Avogadro.

$n, \rho$  et  $M$  sont respectivement le nombre d'atomes de la molécule, la densité volumique du matériau (en  $g/cm^3$ ), et la masse molaire.

$v_m$  est la vitesse moyenne des ondes élastiques, elle est donnée par [77] :

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (I.32)$$

Où  $v_t$  et  $v_l$  sont respectivement les vitesses transversale et longitudinale obtenues par [77] :

$$v_t = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \text{ et } v_l = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (I.33)$$

### I.5.3.9. Stabilité mécanique d'une phase tétragonale à l'équilibre et sous pression hydrostatique

Les conditions de stabilité mécanique d'une phase tétragonale à pression nulle sont donnés par [78] :

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

$$\begin{aligned}
C_{11} + C_{33} - 2C_{13} &> 0 \\
2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} &> 0
\end{aligned} \tag{I.34}$$

D'autre part, sous pression ces critères de stabilité mécanique de la phase tétragonale, [79,80] se changent comme suit :

$$\begin{aligned}
M1 &= (C_{11} - P) > 0, \quad M2 = (C_{33} - P) > 0, \\
M3 &= (C_{44} - P) > 0, \quad M4 = (C_{66} - P) > 0, \\
M5 &= (C_{11} - C_{12} - 2P) > 0 \\
M6 &= (C_{11} + C_{33} - 2C_{13} - 4P) > 0 ; \\
M7 &= (2C_{11} + 2C_{12} + C_{33} + 4C_{13} + 3P) > 0
\end{aligned} \tag{I.35}$$

#### I.5.3.10. Stabilité mécanique d'une phase Monoclinique à pression nulle

A partir des constants élastiques  $C_{ij}$ , les critères de stabilité mécanique de la structure monoclinique à l'équilibre sont donnés par les expressions suivantes [81] :

$$\begin{aligned}
C_{ii} &> 0, i = 1, 2, 3, 4, 5, 6 \\
[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{22})] &> 0 \\
(C_{33}C_{55} - C_{35}^2) &> 0 \\
(C_{44}C_{66} - C_{46}^2) &> 0 \\
(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) &> 0 \\
[C_{22}(C_{33}C_{55} - C_{35}^2) + 2C_{23}C_{25}C_{35} - C_{23}^2C_{55} - C_{25}^2C_{33}] &> 0 \\
\{2[C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12} - C_{13}C_{23}) + C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13} - C_{12}C_{23}) + C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23} - C_{12}C_{13})] - \\
[C_{15}^2(C_{22}C_{33} - C_{23}^2) + C_{25}^2(C_{11}C_{33} - C_{13}^2) + C_{35}^2(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)] + C_{55}g\} &> 0
\end{aligned} \tag{I.36}$$

Avec :

$$g = C_{11}C_{22}C_{33} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 + C_{12}C_{13}C_{23} \tag{I.37}$$

### I.5.4. Propriétés optiques

#### I.5.4.1. La fonction diélectrique

La fonction diélectrique (permittivité électrique)  $\varepsilon(\omega)$  représente la réponse du matériau à un champ électrique extérieur, dans le cas d'un champ statique,  $\varepsilon$  est une grandeur réelle, alors que dans le cas d'un champ dynamique ou une onde électromagnétique (un champ électrique oscillant), cette grandeur qui est une fonction complexe, dépend de la structure des bandes d'énergie du matériau considéré, et leur propriétés électroniques, ainsi que la fréquence d'excitation de l'onde électromagnétique incidente. Elle est donnée par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \tag{I.38}$$

La partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique représente l'absorption dans un matériau [82]. Elle caractérise les propriétés optiques du matériau, et peut être calculé par l'évaluation numérique des éléments de la matrice de l'opérateur du dipôle électrique entre les états occupés de la bande de valence et des états inoccupés de la bande de conduction dans le cadre de la règle de sélection [36,83]. La partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique complexe représente la polarisation du matériau lorsqu'un champ électrique est appliqué provoquant la création de dipôles électriques dans le matériau [82]. Elle peut être calculée à partir de la partie imaginaire elle-même, en utilisant les relations de Kramers-Kronig [84] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{I.39})$$

$p$  : est la partie principale de l'intégrale de Cauchy.

#### I.5.4.2. L'indice de réfraction

L'indice de réfraction d'un milieu optique ou diélectrique, noté  $n$  est le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide  $c$  et la vitesse de la lumière dans le milieu considéré  $v$  donné par :

$$n = c/v \quad (\text{I.40})$$

L'expression complexe de l'indice de réfraction est :

$$n^*(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{I.41})$$

Où :  $n^*$  est l'indice de réfraction complexe.

$n(\omega)$ , est la partie réelle (indice de réfraction).

$k(\omega)$ , est la partie imaginaire (coefficient d'extinction).

Les deux grandeurs  $n^*$  et  $\varepsilon$  sont liées par la relation :  $\varepsilon = (n^*)^2$ . Il est aussi possible de relier les parties réelle et imaginaire entre elles selon les formules :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (\text{I.42})$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (\text{I.43})$$

L'indice de réfraction représente un paramètre optique très important, on utilisant les deux équations précédentes,  $n$  et  $k$  peut être calculé à partir des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, selon les expressions suivantes [85] :

$$n(\omega) = \left[ \frac{\sqrt{(\varepsilon_1(\omega))^2 + (\varepsilon_2(\omega))^2}}{2} + \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{I.44})$$

$$k(\omega) = \left[ \frac{\sqrt{(\varepsilon_1(\omega))^2 + (\varepsilon_2(\omega))^2}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{I.45})$$

### I.5.4.3. L'absorption

L'absorption indique le événement par lequel l'énergie d'un photon incident est prise par une autre particule, par exemple un atome, ou un électron, elle est quantifiée par le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$ . Ce coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  est lié à la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  et imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique par la relation suivante [86] :

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{I.46})$$

### I.5.4.4. La réflectivité

La réflectivité est la proportion d'énergie électromagnétique réfléchie à la surface d'un matériau ayant une épaisseur telle que ce facteur de réflexion ne change pas en augmentant son épaisseur. La réflectivité d'une surface peut varier en fonction de la longueur des ondes qui la frappent. Cet grandeur dans un matériau s'exprime en fonction des deux parties réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  et imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique par la relation suivante [86,87] :

$$R(\omega) = \left[ \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} + 1} \right]^2 \quad (\text{I.47})$$

### I.5.4.5. La fonction de perte d'énergies des électron (ELF)

Un spectre de la fonction de perte d'énergie des électrons est un outil précieux pour l'étude des différents aspects d'un matériau. Il décrit l'énergie perdue par un électron traversant un matériau diélectrique homogène. Le pic dans les spectres d'ELF décrit les aspects associés à la résonance du plasma et la fréquence correspondante est connue sous le nom de fréquence de plasma. La fonction de perte d'énergie (ELF) est calculée directement à partir de la fonction diélectrique totale et est donnée en fonction de la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  et la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  par la relation suivante [82,86] :

$$L(\omega) = \text{Im} \left( \frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (\text{I.48})$$

**Bibliographie :**

- [1] N. Ben Bellil, et al., *Structural, optoelectronic and thermodynamic characteristic of orthorhombic SnZrCh<sub>3</sub> (Ch= S, Se) compounds: Insights from DFT computations*, Materials Today Communications 27 (2021) 102427.
- [2] H. Shahmohamadi and S. Shahab Naghavi, *Sulfide Perovskites for Thermoelectricity*, ACS Appl. Mater. Interfaces 2021, 13, 14189-14197.
- [3] A. Benmakhlouf, et al. *New Pressure-Induced Polymorphic Transitions of Anhydrous Magnesium Sulfate*, Dalton Trans., 2017.
- [4] A. Benmakhlouf, et al. *Ab initio study of the mechanical and electronic properties of scheelite-type XWO<sub>4</sub> (X= Ca, Sr, Ba) compounds*, Inter. Jour. Modern Physics B. Vol. 31, No. 12 (2017) 1750086 (18 pages)
- [5] N. Faure, C. Borel, M. Couchaud, G. Basset, R. Templier, C. Wyon, *Optical properties and laser performance of neodymium doped scheelites CaWO<sub>4</sub> and NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>*, Applied Physics B: Lasers & Optics . 1996, Vol. 63 Issue 6, p593. 6p.
- [6] M. Nikel et al., *Excitonic emission of scheelite tungstates AWO<sub>4</sub> (A=Pb, Ca, Ba, Sr)*, J. Lumin. Vol. **87-89**, p1136-1139 (2000).
- [7] M. Nikl, P. Bohacek, E. Mihokova, and N. Solovieva., *Enhanced efficiency of PbWO<sub>4</sub>: Mo, Nb scintillator*, J. Appl. Phys. **91**, 5041 (2002).
- [8] A. Brenier, G. Jia and Ch. Tu, *Raman lasers at 1.171 and 1.517  $\mu$ m with self-frequency conversion in SrWO<sub>4</sub>:Nd<sup>3+</sup> crystal*, J. Phys. Condens. Matter **16**, 9103 (2004).
- [9] M. Nikl, *Scintillation detectors for x-rays*, Meas. Sci. Technol. **17**, R37 (2006).
- [10] S. Bagci, Battal G. Yalcin, H. A. Rahnamaye Aliabad, S. Duman and B. Salmankurt, *Structural, electronic, optical, vibrational and transport properties of CuBX<sub>2</sub> (X=S, Se, Te) chalcopyrites*, RSC Adv., 2016.
- [11] A. de Kergommeaux, *Synthèse de nouveaux types de nanocristaux semi-conducteurs pour application en cellules solaires*, Thèse de doctorat, spécialité chimie des matériaux. Université de Grenoble, France. 2012.
- [12] Kish, Z.Z., *Formation, crystallographic classification and properties of compounds in A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>X<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>X<sub>4</sub> systems*.
- [13] G. Boyd, H. Kasper, and J. McFee, *linear and nonlinear optical properties of LiInS<sub>2</sub>*, Journal of Applied Physics, 1973. **44**(6): p. 2809-2812.
- [14] D. Chemla, et al., *Silver thiogallate, a new material with potential for infrared devices*, Optics Communications, 1971. **3**(1): p. 29-31.
- [15] G. Boyd, H. Kasper, and J. McFee, *Linear and nonlinear optical properties of AgGaS<sub>2</sub>, CuGaS<sub>2</sub>, and CuInS<sub>2</sub>, and theory of the wedge technique for measurement of nonlinear coefficients*, IEEE Journal of Quantum Electronics, 1971. **7**(12): p. 563-573.
- [16] K. Allakhverdiev, R. Sardarly, F. Wondre, and J. F. Ryan, *Raman and Infrared Spectra of TlGaSe<sub>2</sub>*, Phys. Status Solidi B **88**, K5 (1978).
- [17] G. D. Guseinov, A. M. Ramazanzade, E. M. Kerimova, and M. Z. Ismailov, *About a Group of Three-Component Compounds being Analogous to Binary Semiconductors of the A<sup>III</sup> B<sup>VI</sup> Type*, Phys. Status Solidi **22**, K117 (1967).

- [18] G. D. Guseinov, E. Mooser, E. M. Kerimova, R. S. Gamidov, I. V. Alekseev, and M. Z. Ismailov, *On Some Properties of TlInS<sub>2</sub> (Se<sub>2</sub>, Te<sub>2</sub>) Single Crystals*, Phys. Status Solidi **34**, 33 (1969).
- [19] J. Kim, T. Hughbanks, *Synthesis and Structures of New Ternary Aluminum Chalcogenides: LiAlSe<sub>2</sub>,  $\alpha$ -LiAlTe<sub>2</sub>, and  $\beta$ -LiAlTe<sub>2</sub>*, Inorg. Chem. **39** (2000) 3092-3097.
- [20] R.C. Miller, et al., *Nonlinear optical properties of lithium gallium oxide*, Journal of Applied Physics, 1970. **41**(7): p. 3008-3011.
- [21] R. Hoppe, *Ternäre Oxide der Alkalimetalle*. In Bulletin de la Société Chimique de France. 1965.
- [22] V. Petrov, et al., *Second harmonic generation and optical parametric amplification in the mid-IR with orthorhombic biaxial crystals LiGaS<sub>2</sub> and LiGaSe<sub>2</sub>*, Applied Physics B, 2004. **78**(5): p. 543-546.
- [23] L. Isaenko, et al., *Ternary chalcogenides LiBC<sub>2</sub> (B= In, Ga; C= S, Se, Te) for mid-IR nonlinear optics*, Journal of non-crystalline solids, 2006. **352**(23-25): p. 2439-2443.
- [24] A.H. Reshak, S. Auluck, I.V. Kityk, Y. Al-Douri, R. Khenata, A. Bouhemadou., *Electronic properties of orthorhombic LiGaS<sub>2</sub> and LiGaSe<sub>2</sub>*, Applied Physics A, 2009. **94**(2): p. 315-320.
- [25] P. Goswami, J.N. Ganguli, *Evaluating the potential of a new titania precursor for the synthesis of mesoporous Fe-doped titania with enhanced photocatalytic activity*, Mater. Res. Bull. **47**(8): 2077-2084 (2012).
- [26] Y.F. Tu, S.Y. Huang, J.P. Sang, X.W. Zou, *Preparation of Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays and their photocatalytic activities under visible light*, Mater. Res. Bull. **45**(2): 224-229 (2010).
- [27] H.R. Zhang, Y. Liang, X.D. Wu, H.W. Zheng, *Enhanced photocatalytic activity of (Zn, N)-codoped TiO<sub>2</sub> nanoparticles*, Mater. Res. Bull. **47**(9): 2188-2192 (2012).
- [28] A. Kudo, A. Nagane, I. Tsuji, H. Kato, *H<sub>2</sub> Evolution from Aqueous Potassium Sulfite Solutions under Visible Light Irradiation over a Novel Sulfide Photocatalyst NaInS<sub>2</sub> with a Layered Structure*, Chem. Lett. **31**(9): (2002) 882-883
- [29] H.J. Zhang, G. Chen, Y.X. Li, Y.J. Teng, *Electronic structure and photocatalytic properties of copper-doped CaTiO<sub>3</sub>*, Int. J. Hydrogen Energy **35**(7): 2713-2716 (2010).
- [30] H. J. Zhang, G. Chen, X. Li, Q. Wang, *Electronic structure and water splitting under visible light irradiation of BiTa<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (x= 0.00-0.04) photocatalysts*, Int. J. Hydrogen Energy **34**(9): 3631-3638 (2009).
- [31] J.X. Sun, G. Chen, Y.X. Li, C. Zhou, H. J. Zhang, *A novel photocatalyst and improvement of photocatalytic properties by Cu doping*, J. Alloys Compd. **509**(4): p. 1133-1137 (2011).
- [32] L. Isaenko, A. Yelissev, S. Lobanov, *LiInSe<sub>2</sub>: A biaxial ternary chalcogenide crystal for nonlinear optical applications in the midinfrared*, J. Appl. Phys. **91** (2002) 9475-9480.
- [33] M. Magesh, A. Arunkumar, P. Vijayakumar, G.A. Babu, P. Ramasamy, *Investigation of optical property in LiInSe<sub>2</sub> single crystal grown by Bridgman Stockbarger method using stepper translations for mid IR laser application*, Optic Laser. Technol. **56** (2014) 177.
- [34] M.S. Khan, T. Alshahrani, B.U. Haq, S. Azam, G. Khan, H. Alrobei, Z. Abbas, M. Predota, M.A. Khan, M. Benaadad, *Investigation of structural, electronic and optical properties of potassium and lithium based ternary Selenoindate: Using first principles approach*, J. Solid State Chem. **293** (2021) 121778.

- [35] E. Tupitsyn, P. Bhattacharya, E. Rowe, L. Matei, M. Groza, B. Wiggins, A. Burger, and A. Stowe, *Single crystal of LiInSe<sub>2</sub> semiconductor for neutron detector*, Appl. Phys. Lett. **101**, 202101 (2012).
- [36] A. Benmakhlouf, *Simulation des propriétés optiques, électroniques, magnétiques et structurales des matériaux semi-conducteurs et/ou métalliques*, Thèse de doctorat en sciences, spécialité physique, Université A. Mira-Bejaïa. 2016.
- [37] A. Benmakhlouf, A. Bentabet, A. Bouhemadou, S. Maabed, A. Benghia, R. Khenata, S. Bin-Omran, *Structural, half-metallic magnetism and elastic properties of KMnQ<sub>2</sub> (Q=O, S, Se, Te) chalcogenides from first-principles calculations*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **408**. p. 199-205 (2016).
- [38] A. Benmakhlouf, A. Bentabet, A. Bouhemadou, A. Benghia, *Prediction of half-metallic properties for the AMnSe<sub>2</sub> (A= Rb, Cs) compounds from first-principle calculations*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **399**. p. 179-184 (2016).
- [39] A. Benmakhlouf, A. Bentabet, A. Bouhemadou, S. Maabed, R. Khenata, S. Bin-Omran, *Structural, elastic, electronic and optical properties of KAlQ<sub>2</sub> (Q=Se, Te): A DFT study*, Solid State Sciences, **48**. p. 72-81 (2015).
- [40] M. Bouchenafa, et al., *Theoretical investigation of the structural, elastic, electronic and optical properties of the ternary indium sulfide layered structures AInS<sub>2</sub> (A= K, Rb and Cs)*, Solid State Sciences, (2018). **76**: p. 74-84.
- [41] M. Bouchenafa, et al., *Theoretical investigation of the structural, elastic, electronic, and optical properties of the ternary tetragonal tellurides KBTe<sub>2</sub> (B=Al, In)*, Materials Science in Semiconductor Processing, (2020). **114**: p. 105085.
- [42] L. Isaenko, A. Yelisseyev, S. Lobanov, A. Titov, V. Petrov, J.J. Zondy, P. Krinitsin, A. Merkulov, V. Vedenyapin, and J. Smirnova, *Growth and properties of LiGaX<sub>2</sub> (X= S, Se, Te) single crystals for nonlinear optical applications in the mid-IR*, Crystal research and Technology, vol. **38**(3-5): pp. 379-387, (2003).
- [43] L. Isaenko, J. Vasilyeva, A. Merkulov, A. Yelisseyev, and S. Lobanov, *Growth of new nonlinear crystals LiMX<sub>2</sub> (M= Al, In, Ga; X= S, Se, Te) for the mid-IR optics*, Journal of Crystal Growth, vol. **275**(1-2): pp. 217-223, (2005).
- [44] L. Isaenko, and I. Vasilyeva, *Nonlinear LiB<sup>III</sup>C<sup>VI</sup><sub>2</sub> crystals for mid-IR and far-IR: Novel aspects in crystal growth*, Journal of Crystal Growth, vol. **310**(7-9): pp. 1954-1960, (2008).
- [45] A. Kosobutsky and Y. M. Basalaev, *First principles study of electronic structure and optical properties of LiMTe<sub>2</sub> (M= Al, Ga, In) crystals*, Journal of Physics and Chemistry of solids, vol. **71**(5): pp. 854-861, (2010).
- [46] L. Isaenko, A. Yelisseyev, S. Lobanov, P. Krinitsin, V. Petrov, and J.J. Zondy, *Ternary chalcogenides LiBC<sub>2</sub> (B= In, Ga; C= S, Se, Te) for mid-IR nonlinear optics*, Journal of non-crystalline solids, vol. **352**(23-25): pp. 2439-2443, (2006).
- [47] N. V. Proskurnina, V. I. Voronin, G. Sh. Shekhtman & N. A. Kabanova, *Crystal structure of NaFeO<sub>2</sub> and NaAlO<sub>2</sub> and their correlation with ionic conductivity*, Ionics **volume 26**, pages 2917–2926 (2020).
- [48] J. A. Kaduk; Shiyu, P. *The crystal structure of hydrated sodium aluminate, NaAlO<sub>2.5/4</sub> H<sub>2</sub>O and its dehydration products*, J. Solid State Chem. **115**, 126-139 (1995).

- [49] Sreerangappa Ramesh, François Devred, Damien P. Debecker, *NaAlO<sub>2</sub> supported on titanium dioxide as solid base catalyst for the carboxymethylation of allyl alcohol with DMC*, Applied Catalysis A, General 581 (2019) 31-36.
- [50] J. Weis, , H. Schäfer, and G. Schön, *Neue ternäre Telluride und Selenide der Alkalimetalle mit Elementen der 3. Hauptgruppe. : New Ternary Element (I)/Element (III)-Tellurides and Selenides*, Zeitschrift für Naturforschung B, 1976. **31**(10): p. 1336-1340.
- [51] M. Bouchenafa, *Etudes des propriétés physiques des composés de la stœchiométrie ABQ<sub>2</sub> (A= K, Rb, Cs ; B= Al, In, ; Q= S, Te)*, thèse doctorat en sciences, Université Blida, Juin 2019.
- [52] R. Hoppe, W. Lidecke, and F.-K. Frorath, *NaInS<sub>2</sub> and NaInSe<sub>2</sub>*, Z. Anorg. Allg. Chern., 309. 49 (1961).
- [53] W.J. Schafer and J. S. Gunter, *Neue ternre Telluride und Selenide der Alkalimetalle mit Elementen der 3 Hauptgruppe*, Z. Naturforsch., 31, No. 10, 1336 (1976).
- [54] E.R. Franke and H. Schafer, *Strukturchemie ternar Telluride der Alkali- und Erdalkalimetalle mit den Elementen der 3 Hauptgruppe*, Z. Naturforsch., 27, No. 11, 1308 (1972).
- [55] H. Schubert and R. Hoppe, *Kenntnis der RbInS<sub>2</sub>-strukturfamilie*, Z. Naturforsch., 25, No.8, 886 (1970).
- [56] T. Kamijoh and K. Kuriyama, *Single crystal growth and characterization of LiInSe<sub>2</sub>*, J. Cryst. Growth, 51, No.1, 6 (1981).
- [57] Z. Kish, E. Y. Peresh, V. Lazarev, and E. Semrad, *Systematics and the rules of variations in the properties of A/sup I/B/sup III/C/sub 2//sup VI/-type compounds*, Inorg. Mater. (Engl. Transl.); (United States), vol. 23, 1987.
- [58] N. Guechi, A. Bouhemadou, R. Khenata, S. Bin-Omran, M. Chegaar, Y. Al-Douri, A. Bourzami, *Structural, elastic, electronic and optical properties of the newly synthesized monoclinic Zintl phase BaIn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>*, Solid State Sciences, vol. **29**, pp. 12-23, 2014.
- [59] C. Kittel, *Physique de l'état solide, cours et problèmes*, 7<sup>ème</sup> édition, Dunod (1996)
- [60] M. Segall, M. Probert, C. Pickard, P. Hasnip, S. Clark, K. Refson, M. Payne, *CASTEP version 3.2 Ab Initio Total Energy Program*. (2004).
- [61] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia. (1976).
- [62] Hongsheng Zhao, Aimin Chang, Yunlan Wang, *Structural, elastic, and electronic properties of cubic perovskite BaHfO<sub>3</sub> obtained from first principles*, Physica B. **404** (2009) 2192-2196.
- [63] C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*, Dunod. (1972).
- [64] D. J. Green, *An introduction to the mechanical properties of ceramics*, Cambridge University Press. (1998).
- [65] J. F. Nye, *Propriétés physiques des matériaux*, Dunod. (1961).
- [66] F. Birch. *Finite elastic strain of cubic crystals*, Phys. Rev. **71**. 809. (1947).
- [67] F. Birch. *The effect of pressure upon the elastic parameters of isotropic solids, according to Murnaghan's theory of finite strain*, J. App. Phys. **9**. 279. (1938).
- [68] J. Nye, , *Physical Properties of Crystals* (Oxford Univ. Press (clarendon) London, 1957.

- [69] K.B. Panda, K. S. Ravi Chandran, *First principles determination of elastic constants and chemical bonding of titanium boride (TiB) on the basis of density functional theory*, Acta Materialia **54** (2006) 1641-1657.
- [70] R. Hill, , *The elastic behaviour of a crystalline aggregate*, Proceedings of the Physical Society. Section A, 1952. 65(5): p. 349.
- [71] A. Ballato. *Poisson's ratio for tetragonal, hexagonal, and cubic crystals*, IEEE. **43** (1996) 56-62.
- [72] Feng Peng, Dong Chen, Xiangdong Yang. *First-principles calculations on elasticity of OsN<sub>2</sub> under pressure*, Sol. Stat. Commun. **149** (2009) 2135-2138.
- [73] J. Haines, J. Leger, G. Bocquillon. *Annu. Synthesis and design of superhard materials*, Rev. Mater. Res. **31** (2001) 1-23.
- [74] V. Tvergaard, J.W. Hutchinson, *Microcracking in ceramics induced by thermal expansion or elastic anisotropy*, J. Am. Ceram. Soc. **71** [3] (1998) 157-166.
- [75] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, *Universal elastic anisotropy index*, Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 055504.
- [76] S.F. Pugh, *XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals*, Phil. Mag. **45** (1954) 823-843.
- [77] O.L. Anderson, *A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants*, J. Phys. Chem. Solids. **24** (1963) 909
- [78] D.C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, Courier Corporation, New York, 1998.
- [79] G.V. Sin'ko, N.A. Smirnov, *Ab initio calculations of elastic constants and thermodynamic properties of bcc, fcc, and hcp Al crystals under pressure*, J. Phys.: Condens. Matter **14** (2002) 6989.
- [80] G.V. Sin'ko, N.A. Smirnov, *On elasticity under pressure*, J. Phys.: Condens. Matter **16** (2004) 8101.
- [81] Z. Wu, E. Zhao, H. Xiang, X. Hao, X. Liu, J. Meng, et al., *Crystal structures and elastic properties of superhard IrN<sub>2</sub> and IrN<sub>3</sub> from first principles*, Phys. Rev. B, **76** (2007) 054115.
- [82] K. Seema, *An ab-initio study of optical properties of Co<sub>2</sub>VSi and Co<sub>2</sub>VGe alloys*, AIP Conference Proceedings **1832**, 130049 (2017).
- [83] A. Bouhemadou, O. Boudrifa, N. Guechi, R. Khenata, Y. Al-Douri, S. Uger, B. Ghebouli, and S. Bin-Omran, *Structural, elastic, electronic, chemical bonding and optical properties of Cu-based oxides ACuO (A=Li, Na, K and Rb): An ab initio study*, Computational Materials Science, vol. 81, pp. 561-574, 2014.
- [84] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York and London. (1972).
- [85] Jai Singh, *Optical Properties of Condensed Matter and Applications*, Charles Darwin University, Darwin, Australia, John Wiley, Ltd, Copyright © 2006.
- [86] D. Paul, B. Bhattacharya, J. Deb, U. Sarkar, *Optical properties of C<sub>28</sub> fullerene cage: A DFT study*, AIP Conference Proceedings **1953**, 030236 (2018).
- [87] SX Tao, AMMG Theulings, V Prodanović, J Smedley, H. Graaf, *Optical properties of silicon-Rich Silicon Nitride (Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>H<sub>z</sub>) from first principles*, Computation **2015**, 3, 657-669.

# ***Chapitre II***

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

## La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

### II.1. Introduction

Il existe plusieurs modèles d'études pour comprendre les différentes propriétés physiques de la matière à l'échelle microscopiques, qu'on peut les classer en quatre catégories **[1]** :

- **Les modèles empiriques** : Qui sont basés sur les données expérimentales pour trouver les propriétés physiques de la matière.
- **Les modèles semi-empiriques** : Sont des modèles quantiques simplifiés qui nécessitent des données expérimentales pour prédire d'autres propriétés de la matière.
- **Les modèles ab-initio** : Des modèles quantiques qui permettent de décrire toutes les propriétés physico-chimiques des systèmes. Ces modèles font intervenir seulement des paramètres physiques fondamentaux (valeurs des constantes fondamentales tels que le nombre atomique, les positions des atomes...) et ne contient aucun paramètre empirique.
- **Les prédictions statistiques des calculs DFT** : Récemment, les résultats des propriétés physiques des matériaux calculés avec des méthodes ab-initio sont souvent utilisées comme des bases de données pour prédire les propriétés physiques de nouveaux matériaux. En effet, il existe un nombre croissant de bases de données qui collectent commodément un grand nombre des calculs DFT. De nos jours, ces bases de données sont largement utilisées pour formuler des modèles statistiques afin de reproduire des corrélations structure-propriétés des matériaux déjà connues et également de prédire la chimie de nouveaux cristaux. Parmi ces bases de données, nous citons: Materials Project, AFLOW (Automatic - FLOW for Materials Discovery), MPDS materials platform and OQMD (Open Quantum Materials Database).

L'ensemble des résultats décrit dans cette thèse ont principalement fait appel à des méthodes ab-initio basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Donc, dans cette partie on va essayer de resituer brièvement l'évolution des méthodes quantiques ab-initio vers la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

## II.2. Définition de la théorie DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité, connue sous son acronyme anglais DFT (Density Functional Theory), est une méthode de modélisation de la mécanique quantique computationnelle utilisée pour étudier les structures électronique (principalement dans l'état fondamental). Combinée avec d'autres méthodes de physique numérique, la DFT représente la base de plusieurs techniques de calcul ab-initio les plus utilisés pour déterminer les propriétés physiques des systèmes à plusieurs électrons en utilisant des fonctionnelles. Le terme fonctionnel, qui désigne la fonction d'une fonction, est la densité électronique de la matière spatialement dépendante.

La théorie de la fonctionnelle de la densité, développée par Kohn et Sham (prix Nobel en 1998), est basée sur un principe variationnel dans lequel la densité d'un corps est la seule variable. Cette théorie a été originellement développée dans le cadre de la mécanique quantique non relativiste et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Par la suite, la méthode DFT fut étendue au domaine de la mécanique quantique dépendant du temps (TDDFT) et au domaine relativiste.

Au cours des dernières années, la méthode DFT est largement appliquée en sciences des matériaux et en chimie organique et inorganique pour l'interprétation et la prédiction du comportement des systèmes complexes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines. Aussi, le développement important tant au niveau théorique qu'au niveau logiciel, allié à la progression de la puissance de calcul des ordinateurs, permet d'obtenir des résultats de plus en plus précis et d'effectuer des comparaisons systématiques avec l'expérience sur une large famille de matériaux en permettant de véritables prédictions de leurs propriétés physiques à partir de la méthode DFT.

## II.3. L'équation de Schrödinger

D'une façon générale, un solide est regardé comme étant un assemblage complexe de particules légères (électrons) et d'autres lourdes (noyaux) en interaction mutuelle. L'étude des différentes propriétés physiques et chimiques de tel système est dite problème à N corps. Au début du 19<sup>ème</sup> siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne permettent pas de décrire le comportement des petites particules telles que les électrons, les noyaux ou les molécules. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui vont permettre

de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires. Le principe des méthodes quantiques est basé sur la distribution des électrons dans l'espace. Ces électrons sont décrits par des fonctions d'ondes qui contiennent toute l'information de l'état du système. Ainsi, la tâche fondamentale des méthodes quantiques est de déterminer ces fonctions d'ondes et l'énergie du système par la résolution de l'équation de Schrödinger, proposée en 1926 par le physicien autrichien Erwin Schrödinger [2], ayant la forme générale :

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

Le terme  $H$  est l'Hamiltonien totale qui décrit les interactions du système. Les deux termes  $\psi$  et  $E$  sont la fonction d'onde et l'énergie totale du système, respectivement. Toutes les équations sont écrites en système d'unités atomiques (u.a.) qui reposent sur le choix suivant :

$\hbar = m_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$ , où  $m_e$  étant la masse de l'électron et  $e$  la charge élémentaire, et  $\hbar$  est la constante de Planck réduite. D'autre part, l'Hamiltonien totale du système qui résulte de la présence des forces électrostatique d'interaction (répulsion ou attraction) et de l'énergie cinétique des particules est défini comme suit :

$$H = T_e + T_n + V_{e,e} + V_{e,n} + V_{n,n} \quad (\text{II-2})$$

Les deux termes  $T_e$  et  $T_n$  désignent l'énergie cinétique des électrons et des noyaux, respectivement. Leurs expressions sont données par les équations :

$$T_e = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \Delta_i$$

$$T_n = -\frac{\hbar}{2m_n} \sum_N \Delta_N$$

$V_{e,e}$  : est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons, défini comme :

$$V_{e,e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

$V_{e,n}$  : est l'énergie potentielle d'attraction entre les électrons et les noyaux, défini comme :

$$V_{e,n} = \sum_{i,N} \frac{e^2 Z_N}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_N|}$$

$V_{n,n}$  : est l'énergie potentielle d'interaction entre noyaux-noyaux, défini comme :

$$V_{n,n} = \frac{1}{2} \sum_{N,N' \neq N} \frac{Z_N Z_{N'} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_N - \vec{r}_{N'}|}$$

$m_n$  est la masse du noyau et  $Z_N$  est le nombre atomique du noyau N. Pratiquement, La résolution exacte de l'équation de Schrödinger pour des systèmes à N corps fortement interagissant est une tâche extrêmement difficile. Pour cela, l'enjeu est d'introduire des approximations judicieuses pour simplifier le problème afin de parvenir à des résultats satisfaisants. Ainsi, la première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer.

### II.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation, appelée aussi approximation adiabatique, a été introduite par Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) en 1927 [3]. L'objectif de cette approximation est de séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons, en considérant que le mouvement des noyaux est très faible comparativement à celui des électrons. Pour cela, Born et Oppenheimer considèrent les noyaux comme fixes et les distances internucléaires sont alors traitées comme des paramètres. Par conséquent, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ( $T_n = 0$ ) et l'énergies potentielles d'interaction noyaux-noyaux est constantes ( $V_{n,n} = cste$ ). L'Hamiltonien du système s'écrit alors :

$$H = T_e + V_{e,e} + V_{e,n} + cste \quad (\text{II-3})$$

$$H = H_e + cste$$

Ou  $H_e$  est l'Hamiltonien électronique définis par :

$$H_e = T_e + V_{e,e} + V_{e,n}$$

$$H_e = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i \neq N} \frac{e^2 Z_N}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_N|} \quad (\text{II-4})$$

Avec un choix convenable de l'origine, l'énergie cinétique des noyaux devient nulle et l'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme suivante :

$$H_e \psi_e(\vec{r}_i, \vec{r}_N^0) = E_e \psi_e(\vec{r}_i, \vec{r}_N^0) \quad (\text{II-5})$$

$\psi_e(\vec{r}_i, \vec{r}_N^0)$  est la fonction d'onde des électrons qui dépend des positions  $\vec{r}_i$  et  $\vec{r}_N^0$  des électrons et des noyau fixes, respectivement. Suite à l'approximation de Born Oppenheimer (BO), la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à la résolution du comportement des électrons dans un réseau de noyaux fixes. Cependant, le problème est plus simple que le premier, mais reste toujours très difficile à résoudre du fait du grand nombre de particules mis en jeu. On a ainsi recours à des approximations et des simplifications supplémentaires.

### II.3.2. Approximation de Hartree et Hartree-Fock

Dans l'approximation de Hartree les électrons sont considérés comme indépendants, et chacun d'eux se déplace dans le champ moyen créé par les noyaux et la totalité de tous les autres électrons [4]. Ces dernières satisfont chacune une équation de Schrödinger mono électronique avec un potentiel résultant du champ moyen des autres électrons. L'interaction de coulomb de tous les électrons est donnée par un potentiel effective de Hartree  $V_H$  agissant sur chaque électron, définis par:

$$V_H = \sum_j \int d\vec{r}^j \psi_j(\vec{r}) \psi_j^*(\vec{r}^j) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}^j|} \quad (\text{II-6})$$

Donc :

$$H_e = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \Delta_i + \sum_i V_H + \sum_i N \frac{e^2 Z_N}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_N|}$$

$$H_e = \sum_i \left( -\frac{\hbar}{2m_e} \Delta_i + V_H + \sum_N \frac{e^2 Z_N}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_N|} \right) \quad (\text{II-7})$$

$$H_e = \sum_i H_i \quad (\text{II-8})$$

$H_i$  : est l'Hamiltonien de l'électron  $i$ .

L'approximation de Hartree permet de décomposer la fonction d'onde multiélectronique  $\psi$  en produit de fonctions d'onde de chaque électron :

$$\psi(\vec{r}) = \prod_i^{N_e} \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-9})$$

Dans ce cas, l'énergie totale du système électronique est égale à la somme des énergies de tous les électrons :

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_N \quad (\text{II-10})$$

L'approximation de Hartree est fondée sur l'hypothèse des électrons libres et ne prend pas en compte les interactions entre les électrons et les états de spin. Cela a deux conséquences : la première est que la répulsion coulombienne total électron-électron ( $V_{e-e}$ ) est surestimée, la deuxième est que la description de Hartree ne tient pas en compte le principe d'exclusion de Pauli. Selon ce principe, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique. En effet, les électrons qui sont des fermions doivent être représentés par des fonctions d'ondes antisymétriques par rapport à l'échange de deux particules quelconques pour satisfaire le principe de Pauli. En 1930, Fock [5] à corriger ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange en écrivant la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater [6] :

$$\psi_{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{bmatrix} \quad (\text{II-11})$$

N étant le nombre des électrons, et  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est le facteur de normalisation.

La complexité ajoutée par la prise en compte du principe d'exclusion de Pauli est considérable, et le calcul devient plus difficiles et plus couteux, lorsque le nombre des molécules augmente, ce qui rendre l'application de cette approximation très difficile au calculs, sauf pour les systèmes qui ne contenant qu'un nombre restreint d'atomes.

#### II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

En 1920, les deux chercheurs Thomas et Fermi ont montré que l'énergie d'un gaz homogène d'électrons est une fonction de sa densité électronique. En 1964, Hohenberg et Kohn ont proposé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour généraliser le concept de la densité à tous système électronique. Le formalisme de cette théorie utilise la densité de charge électronique comme une fonction principale qui permet de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger, et qui conduit en principe à la solution exacte de l'état fondamental. La DFT fournit une simplification considérable des problèmes à N corps, étant donné qu'elle réduit le nombre des coordonnées de 3N dans la fonction d'onde multiélectronique à seulement 3 coordonnées de la densité électronique (voir [Figure \(II.1\)](#)) [7]. Cette formulation de l'équation de Schrödinger basée sur la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ , est la conséquence de deux théorèmes proposés par Hohenberg et Kohn [8].

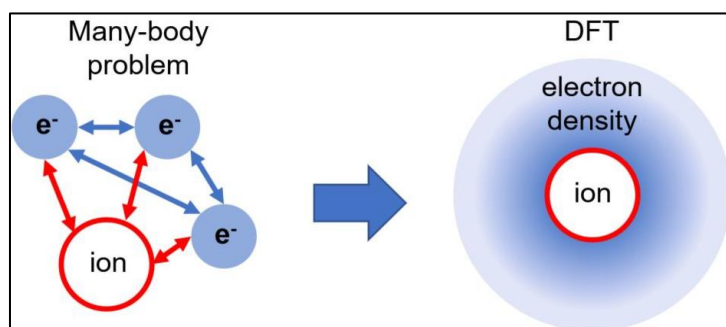


**Figure (II.1) :** La description réaliste des électrons (à gauche) est abandonnée au profit de la densité électronique (à droite) avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). [7]

### II.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT est basé sur deux théorèmes issues des travaux de Hohenberg et Kohn [9].

#### Théorème 1 :

*L'énergie totale du système à l'état fondamental en présence d'un potentiel extérieur  $V_{ext}$  est, à une constante près, une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique.*

Si on considère un gaz d'électrons, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamentale de ce système et la densité de charge correspondante, et toutes les quantités physiques telle que l'énergie totale du système sont des fonctionnelles du potentiel externe. Ainsi, on peut écrire :

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-12})$$

Ce théorème est la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui est différente totalement de la méthode de Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde. Le premier théorème de Hohenberg et Kohn peut être étendu aux systèmes à polarisation de spin. Dans ce cas, l'énergie totale du système ainsi que toutes les autres propriétés de l'état fondamental sont des fonctionnelles à la fois de la densité de spin majoritaires (spin up  $\uparrow$ ) et de la densité de spin minoritaires (spin down  $\downarrow$ ) :

$$E = E[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \quad (\text{II-13})$$

La fonctionnelle de l'énergie de l'état du système est exprimée par Hohenberg et Kohn selon l'expression :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II-14})$$

Où  $V_{ext}(\vec{r})$  est le potentiel externe agissant sur les particules du système et  $F_{HK}$  est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

#### Théorème 2 :

*L'énergie totale d'un système atteint sa valeur minimale à l'état fondamental, pour une densité de charge exacte  $\rho_0(\vec{r})$  de l'état fondamental.*

Ce deuxième théorème de Hohenberg et Kohn est un principe variationnel appliquée à la fonctionnelle de la densité électronique, qui s'écrit :

$$\left. \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{II-15})$$

Où :  $\rho_0(\vec{r})$  est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système.

La relation (II-15) peut être exprimer sous la forme :

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-16})$$

L'inconvénient de ce théorème c'est que la fonctionnelle universelle  $F_{HK}$  de Hohenberg et Kohn reste inconnue de façon exacte. Ce qui présente une obligation de chercher d'autres approximations pour résoudre ce problème.

#### II.4.2. Approche de Kohn et Sham

Dans l'approche de Kohn et Sham, l'énergie totale du système peut s'écrire :

$$E[\rho(\vec{r})] = E_S[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-17})$$

Où :  $E_S[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie du système des particules sans interaction, dans le système fictif non interactif.

$E_H[\rho(\vec{r})]$  est le terme d'énergie de Hartree (l'énergie coulombienne d'interaction électron-électron).

$E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  est le terme de l'énergie d'échanges et de corrélation, qui contient l'énergie d'échange, qui est la différence d'énergie cinétique du système réel interactif  $T[\rho(\vec{r})]$  et l'énergie cinétique  $T_S[\rho(\vec{r})]$  dans le système fictif non interactif, plus l'énergie de corrélation qui est, la différence d'énergie d'interaction dans le système réel et celle de Hartree. L'équation (II-17) peut s'écrire :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-18})$$

Avec :

$$E_H[\rho(\vec{r})] = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (\text{II-19})$$

Donc :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-20})$$

Le formalisme de Kohn et Sham proposé en 1965 [10], permet d'écrire la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-21})$$

L'énergie d'échange et de corrélation peut être écrite en fonction d'un potentiel d'échange et de corrélation :

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = \int V_{XC}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$$

L'expression de potentiel d'échange et de corrélation peut donc s'exprimer comme :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$$

Par conséquence le potentiel de Hartree (le potentiel que subit l'électron) est :

$$V_H(\vec{r}) = \frac{\delta E_H[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$$

L'introduction des théorèmes de Kohn et Sham permet de réduire le problème à plusieurs électrons à un problème de plusieurs équations mono électroniques. Dans ce modèle, les électrons sont considérés comme des particules (fermions) non interactifs qui se déplacent dans un potentiel effectif  $V_{eff}(\vec{r})$  décrit comme la somme de trois potentiels  $V_H(\vec{r})$ ,  $V_{ext}(\vec{r})$  et  $V_{XC}(\vec{r})$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (\text{II-22})$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_H[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-23})$$

Dans l'approche de Kohn et Sham, l'Hamiltonien du système  $H_{KS}$  est donnée par :

$$H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + V_{eff}(\vec{r})$$

$$H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-24})$$

Finalement l'équation de Kohn-Sham est :

$$H_{KS} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i^{KS} \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-25})$$

Pratiquement, la résolution numérique de ce système d'équations, s'effectue d'une manière auto-cohérente en partant d'une densité initiale.

### II.4.3. Echange et corrélation

Théoriquement, dans l'approche de Kohn et Sham, la DFT est considérée comme une théorie parfaitement exacte. Seulement, cette méthode reste inapplicable en raison de l'absence d'une évaluation exacte du terme d'échange et de corrélation  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ . Pratiquement, le plus problématique dans la mise en œuvre de la théorie DFT est l'estimation exacte de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Donc, seul des approximations raisonnables sur  $E_{XC}$  permet de rendre la DFT une méthode utile et pratique. Depuis l'apparition du théorème de Kohn et Sham, plusieurs fonctionnelles ont été proposés pour décrire l'énergie d'échange et de corrélation. Parmi les principales approximations, nous citons : les approximations notées LDA

et GGA et les fonctionnelle Hybrides. En pratique, le choix d'une approximation peut être fait de plusieurs manières, en fonction du système et des propriétés étudiées. La **Figure (II.2)** illustre une classification de la précision de certain fonctionnelles utilisées dans la DFT proposé par Perdew [7].

#### II.4.3.1. Approximation de la densité locale (LDA)

Afin d'obtenir une bonne approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation, Kohn et Sham ont proposé en 1965 l'approximation de la densité locale (LDA Local Density Approximation). Dans cette approximation, on suppose que la variation de la densité est lente, ce qui permet de traiter le système comme un gaz d'électrons de densité localement uniforme. L'expression de l'énergie d'échange et de corrélation en utilisant la LDA est donnée par [11] :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \mathcal{E}_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II-26})$$

Le terme  $\mathcal{E}_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  désigne la densité d'énergie (ou l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz homogène d'électrons) qui dépend de la densité de charge  $\rho(\vec{r})$ . Dans cette expression, la densité de charge électronique est donnée par unité de volume, par contre la densité d'énergie est par particule (électron). A partir de  $\mathcal{E}_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ , le potentiel d'échange-corrélation  $V_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\mathcal{E}_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II-27})$$

Pratiquement, l'expression de la densité d'énergie  $\mathcal{E}_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  est dévisée en deux contributions  $\mathcal{E}_X[\rho(\vec{r})]$  et  $\mathcal{E}_C[\rho(\vec{r})]$  d'échange et de corrélation, respectivement :

$$\mathcal{E}_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \mathcal{E}_X[\rho(\vec{r})] + \mathcal{E}_C[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-28})$$

L'énergie d'échange est connue analytiquement et provient de la fonctionnelle de Dirac [12] :

$$\mathcal{E}_X = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-29})$$

L'énergie de corrélation  $\mathcal{E}_C$ , par contre, ne possède pas une expression connue. Toutefois, différentes approches ont été proposés pour trouver des meilleurs fonctions pour le terme  $\mathcal{E}_C$  qui est généralement calculée par la méthode Monte Carlo par Ceperly et Alder [13], et paramétrée par Perdew et Zunger [14].

$$\mathcal{E}_C = \frac{-0.1423}{1+1.0529\sqrt{r_s}+0.3334r_s} \quad \text{pour :} \quad r_s > 1 \quad (\text{II-30})$$

Et :

$$\mathcal{E}_C = -0.0480 + 0.0311 \ln(r_s) - 0.0116r_s + 0.0020r_s \ln(r_s) \quad \text{pour :} \quad r_s < 1 \quad (\text{II-31})$$

$r_s$  est le paramètre de séparation inter-électronique. Dans la littérature, Ils existent d'autres paramétrisation comme celle de Kohn et Sham [10] et Hedin et Lundqvist [15].

Dans le cas d'un système magnétique l'énergie d'échange et de corrélation devient une fonctionnelle de deux densités de spin majoritaires (up) et minoritaires (down), ce qui conduit à l'approximation de la LSDA (Local Spin Density Approximation), et on a :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II-32})$$

L'approximation LSDA permet une description correcte des comportements physiques dans un solide magnétique [16]. Elle est bien adaptée pour des calculs qui ne demande pas une très grande précision. D'autre part, l'approximation de la densité locale LDA est raisonnable pour des systèmes faiblement inhomogènes, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une bonne description des propriétés de l'état fondamental, mais elle a des inconvénients remarquables, comme par exemple la sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides, et des paramètres de maille [17,18]. La méthode LDA surestime, généralement, les énergies de liaison [19,20], (les erreurs relatives sont typiquement de l'ordre de 20-30% et peuvent atteindre 50%), ainsi que la très mauvaise estimation du gap des isolants et des semi-conducteur, et des fois elles donnent des contradictions avec des résultats expérimentaux.

#### II.4.3.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Dans la LDA, la densité électronique au point  $\vec{r}$  est localement traité comme un gaz d'électrons uniforme, alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent il sera plus convenable d'introduire des corrections a cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de la densité  $\rho(\vec{r})$ . La plupart des corrections apportées à la LDA, consiste à tenir compte des variations locales de la densité, par l'introductions du gradient  $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ , c'est l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation), et par conséquence la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrivent en fonction de la densité de charge et de son gradient selon la forme générale suivante :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II-33})$$

Plusieurs paramétrisation sont utilisées pour la fonctionnelle GGA, citons parmi elles celle de Perdew et al. (1992) et la fonctionnelle proposée par Perdew-Burke et Ernzerhof (GGA\_PBE) la plus souvent employée [21].

### II.4.3.3. Fonctionnelles hybrides

D'une façon générale, les approximations à base de la GGA, donnent des résultats satisfaisants pour tous les types de liaisons chimiques (covalentes, ioniques, métalliques), cependant la LDA et la GGA ne tiennent compte que des effets de corrélations à courte portée. Pour résoudre cet inconvénient il faut reformuler la séparation échange-corrélation en incluant les effets de corrélation à longue portée dans le terme d'échange. La construction des fonctionnelles hybrides a constitué une avancée importante dans le domaine du traitement de l'énergie d'échange-corrélation. En plus, il existe plusieurs fonctionnelles hybrides citons celle de Becke [22,23] qui a adopté une approche pour définir une nouvelle fonctionnelle hybride, dont les coefficients sont déterminés par un fit des énergies d'atomisation, des potentiels d'ionisations, des affinités protoniques, et des énergies totales observées pour quelques molécules, la fonctionnelle résultante est :

$$E_{XC} = E_{XC}^{LDA} + 0.2(E_X^{Fock} - E_X^{LDA}) + 0.72\Delta E_X^{B88} + 0.81\Delta E_C^{PW91} \quad (\text{II-34})$$

$E_X^{B88}$  et  $E_C^{PW91}$  sont respectivement, les corrections d'échanges et de corrélation de la GGA.

Il y a plusieurs fonctionnelles hybrides qui sont utilisées, tel que la fonctionnelle de Tozer et Handy [24], et celle de Van Voorhis et Scuseria [25], mais la plus célèbre est la fonctionnelle B3LYP, dans laquelle la paramétrisation est identique à celle de Becke, à l'exception d'un traitement différent de la corrélation au niveau de la GGA [26]. Cette fonctionnelle est une combinaison de la GGA LYP (pour la fonctionnelle de la corrélation) [26] et de la fonctionnelle hybride B3 (pour la fonctionnelle d'échange) [27], elle donne des résultats précis pour un grand nombre des systèmes. En plus, cette approximation décrit les propriétés magnétiques des composés moléculaires de métaux de transitions, mieux que la GGA.

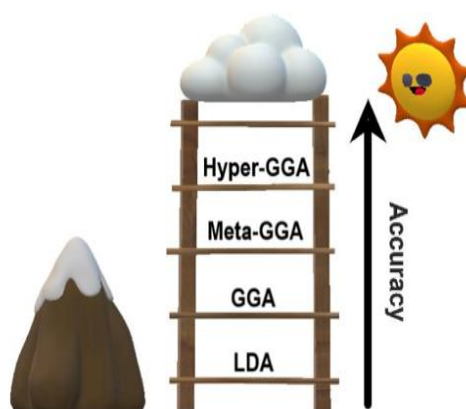


Figure (II.2) : Illustration de la classification de Perdew des fonctionnelles DFT. [7]

## II.5. Les pseudopotentiels

Les équations de Kohn et Sham ont permis de simplifier la résolution de problème à N particules en interactions en un problème de N particules indépendants, et les interactions sont données par un potentiel effectif  $V_{eff}(\vec{r})$ . Dans la plupart des cas, les électrons de cœur sont fortement liés au noyau, et peuvent être considérés comme immobiles [28]. Les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans l'établissement des liaisons chimiques. L'approximation des cœurs gelés [29] (Frozen-core) consiste à regrouper les électrons de cœur, (qui ne sont quasiment pas affectés par les changements d'environnement et demeurent inchangés par rapport à la situation de l'atome isolé) avec les noyaux pour constituer des ions rigides. Donc tous les systèmes peuvent être traités de même façon, quel que soit le nombre des électrons des espèces en présence. Il faut tenir compte des interactions qui ont perdu leur caractère explicite, le potentiel effectif dans les équations de Kohn-Sham doit être remplacé pour chaque espèce par un pseudopotentiel qui doit inclure :

- L'interaction du noyau avec les électrons de cœur.
- Le potentiel de Hartree provenant des électrons de cœur.
- Une composante d'échange-corrélation due à l'interaction entre les électrons de cœur et de valence.
- La prise en compte des effets relativistes.

D'autre part le potentiel total doit être la somme des pseudopotentiels (PSPS) lorsque plusieurs atomes sont en présence. Les PSPS doivent être transférable en même temps, c'est-à-dire qu'on doit pouvoir utiliser le même pseudopotentiel dans des environnements chimiques différents. Enfin il doit permettre une amélioration notable de l'efficacité des calculs. Le rôle du pseudopotentiel est alors de décrire l'interaction entre les électrons de valence et l'ion (système composé du noyau et des électrons de cœur), l'atome ainsi modélisée remplace l'atome du matériau étudié.

Il existe plusieurs formalismes de pseudopotentiel qui diffèrent par la conservation ou non de la charge dans la région de cœur. Les pseudopotentiels qui conservent la charge dans la région de cœur sont appelés à norme conservée, par contre les pseudopotentiels qui ne conservent pas cette norme sont appelés ultra-doux (ultrasoft), leurs avantages principaux, par rapport à ceux à norme conservée sont une convergence bien plus rapide avec un nombre d'ondes planes inférieur et donc une énergie de coupure également très inférieure. Généralement, il y'a 3 types

de pseudopotentiels : Pseudopotentiel à norme conservée [30], Pseudopotentiel Ultra-doux [31] et Pseudopotentiel Dual-space Gaussien [32,33].

### II.5.1. Pseudopotentiels à norme conservée (Norm-Conserving Pseudopotentials)

Hamann, Schlüter et Chiang (HSC) [30], puis Bachelet, Hamann et Schlüter (BHS) [34], ont mis au point une méthode qui garantit une description précise de la densité de charge de valence. Cette qualité correspond à la conservation de la norme. En plus si un pseudopotentiel est ajusté de telle façon que la charge intégrée dans la région de cœur ionique correspondant à la pseudo-fonction d'onde, soit égale à la charge intégrée associée à la vraie fonction d'onde, le pseudopotentiel est dit à norme conservée.

Ce type des pseudopotentiels à norme conservée, (conserver la charge dans la région de cœur) demandent beaucoup d'ondes planes donc mènent à un calcul très lourd [35,36]. Toutefois, l'utilisation des pseudopotentiels à norme conservée et très couteuse dans le cas de métaux de transition ou des terres rares. Ces atomes possèdent des orbitales localisés et nécessitent un nombre d'ondes planes important. Donc, il est nécessaire de faire appel à des pseudopotentiels qui ne conservent pas la norme.

### II.5.2. Pseudopotentiels de Vanderbilt (Ultrasoft)

Une autre classe de pseudopotentiels, dite ultra-doux (Ultrasoft), développés par Vanderbilt, ne respectent pas la conservation de la norme (ne conservent pas la charge dans la région du cœur). L'avantage des pseudopotentiels Ultra-doux, c'est qu'il utilise un nombre inférieur d'ondes planes suffisant [31]. Dans la majorité des cas, les pseudopotentiels de Vanderbilt ont montré une bonne description des paramètres énergétiques et géométriques des systèmes étudiés. De façon générale l'utilisation des pseudopotentiels a permis de diminuer fortement le nombre d'ondes planes nécessaires pour traiter un système périodique.

## II.6. Théorème de Bloch et les bases d'ondes planes

La périodicité d'un réseau cristallin dans les trois directions de l'espace impose la périodicité du potentiel externe agissant sur les électrons, donc :

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II-35})$$

Où  $\vec{R}$  est le vecteur de translation du réseau direct. Par conséquence, toutes les quantités physiques tel que la densité de charge  $\rho(\vec{r})$  sont également caractérisés par cette périodicité, donc :

$$\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II-36})$$

Le théorème de Bloch [37] annonce que la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel périodique est le produit d'une onde plane et d'une fonction périodique  $f_i$  de même périodicité que le potentiel cristallin :

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = f_i(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (\text{II-37})$$

Ici  $\vec{k}$  représente un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (BZ) du réseau réciproque du cristal. La fonction  $f_i(\vec{r})$  peut être décomposée sur une base d'ondes planes de vecteurs d'ondes  $\vec{G}$  telles que :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_i e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (\text{II-38})$$

$\vec{G}$  est le vecteur de la maille du réseau réciproque, avec  $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi n$ , où  $n$  est un nombre entier. Par conséquence, on obtient la fonction d'onde mono-électronique écrite sous la forme :

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_i e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (\text{II-39})$$

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_i e^{i(\vec{G} + \vec{k}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{II-40})$$

Le nombre d'ondes planes nécessaire pour décrire la fonction d'onde mono-électronique est logiquement infini, parce qu'il existe une infinité de vecteurs  $\vec{k}$  appartenant à la première zone de Brillouin. D'autre part, les vecteurs  $\vec{G}$  sont aussi infini. Ce qui exige un échantillonnage des points  $\vec{k}$ , dans la première BZ, parce que les fonctions d'ondes électroniques au point  $\vec{k}$  sont très proches ou presque identiques [38,39]. Donc, il est possible de décrire une région de l'espace par une fonction d'onde à un point  $\vec{k}$ . En pratique, le choix du maillage en points  $\vec{k}$  est un point crucial de chaque calcul. Ces points appartiennent au réseau réciproque dont la taille est inversement proportionnelle au réseau direct. Plus ce dernier est grand, moins le réseau réciproque l'est, et donc le nombre des points  $\vec{k}$  nécessaire pour un bon échantillonnage est plus faible. Par contre dans le cas inverse ou le réseau direct est petit, le réseau réciproque sera grand et le nombre des points  $\vec{k}$  est donc plus important pour intégrer la zone de Brillouin correctement. Parmi les méthodes utilisées pour décrire l'échantillonnage du réseau réciproque,

on cite celle de Chadi et Cohen [40] et celle de Monkhorst et Pack [41]. La base d'ondes planes est limitée par une énergie cinétique maximale, égale à  $\frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{G} + \vec{k}|^2$  appelée énergie de coupure  $E_{cut\ off}$  du fait que les ondes planes qui possèdent une plus petite énergie cinétique, ont un rôle plus important que ceux avec une très haute énergie cinétique [38]. L'introduction d'un rayon de coupure  $k_{max}$  correspond à une sphère de rayon  $k_{max}$  centrée à l'origine du réseau réciproque. Cette sphère délimite tous les points  $\vec{k}$  entrant dans les calculs de la fonction d'onde. Ce rayon de coupure est associé à l'énergie de coupure  $E_{cut\ off}$ . Plus l'énergie de coupure est grande, plus la base d'ondes planes est étendue, et plus le temps de calcul est important.

## II.7. Résolution des équations de Kohn-Sham

L'équation de Kohn-Sham (KS), équivalente à une équation de Schrödinger à une particule, à résoudre est :

$$H_{KS}\psi_i(\vec{r}) = \mathcal{E}_i^{KS}\psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-25})$$

$\mathcal{E}_i^{KS}$  sont les valeurs propres et  $\psi_i(\vec{r})$  désigne les fonctions d'ondes propres mono-électroniques. La résolution de l'équation (II-25) se fait d'une façon auto-cohérente, par une technique itérative. Au début, on injecte une densité de charge initiale  $\rho_{in}$  à partir de laquelle on calcule le potentiel de Hartree  $V_H(\vec{r})$  et le potentiel d'échange-corrélation  $V_{XC}(\vec{r})$  dans une approximation choisie (LDA, GGA...), et donc le potentiel effectif  $V_{eff}(\vec{r})$ . Les  $N$  orbitales de plus basse énergie serviront à construire une nouvelle densité de charges  $\rho_{out}$ .

Selon le diagramme dans la figure (II-3), si la nouvelle densité de charges  $\rho_{out}$  n'a pas vérifié la convergence, c'est-à-dire si elle n'est pas suffisamment proche de  $\rho_{in}$  on mélange les deux densités de charges  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II-41})$$

Où :  $0 < \alpha < 1$  est un paramètre de mixage et  $i$  est le nombre d'itération.

Une fois la nouvelle densité est obtenue, on répète le calcul, jusqu'à ce que la convergence soit vérifiée. A la fin du calcul, nous obtenons la densité de charge de l'état fondamentale qui permet d'aboutir à toutes les propriétés physiques du système considéré.

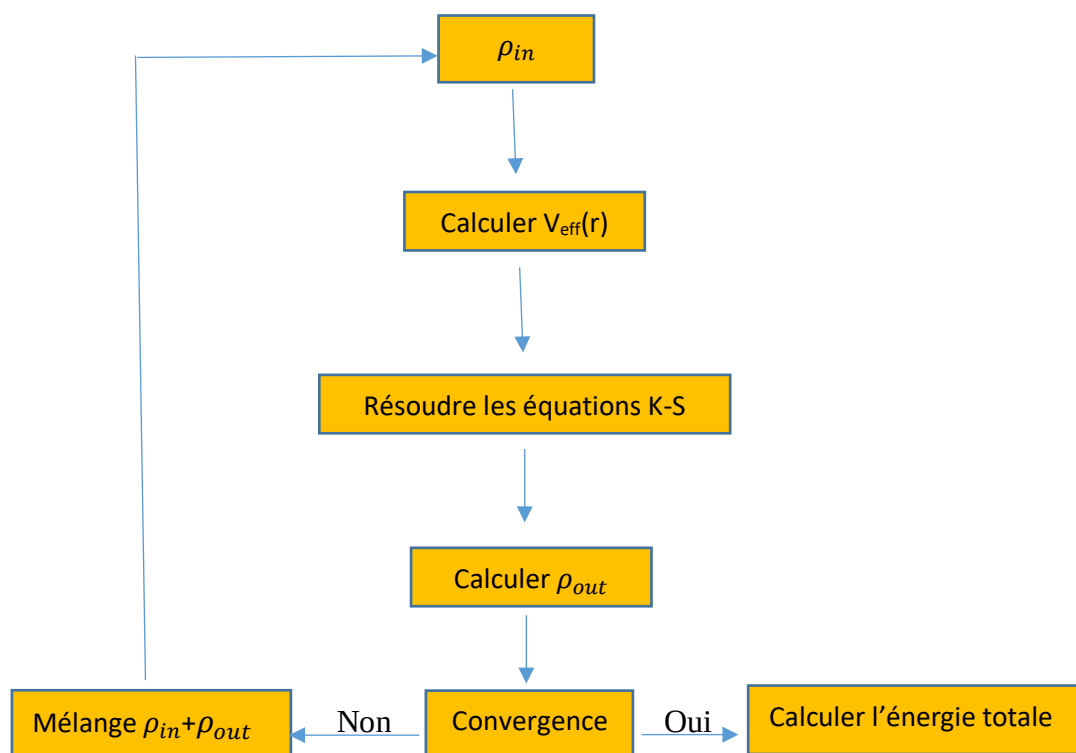


**Figure (II.3) :** Diagramme de résolution des équations de Kohn-Sham.

## II.8. Discussion sur les erreurs en DFT

Avant de discuter nos résultats de calcul, il est important de faire la différence entre deux types d'erreurs dans les calculs DFT : la précision et la validité du calcul.

D'une part, la précision du calcul est étroitement liée aux paramètres de convergence telle que : l'optimisation de la structure, l'énergie de coupure choisie, la grille de points spéciaux  $\vec{k}$  choisie, et les critères de convergence sur le calcul de l'énergie totale. Nous pouvons donc déterminer la précision souhaitée en choisissant des valeurs pour les paramètres de convergence appropriées, en tenant compte des capacités de l'outil informatique utilisé pour effectuer le calcul. En général nous pouvons obtenir de très petites erreurs sur la précision du calcul.

De l'autre part, la validité du calcul est quant à elle déterminée par une comparaison avec les valeurs expérimentales, le choix des approximations pour effectuer le calcul DFT peut donc avoir une influence sur la validité des résultats, ces approximations utilisées en DFT sont liées principalement aux choix de la fonctionnelle d'échange et de corrélation (GGA, LDA...), et des pseudopotentiels (ultra doux, à norme conservée...). C'est la validité des calculs qui intéressera plus particulièrement les chercheurs et les expérimentateurs. Certains types de calcul

nous permettent de fixer un seuil de validité (pourcentage d'écart toléré) ou nous permettent de comparer des tendances et de déterminer s'ils vont dans la même direction que ceux observés expérimentalement. Contraire à l'expérience, nous ne pouvons pas inclure d'incertitude sur les résultats de simulations, les valeurs reportées dans ce mémoire ont été obtenus avec une haute précision numérique, et un bon accord avec les données expérimentales existant dans la littérature.

**Bibliographie :**

- [1] M. Mattesini., *Proposition et modélisation ab-initio de nouveaux matériaux ultras durs dans le ternaire BCN*, Thèse de doctorat 2003.
- [2] E. Schrödinger, *Quantisierung als eigenwertproble*, Annalen der physik, vol. **385**, pp. 437-490, 1926.
- [3] M. Born et R. Oppenheimer, *Zur quantentheorie der molekeln*, Annalen der Physik. Vol. **389**, pp. 457-484, 1927.
- [4] D.R. Hartree, *The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part I. Theory and methods*, in Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1928, pp. 89-110.
- [5] V. Fock, *Näherungsmethode zur losung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*, Zeitschrift für Physik, vol. **61**, pp. 126-148, 1930.
- [6] J.C. Slater, *A simplification of the Hartree-Fock method*, Physical Review, vol. **81**, p. 385, 1951.
- [7] Sergei Posysaev, *Application of density functional theory for modelling metal-semiconductor contacts, reaction pathways, and calculating oxidation states*. University of Oulu Graduate School, Finland. (2018)
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Physical Review, vol. **136**, pp. B864-B871, 1964.
- [9] V. Sahni, *The Hohenberg-Kohn Theorems and Kohn-Sham Density Functional Theory*, In: Quantal Density Functional Theory, pp. 99-123, Springer, Berlin, Heidelberg (2004).
- [10] W. Kohn and L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Physical Review, vol. **140**, pp. A1133-A1138, 1965.
- [11] M.D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard., P. J. Hasnip., S. J. Clark., and M. C. Payne. *First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code*, J. Phys: Condens. Matter. **14**. 2717 (2002).
- [12] P.A.M. Dirac, *Note on exchange phenomena in the Thomas atom*, Proc. Camb. Phil.Soc. **26**, (1930) 376.
- [13] D.M. Ceperly and B. J. Alder, *Ground state of the electron gas by a stochastic method*, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [14] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B, **23**. 5048 (1981).
- [15] L. Hedin and B. Lundqvist., *Explicit local exchange-correlation potentials*, J. Phys. C: **4**. 2064 (1971)
- [16] J.P. Perdew et Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*, Phys. Rev. B, **45**. (1992) 13244.
- [17] R.O. Jones and O. Gunnarsson, *The density functional formalism, its applications and prospects*, Reviews of Modern Physics **61** (1989) 689.

- [18] J. Kupler and V. Eyert, *Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, (1992).
- [19] S. Kurth, J. P. Perdew, P. Blaha, *Molecular and solid-state tests of density functional approximations: LSD, GGAs, and meta-GGAs*, Int. J. Quant. Chem., **75**, 889 (1999).
- [20] C. Adamo, M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *The meta-GGA functional: Thermochemistry with a kinetic energy density dependent. exchange-correlation functional*, J. Chem. Phys., **112**, 2643 (2000).
- [21] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*, Phy. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [22] A.D. Becke, *Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing*, J. Chem. Phys., **104**, 1040 (1996).
- [23] A.D. Becke, *A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories*, J. Chem. Phys., **98**, 1372 (1993).
- [24] D.J. Tozer and N. C. Handy, *The development of new exchange-correlation functionals*, J. Chem. Phys. **108**, 2545 (1998).
- [25] T. van Voorhis and G. E. Scuseria, *A novel form for the exchange-correlation energy functional*, J. Chem. Phys. **109**, 400 (1998).
- [26] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*, Phys. Rev. B, **37**, 785 (1988).
- [27] A.D. Becke, *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*, J. Chem. Phys., **98**, 5648 (1993).
- [28] Mel Levy, *Electron densities in search of Hamiltonians*, Phys. Rev. A, **26**, 1200. (1982).
- [29] U. von Barth, C. D. Gellatt, *Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations*, Phys. Rev. B, **21**, pp 2222-2228, 1980.
- [30] D.R. Hamann, M. Schluter, and C. Chiang, *Norm-Conserving Pseudopotentials*, Phys. Rev. Lett. **43**, pp 1494-1497. (1979).
- [31] D. Vanderbilt, *Soft self-consistent pseudopotentials in generalized eigenvalue formalism*, Phys. Rev. B, **41**, 7892. (1990).
- [32] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter, *Separable dual-space Gaussian pseudopotentials*, Phys. Rev. B, **54**, 1703. (1996).
- [33] C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter, *Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn*, Phys. Rev. B, **58**, 3641. (1998).
- [34] G.B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schlüter, *Pseudopotentials that work: from H to Pu*, Phys. Rev. B, **26**, pp 4199-4228, 1982.
- [35] D.R. Hamann, *Generalized Gradient Theory for Silica Phase Transitions*, Physical Review Letters, **76**, 660 (1996).

- [36] N. Troullier and J. L. Martins, *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. II. Operators for fast iterative diagonalization*, Physical Review B, **43**. 8861 (1991),.
- [37] F. Bloch, *Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern*, Z. Physik, **52** (1929) 555-600
- [38] M.C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. J. Joannopoulos. *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*, Rev. Mod. Phys. **64**. 1045. (1992)
- [39] H.J. Monkhorst, and J. D. Pack. *Special points for Brillouin-zone integrations*, Phys. Rev. B, **13**. 5188. (1976).
- [40] D.J. Chadi and L. Cohen, *Special Points in the Brillouin Zone*, Phys. Rev. B, **8**. 5747 (1973).
- [41] J.D. Pack, and H.J. Monkhorst, *Special points for Brillouin-zone integrations"—a reply*, Physical Review B, 1977. **16**(4): p. 1748.

# ***Chapitre III***

## ***Résultats et discussions***

### III.1. Propriétés physiques des composés $\text{NaAlX}_2$ (X= O, S, Se, Te) à pression nulle

#### III.1.1. Introduction

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

#### III.1.2. Méthode de calcul

##### III.1.2.1. Paramètres de calcul

Dans le présent travail, les calculs théoriques ont été effectués en utilisant la méthode des pseudopotentiels et des ondes planes dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implantée dans le code Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP) [1]. Le pseudopotentiel ultra-doux (ultrasoft) de Vanderbilt [2] a été utilisé pour représenter l'interaction des électrons de valence avec les ions. Les configurations atomiques des électrons de valence ont été exprimées par les états ( $2s^2 2p^6 3s^1$ ) pour le sodium (Na), ( $3s^2 3p^1$ ) pour l'atome de l'aluminium (Al), les états ( $2s^2 2p^4$ ) pour l'oxygène (O), les états ( $3s^2 3p^4$ ) pour le soufre (S), les états ( $4s^2 4p^4$ ) pour le sélénium (Se) et ( $5s^2 5p^4$ ) pour l'atome de tellure (Te). L'approximation du gradient généralisé GGA-PBE proposé par Perdew-Burke-Ernzerhof [3] a été utilisée pour traiter l'énergie d'échange et de corrélation. L'emploi du code CASTEP implique une optimisation des paramètres de mailles du réseau et des coordonnées atomiques des atomes. La relaxation structurale a été réalisée à l'aide de l'algorithme BFGS [5], jusqu'à ce que l'énergie totale des composés étudiés converge à  $5 \times 10^{-6} \text{ eV/atome}$  et que la force ionique de Hellmann-Feynman sur chaque atome soit inférieure à  $0,01 \text{ eV / \AA}$ , avec un déplacement maximal de  $5 \times 10^{-4} (\text{\AA})$ .

Pour le calcul des propriétés électronique on a utilisé une grille dense de  $11 \times 11 \times 10$ . Les constantes élastiques indépendants  $C_{ij}$  des systèmes tétraonaux  $\text{NaAlX}_2$  ( $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) ont été estimées à partir de l'évaluation de la petite déformation générée par le tenseur de contrainte, afin de rester dans l'élasticité linéaire, en utilisant la technique de déformation finie. Les modules élastiques polycristallins tel que le module de compression  $B$ , le module de cisaillement  $G$ , le module de Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\nu$ , ont été calculés en utilisant les constants élastiques  $C_{ij}$  par l'approximation de Voigt-Reuss-Hill [6].

### III.1.2.2. Etude de convergence des paramètres $E_{\text{cut}}$ et $N_{\text{kpts}}$

La crédibilité d'une étude ab-initio dépend de l'exactitude des résultats obtenus. Dans un calcul qui utilise la méthode de la densité de la fonctionnelle, toutes les propriétés physiques sont liées à la densité électronique qui, elle-même, dépend de l'énergie totale du système étudié. Par conséquent, il est nécessaire d'exprimer avec précision l'énergie du système à l'état fondamentale. L'énergie de coupure et le nombre de point  $\vec{K}$  dans la première zone de Brillouin sont deux paramètres essentiels qui ont une influence totale sur la précision des calculs DFT. Dans le cas du code CASTEP qui utilise la méthode des ondes planes, la précision augmente avec l'augmentation du nombre des ondes et de points  $\vec{K}$  utilisées. Par conséquent, il faut toujours mener une étude de convergence sur l'énergie maximale de coupure  $E_{\text{cut}}$  et la taille de la grille d'échantillonnage de la première zone de Brillouin notée K-points ( $N_{\text{kpts}}$ ) pour trouver un compromis entre la précision des résultats, les outils informatiques et le temps de calcul. Donc, pour garantir la performance des résultats de calcul, il faut obtenir une bonne valeur de l'énergie de coupure, et un nombre de points  $\vec{K}$  suffisant pour faire un bon échantillonnage.

Théoriquement, la valeur de l'énergie total d'un système peut être estimée d'une façon exacte si la taille de la base des fonctions d'ondes est infiniment grande, ce qui est quasiment irréalisable. Pratiquement, pour choisir une base des ondes planes convenable, il faut tronquer cette base par la valeur de l'énergie cinétique ayant la fréquence la plus élevée. Cette énergie - pour laquelle l'énergie total du système atteint un plateau- est appelée énergie de coupure (cut-off en anglais)  $E_{\text{cut}}$ . Pour estimer la valeur du paramètre  $E_{\text{cut}}$ , pour les quatre composés  $\text{NaAlX}_2$ , nous avons fixé le nombre de points  $\vec{K}$  et on a fait varier la valeur de l'énergie de coupure jusqu'à 900 eV. Pour chaque valeur de  $E_{\text{cut}}$  nous avons calculé l'énergie totale du système. La variation de l'énergie totale en fonction de  $E_{\text{cut}}$  est schématisée sur la [Figure \(III.1.1\)](#). A partir de ces courbes on constate que l'énergie totale se stabilise à une valeur de 750 eV, pour les quatre composés  $\text{NaAlX}_2$  ( $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ).

Après avoir déterminé la valeur optimale de l'énergie de coupure, nous passons à l'échantillonnage de la zone de Brillouin. De la même façon précédente, nous fixons la valeur choisie de l'énergie de coupure  $E_{\text{cut}} = 750$  eV, et nous faisons varier la grille des points spéciaux  $N_{\text{kpt}}$ , de façon croissante, comme le montre la **Figure (III.1.2)**. Les courbes de la **Figure (III.1.2)** montrent une diminution de l'énergie totale en fonction de l'augmentation du nombre de points spéciaux  $N_{\text{kpt}}$ , puis une stabilisation de cette énergie totale à la valeur  $N_{\text{kpt}} = 6 \times 6 \times 5$ . Cette valeur représente un bon choix de la taille de la grille d'échantillonnage de la première zone de Brillouin.

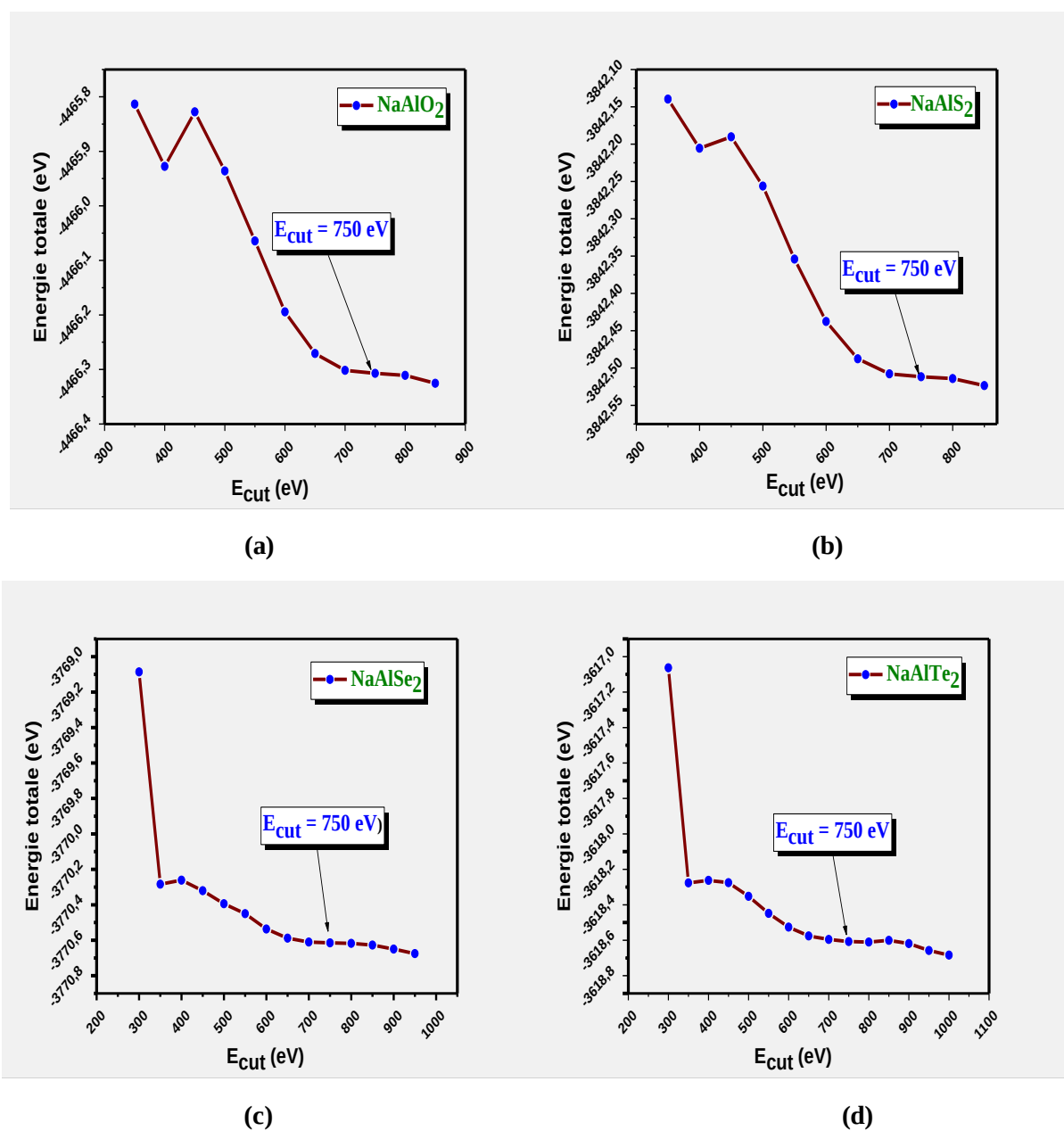


**Figure (III.1.1) :** Evolution de l'énergie totale des composés tétraonaux (a)  $\text{NaAlO}_2$ , (b)  $\text{NaAlS}_2$ , et (c)  $\text{NaAlSe}_2$ , et (d)  $\text{NaAlTe}_2$  en fonction de l'énergie de coupure.

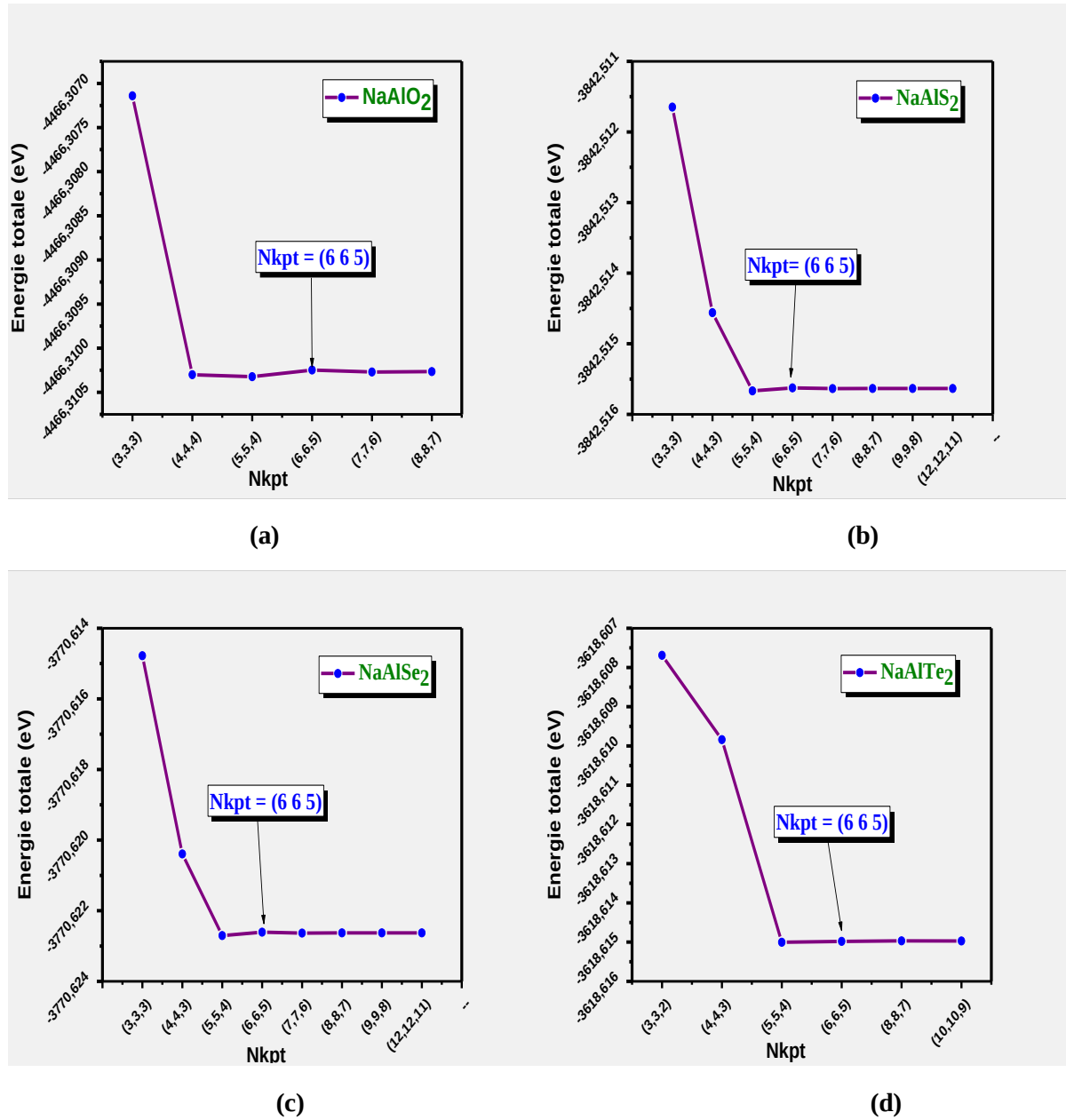


**Figure (III.1.2) :** Evolution de l'énergie totale des composés tétraonaux (a) NaAlO<sub>2</sub>, (b) NaAlS<sub>2</sub>, et (c) NaAlSe<sub>2</sub>, et (d) NaAlTe<sub>2</sub> en fonction des points spéciaux Nkpt.

Selon les résultats précédents, les équations de Kohn-Sham ont été développées sur une base d'ondes planes avec des énergies cinétiques inférieures à 750 eV, et l'intégration de la première zone de Brillouin (BZ) a été réalisée à l'aide de la méthode de Monkhorst-Pack [4] avec une grille d'échantillonnage régulière de  $6 \times 6 \times 5$  pour les quatre composés de symétrie tétraonale NaAlO<sub>2</sub>, NaAlS<sub>2</sub>, NaAlSe<sub>2</sub>, et NaAlTe<sub>2</sub>.

### III.1.3. Propriétés structurales des composés NaAlX<sub>2</sub>

Pour une étude de simulation ab-initio, la détermination des paramètres structuraux à l'équilibre (paramètres de maille, positions atomiques, volume de la maille et la densité) est une étape

essentielle. Une structure à l'équilibre possède l'énergie la plus basse. Pour obtenir une structure à l'état fondamental (en équilibre), il suffit de faire varier les paramètres de maille et les positions atomiques, en fonction de l'énergie totale du système, jusqu'à l'obtention de la valeur minimale de cette énergie. Plusieurs méthodes sont proposées pour aboutir à la géométrie qui correspond à l'état fondamental d'une structure donnée. Dans le cas du code CASTEP, l'algorithme de minimisation Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [5] permet une détermination rapide de la géométrie d'un système à l'équilibre en faisant relaxer, à la fois, les paramètres de mailles et des positions atomiques. Pour effectuer une optimisation de la géométrie des composés NaAlX<sub>2</sub> nous avons adopté les critères de convergence suivants :

- L'énergie totale des composés étudiés converge à  $5 \times 10^{-6} \text{ eV/atome}$ .
- La force maximale appliquée pour déplacer chaque atome soit inférieur à 0,01 eV / Å.
- Le déplacement maximal de l'atome entre deux itération successive du calcul soit inférieur à  $5 \times 10^{-4} \text{ Å}$ .

Le processus d'optimisation se répète de façon répétitive jusqu'à la satisfaction de tous les critères de convergences exigés au début, est donc la structure optimisée est obtenue. Le **Tableau (III.1.1)** présente les paramètres de maille a et c, le rapport c/a, le volume de la maille conventionnelle, l'énergie totale des composés, ainsi que l'énergie de cohésion pour les quatre composés tétraonaux NaAlO<sub>2</sub>, NaAlS<sub>2</sub>, NaAlSe<sub>2</sub>, et NaAlTe<sub>2</sub>, comparés avec d'autres résultats expérimentaux disponibles dans la littérature [7].

A partir des résultats donnés dans le **Tableau (III.1.1)**, l'écart relative entre les résultats de calcul obtenus par la GGA-PBE et leurs homologues expérimentales concernant le paramètre de maille a et c sont respectivement pour NaAlSe<sub>2</sub> et NaAlTe<sub>2</sub> de l'ordre de 1.43%, et 0.57% pour a et 2.88% et 2.43% pour le paramètre c. La déviation de la valeur calculée du volume de la maille conventionnelle par rapport aux résultats expérimentaux est de l'ordre de 0.04% et 1.26% pour les deux composés NaAlSe<sub>2</sub> et NaAlTe<sub>2</sub>, respectivement. D'autre part, pour les deux composés NaAlSe<sub>2</sub> et NaAlTe<sub>2</sub>, une comparaison entre les positions atomiques calculées et mesurées montre l'excellent accord entre les deux, comme il est montré dans le **Tableau (III.1.2)**.

La bonne concordance qui se trouve entre les résultats de calcul et celles de mesure témoigne de la validité de la méthode utilisée pour réalisées ces calculs, certifie la bonne performance du code CASTEP et donne, ainsi, confiance aux résultats des calculs qui suivent concernant les propriétés électroniques, élastiques, et optiques des matériaux étudiés. Pour les deux composés

tétraonaux prédictibles  $\text{NaAlO}_2$  et  $\text{NaAlS}_2$ , on note ici l'absence des résultats théoriques ou expérimentales sur ces composés pour être comparer avec nos résultats théoriques.

La stabilité des cristaux  $\text{NaAlX}_2$  dans la phase tétraonale peut être vérifier en calculant l'énergie de cohésion  $E_{coh}$ , qui est définie comme la quantité d'énergie dégagée lorsqu'un solide est formé d'atomes infiniment séparés. Cette quantité peut être exprimée par l'équation suivante :

$$E_{coh} = \frac{1}{4} [E_T^{NaAlX_2} - E(Na) - E(Al) - 2E(X)] \quad (\text{III.1.1})$$

$E_T^{NaAlX_2}$  est l'énergie totale d'une formule unitaire de  $\text{NaAlX}_2$  et  $E(X)$  désigne l'énergie totale d'un atome isolé. Il ressort du **Tableau (III.1.1)** que tous les composés  $\text{NaAlX}_2$  ont des énergies cohésives négatives. Ce résultat indique que les cristaux étudiés sont thermodynamiquement stables. Surtout, cela démontre, d'un point de vue chimique, la possibilité de synthétiser les deux composés hypothétiques  $\text{NaAlO}_2$  et  $\text{NaAlS}_2$ . En plus de ça, le calcul de l'énergie totale des cristaux  $\text{NaAlX}_2$  montre que le composé le plus stable est le  $\text{NaAlO}_2$ , suivi par  $\text{NaAlS}_2$ ,  $\text{NaAlSe}_2$ , et  $\text{NaAlTe}_2$ , respectivement.

**Tableau (III.1.1) :** Paramètres de maille  $a$  et  $c$  (Å), rapport  $c/a$ , volume d'équilibre ( $\text{\AA}^3$ ), et énergies de cohésions (eV) des composés tétraonaux  $\text{NaAlX}_2$  ( $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ).

| Composé   |      | $\text{NaAlO}_2$ | $\text{NaAlS}_2$ | $\text{NaAlSe}_2$   | $\text{NaAlTe}_2$   |
|-----------|------|------------------|------------------|---------------------|---------------------|
| a         | Cal. | 6,0155           | 7,3351           | 7,6489              | 8,2626              |
|           | Exp. | -                | -                | 7,76 <sup>a</sup>   | 8,31 <sup>a</sup>   |
| c         | Cal. | 5,1006           | 6,0868           | 6,3375              | 6,8731              |
|           | Exp. | -                | -                | 6,16 <sup>a</sup>   | 6,71 <sup>a</sup>   |
| c/a       | Cal. | 0,8479           | 0,8298           | 0,8286              | 0,8318              |
|           | Exp. | -                | -                | 0,7938 <sup>a</sup> | 0,8075 <sup>a</sup> |
| V         | Cal. | 184,5726         | 327,4403         | 370,7807            | 469,2316            |
|           | Exp. | -                | -                | 370,94 <sup>a</sup> | 463,37 <sup>a</sup> |
| $E_{Tot}$ |      | -8957,99         | -7686,22         | -7541,35            | -7237,50            |
| $E_{Coh}$ |      | -6,15            | -4,56            | -4,18               | -3,56               |

<sup>a</sup> [7]

**Tableau (III.1.2) :** Positions atomiques calculées et mesurées des quatre composés tétraonaux  $\text{NaAlX}_2$  ( $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ).

| Composé           | W.P |    | x                 |        | y                 |        | z                 |      |
|-------------------|-----|----|-------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|------|
|                   |     |    | Exp. <sup>a</sup> | Cal.   | Exp. <sup>a</sup> | Cal.   | Exp. <sup>a</sup> | Cal. |
| $\text{NaAlO}_2$  | Na  | 4a | -                 | 0,00   | -                 | 0,00   | -                 | 0,25 |
|                   | Al  | 4b | -                 | 0,00   | -                 | 0,5    | -                 | 0,25 |
|                   | O   | 8h | -                 | 0,1500 | -                 | 0,6500 | -                 | 0,00 |
| $\text{NaAlS}_2$  | Na  | 4a | -                 | 0,00   | -                 | 0,00   | -                 | 0,25 |
|                   | Al  | 4b | -                 | 0,00   | -                 | 0,5    | -                 | 0,25 |
|                   | S   | 8h | -                 | 0,1645 | -                 | 0,6645 | -                 | 0,00 |
| $\text{NaAlSe}_2$ | Na  | 4a | 0,00              | 0,00   | 0,00              | 0,00   | 0,25              | 0,25 |
|                   | Al  | 4b | 0,00              | 0,00   | 0,50              | 0,50   | 0,25              | 0,25 |
|                   | Se  | 8h | 0,1674            | 0,1676 | 0,6674            | 0,6676 | 0,00              | 0,00 |
| $\text{NaAlTe}_2$ | Na  | 4a | 0,00              | 0,00   | 0,00              | 0,00   | 0,25              | 0,25 |
|                   | Al  | 4b | 0,00              | 0,00   | 0,50              | 0,50   | 0,25              | 0,25 |
|                   | Te  | 8h | 0,1691            | 0,1758 | 0,6691            | 0,6758 | 0,00              | 0,00 |

<sup>a</sup> [7]

#### III.1.4. Propriétés électroniques des composés tétraonaux $\text{NaAlX}_2$ à l'équilibre

La structure des bandes d'énergie, les densités d'état totales (TDOS) et partielles (PDOS) et l'analyse de la population Mulliken peuvent fournir des informations sur les différentes propriétés microscopiques des matériaux et ainsi mettre en évidence leurs potentielles applications. Dans cette optique, nous avons calculé les propriétés électroniques des composés ternaires  $\text{NaAlX}_2$  en utilisant à la fois, l'approximations du gradient généralisé avec la fonctionnelle PBE et la fonctionnelle hybride HSE06.

##### III.1.4.1. Structure des bandes d'énergie

Par définition, la structure des bandes d'énergies représente les énergies possibles d'un électron dans un solide en fonction des vecteurs d'ondes. Les structures des bandes d'énergie des composés tétraonaux  $\text{NaAlX}_2$  calculées le long du chemin qui relie les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (BZ) avec l'approximation GGA\_PBE sont illustrées dans les **Figures (III.1.3-6)**.

Il ressort des **Figures (III.1.3-5)** que les structures des bandes des trois composés  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{NaAlS}_2$  et  $\text{NaAlSe}_2$  possèdent un gap d'énergie qui se trouve entre un maximum de la bande de valence (VBM) située au point Z et un minimum de la bande de conduction situé au point  $\Gamma$ . Par conséquent, ces trois matériaux sont des semi-conducteurs à un gap d'énergie indirect de type Z- $\Gamma$ . Selon la **Figure (III.1.6)**, la structure des bandes d'énergie du composé tétragonale  $\text{NaAlTe}_2$  est caractérisée par la présence d'une bande interdite limitée par un maximum de la bande de valence (VBM) et un minimum de la bande de conduction situé au même point Z. Par conséquent, le matériau  $\text{NaAlTe}_2$  est un semi-conducteur à gap direct de type Z-Z.

Les valeurs des gaps d'énergie calculées avec l'approximation (GGA-PBE) sont listées dans le **Tableau (III.1.3)**. Comme le montre le **Tableau (III.1.3)**, en remplaçant l'atome X dans les composés  $\text{NaAlX}_2$  avec l'ordre suivant : O, S, Se, Te, le gap d'énergie diminue. Ce comportement met en évidence l'intérêt de l'atome de chalcogénures X, et son rôle important dans le comportement électronique de ces matériaux. En plus, et d'un point de vue quantitatif, on sait que l'approximation GGA-PBE sous-estime les gaps d'énergie comparés à ceux données par l'expérience. Donc, nous considérons les valeurs calculées avec la GGA-PBE comme une évaluation inférieure des valeurs réelles des gaps d'énergie des composés étudiés.

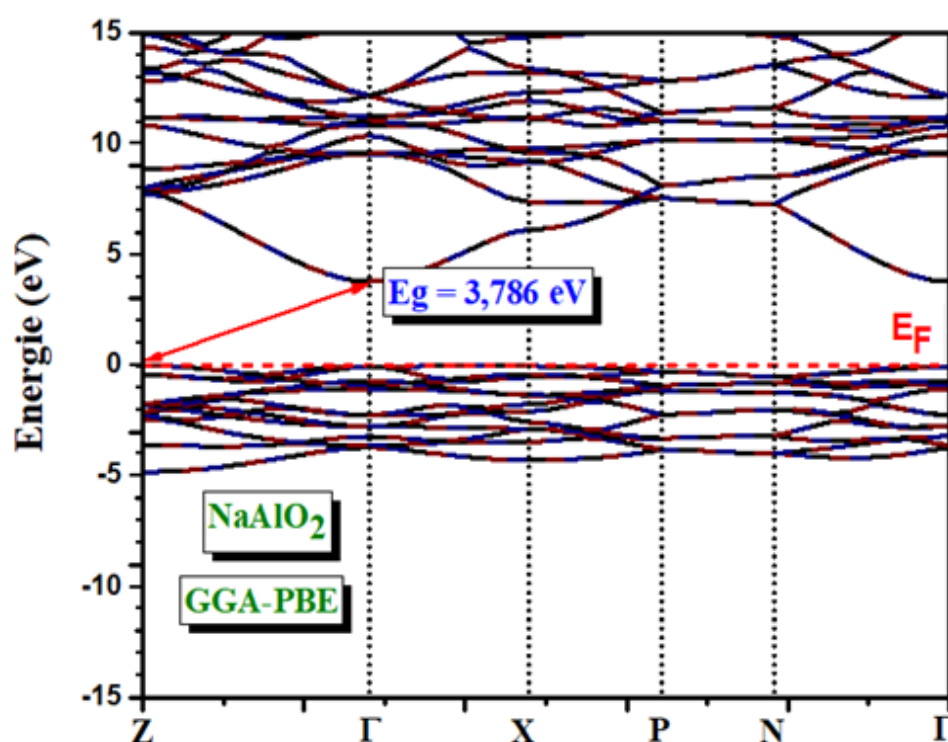


**Figure (III.1.3) :** Structure des bandes d'énergie du composé ternaire chalcogénure  $\text{NaAlO}_2$ , selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin calculée avec l'approximation GGA-PBE.

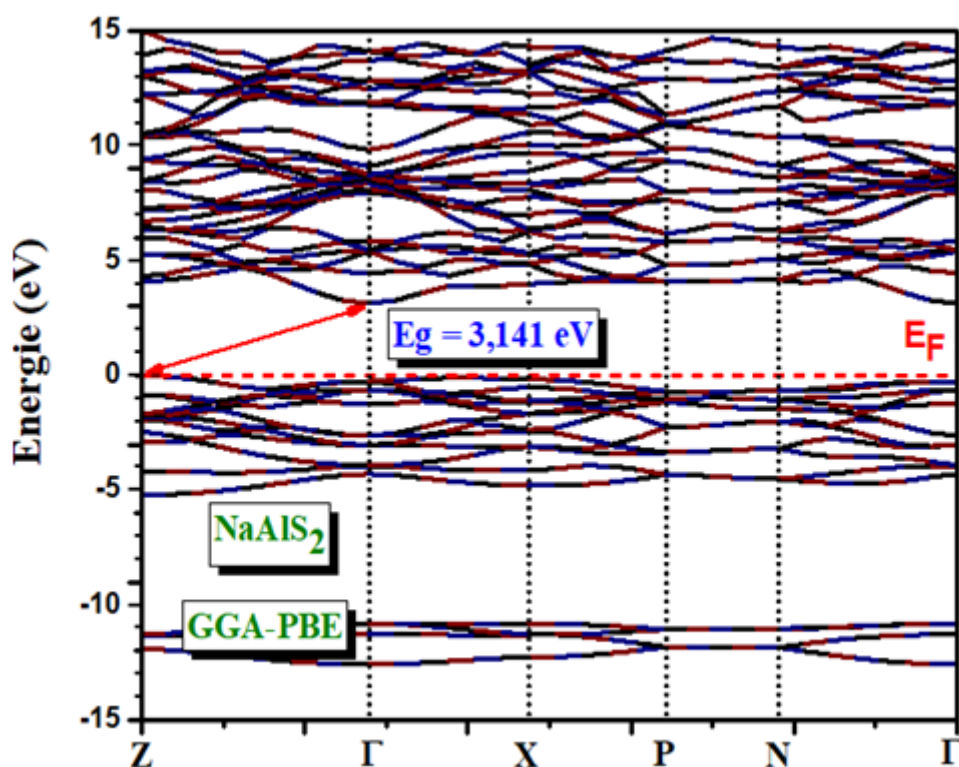


**Figure (III.1.4) :** Structure des bandes d'énergie du composé ternaire chalcogénure  $\text{NaAlS}_2$ , selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin calculée avec l'approximation GGA-PBE.

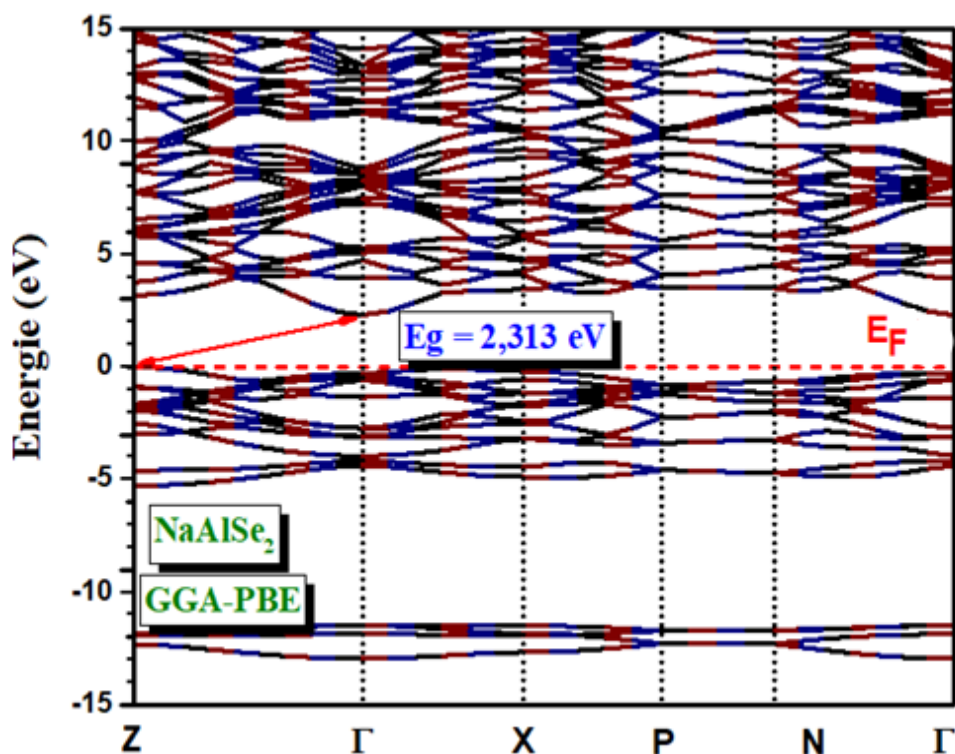


**Figure (III.1.5) :** Structure des bandes d'énergie du composé ternaire chalcogénure  $\text{NaAlSe}_2$ , selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin calculée avec l'approximation GGA-PBE.

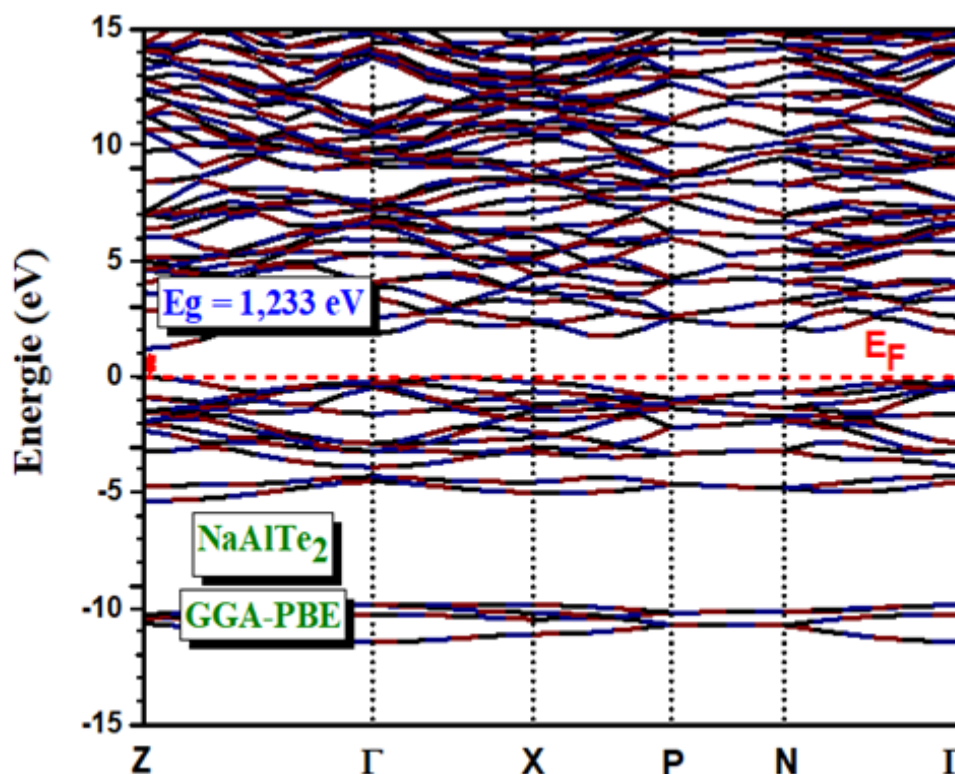


**Figure (III.1.6) :** Structure des bandes d'énergie du composé ternaire chalcogénure  $\text{NaAlTe}_2$ , selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin calculée avec l'approximation GGA-PBE.

Généralement, les fonctionnelles d'échange et de corrélation hybrides (HSE), qui prennent en compte l'échange exact de Fock, donnent une estimation précise de la valeur du gap électronique. Aujourd'hui, la fonctionnelle HSE06 de Heyd, Scuseria, et Ernzerhof [8], principalement utilisé dans les calculs de la structure électronique, donnent des meilleures valeurs des gaps d'énergie, pour un grand nombre de semi-conducteurs. Les fonctionnelles hybrides sont très coûteux dans les calculs en terme de temps et de matériels informatiques. Pour cette raison, nous sommes limités à utiliser HSE06 pour les calculs des propriétés électroniques (structures des bandes d'énergies, gap électronique). Les valeurs du gap obtenues à l'aide de la fonctionnelle hybride HSE06 pour les composés  $\text{ABX}_2$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) sont cités dans le [Tableau \(III.1.3\)](#). Dans un travail précédent sur des composés de la même famille [9], nous avons constaté que l'écart de nos calculs avec HSE06 est inférieur à 5,45 % par rapport aux résultats expérimentaux. Par conséquent, nous considérons les valeurs des bandes interdites obtenues à l'aide de l'approximation HSE06 comme une bonne estimation des valeurs réelles des gaps d'énergie pour les composés  $\text{NaAlX}_2$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ).

Les structure des bandes d'énergies calculées avec la fonctionnelle hybride HSE06, sont représentées dans les **Figures (III.1.7-10)**. On note que les structures des bandes d'énergie sont très similaires à ceux calculées par la fonctionnelle GGA-PBE, avec quelques petites différences dans les détails. Comme indiqué dans le **Tableau (III.1.3)**, les 3 composés  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{NaAlS}_2$ ,  $\text{NaAlSe}_2$  ont un caractère semi-conducteur avec des gaps indirects de type Z- $\Gamma$ , tandis que le quatrième composé  $\text{NaAlTe}_2$  est un semi-conducteur à gap direct de type Z-Z. Ces résultats sont similaires aux résultats obtenus avec la fonctionnelle GGA-PBE.

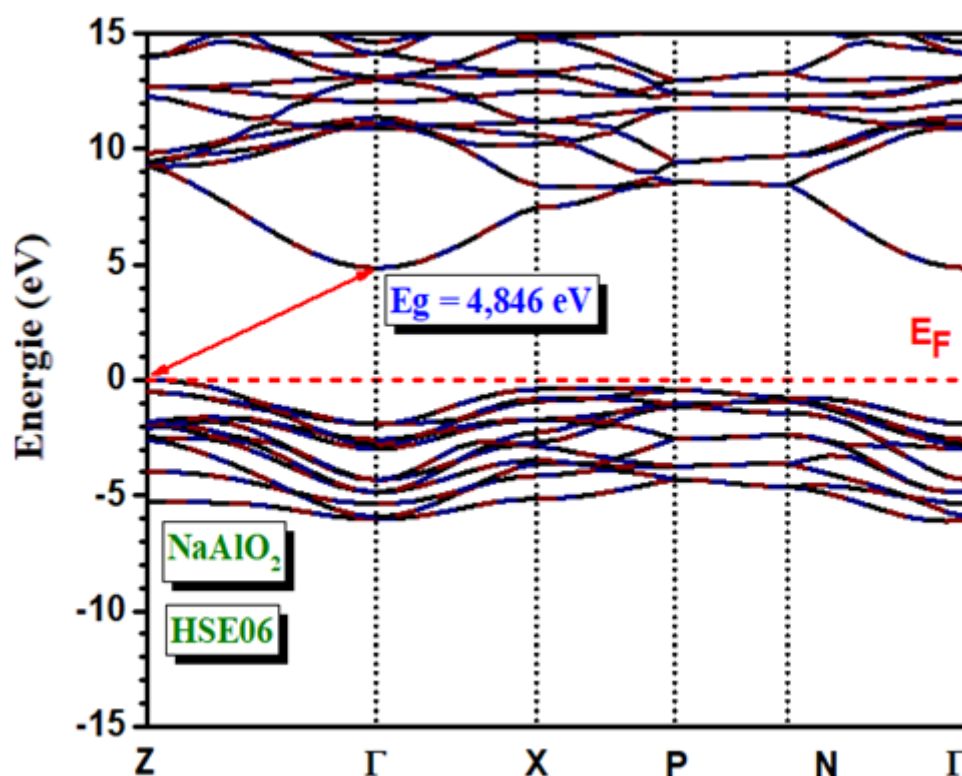


**Figure (III.1.7) :** Structure des bandes d'énergie du composé ternaire chalcogénure  $\text{NaAlO}_2$ , selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin calculée avec la fonctionnelle hybride HSE06.

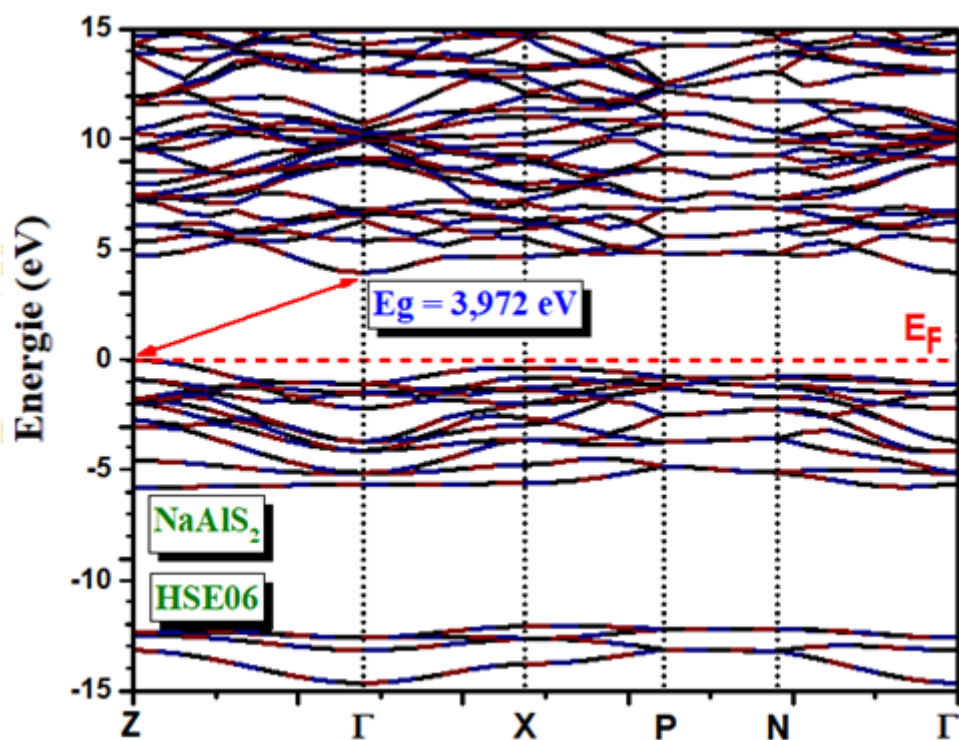


**Figure (III.1.8) :** Structure des bandes d'énergie du composé ternaire chalcogénure  $\text{NaAlS}_2$ , selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin calculée avec la fonctionnelle hybride HSE06.

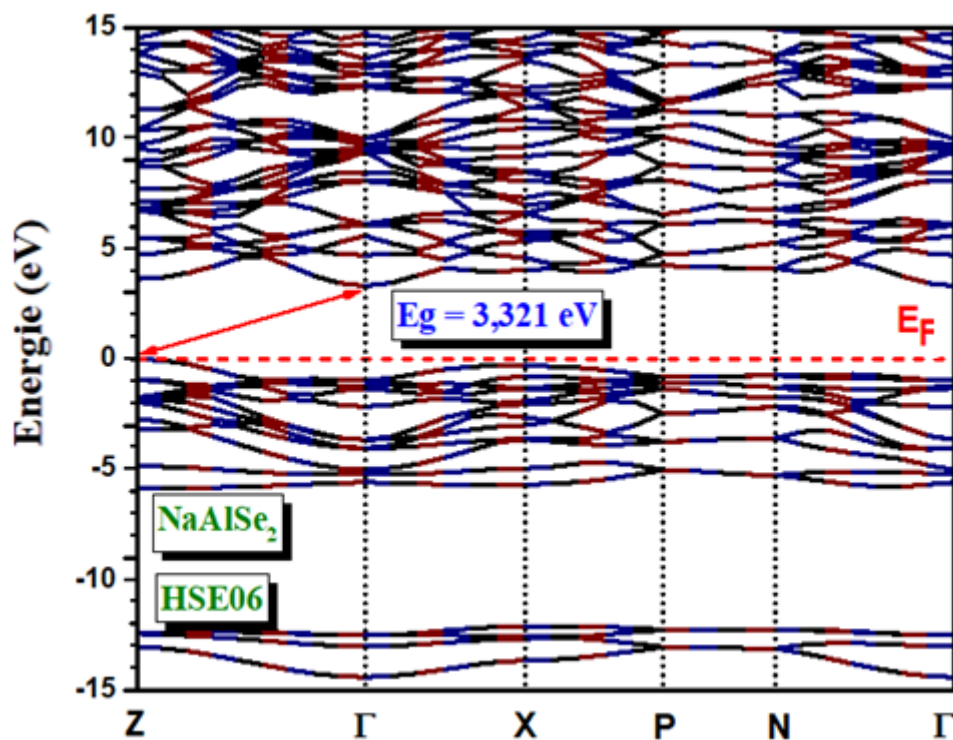


**Figure (III.1.9) :** Structure des bandes d'énergie du composé ternaire chalcogénure  $\text{NaAlSe}_2$ , selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin calculée avec la fonctionnelle hybride HSE06.

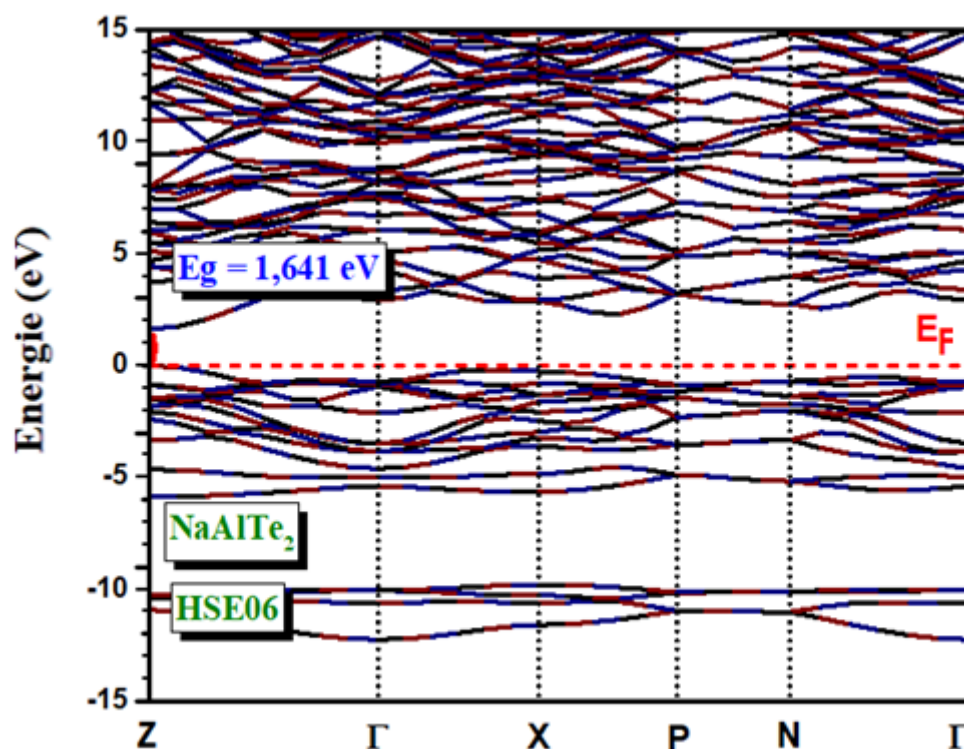


**Figure (III.1.10) :** Structure des bandes d'énergie du composé ternaire chalcogénure  $\text{NaAlTe}_2$ , selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin calculée avec la fonctionnelle hybride HSE06.

**Tableau (III.1.3) :** Valeurs des gaps énergétiques calculés des composés tétraonaux  $\text{NaAlX}_2$  ( $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) en utilisant l'approximation (GGA-PBE) et l'approximation hybride (HSE06).

| Composé                 | $\text{NaAlO}_2$ | $\text{NaAlS}_2$ | $\text{NaAlSe}_2$ | $\text{NaAlTe}_2$ |
|-------------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| $E_g$ (eV)<br>(GGA-PBE) | 3,786            | 3,141            | 2,313             | 1,233             |
| type                    | Z- $\Gamma$      | Z- $\Gamma$      | Z- $\Gamma$       | Z-Z               |
| $E_g$ (eV)<br>(HSE06)   | 4,846            | 3,972            | 3,321             | 1,641             |
| type                    | Z- $\Gamma$      | Z- $\Gamma$      | Z- $\Gamma$       | Z-Z               |

#### III.1.4.2. La densité d'états électronique

Afin de comprendre la contribution des orbitales aux structures des bandes d'énergie, nous avons calculé la densité d'états totale (TDOS) et les densités d'états partielles (PDOS) pour les quatre composés étudiés  $\text{NaAlX}_2$  ( $X = \text{S}, \text{O}, \text{Se}, \text{Te}$ ). Les courbes sont représentées dans les **Figures (III.1.11-14)**, respectivement, pour les composés  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{NaAlS}_2$ ,  $\text{NaAlSe}_2$ , et  $\text{NaAlTe}_2$  dans un intervalle d'énergie de  $[-15\text{eV}, +15\text{eV}]$ .

La **Figure (III.1.11)** montre que la densité d'état au niveau de Fermi dans le composé  $\text{NaAlO}_2$  résulte principalement des états occupés O-p avec une contribution significative des états Al-s et Al-p. Au-dessous du niveau de Fermi, à environ -5eV, on peut voir un chevauchement significatif entre les orbitales O-p et Al-s, indiquant une forte hybridation s-p. Ce résultat fournit une preuve que la liaison Al-X présente un caractère covalent, ce qui est dans le sens des études antérieures dans la littérature sur les composés isostructuraux  $\text{KAlQ}_2$  (Q= Se, Te) [10] et  $\text{KBTl}_2$  ((B= Al, In) [11]. La DOS à des niveaux d'énergie plus élevés bien au-dessus du niveau de Fermi (bande de conduction) est dérivée des états électroniques inoccupés des atomes Na et Al avec une petite contribution de l'atome d'oxygène O.

Concernant le deuxième composé tétragonale  $\text{NaAlS}_2$ , à partir de la **Figure (III.1.12)**, nous constatons que la densité d'états au niveau de Fermi vient essentiellement des états S-p avec une petite contribution des états Al-s, Al-p. la présence d'une importante hybridation des orbitales S-p et Al-s, indique le caractère covalent de la liaison Al-X (X= S). La deuxième partie de la bande de valence (BV), qui s'étale approximativement de [-11,7, -12,8] eV, est complètement dominé par les états S-s avec une faible présence des états Al-s et Al-p. La DOS au-dessus du niveau de Fermi, est dérivée des états électroniques inoccupés des atomes Na et Al avec une contribution inférieure des états inoccupés de l'atome du soufre S. Le maximum de la bande de valence (BV) dans le composé  $\text{NaAlS}_2$  résulte des états occupés S-p, et le minimum de la bande de conduction (BC), vient des états inoccupés Na-s.

A partir de la **Figure (III.1.13)** qui illustre la densité d'états du composé tétragonal  $\text{NaAlSe}_2$ , on constate que la densité d'états au niveau de Fermi vient principalement des états Se-p avec une contribution remarquable des états Al-S et Al-p. Le chevauchement entre les états Se-p et Al-s, est très claire à presque -5 eV. La deuxième partie de la bande de valence (BV), qui s'expose approximativement sur l'intervalle [-11,5, -13] eV est totalement dominé par les états Se-s avec une faible existence des états Al-s et Al-p. La DOS dans la bande de conduction, provient des états électroniques inoccupés des atomes de sodium (Na) et de l'aluminium (Al) avec une participation inférieure de l'atome de sélénium (Se).

Pour le composé tétragonale  $\text{NaAlTe}_2$ , les diagrammes des densités d'états partielles PDOS calculés et représentés sur la **Figure (III.1.14)** informent que la densité d'états au niveau de Fermi est due principalement aux états occupés Te-p avec une association des états Al-s et Al-p. A environ -5eV, le considérable chevauchement entre les orbitales Te-p et Al-s, est toujours présent indiquant la puissante hybridation s-p. La deuxième partie de la bande de valence qui se montre à peu près de [-9,5, -11,5] eV pour le composé  $\text{NaAlTe}_2$  est complètement composé

des états Te-s avec une faible participation des états Al-s et Al-p combinés avec une petite association des états Na-p. La densité d'états dans la bande de conduction provient toujours des états électroniques inoccupés des atomes Na et Al avec une participation inférieure de l'atome de sélénium (Te).

Il est important à noter que la bande interdite pour les quatre composés  $\text{NaAlX}_2$  ( $X = \text{S, O, Se, Te}$ ) se situe entre un maximum de la bande de valence (MBV) composé des états X-p et un minimum de la bande de conduction (MBC) composé d'états Na-s. Globalement, on peut noter que les diagrammes des densités d'états schématisées sur les quatre **Figures** précédentes ((III.1.11), (III.1.12), (III.1.13), (III.1.14)) montrent clairement une faible contribution des atomes de sodium dans la bande de valence des matériaux  $\text{NaAlX}_2$ , alors que cette contribution est devenue très importante dans la bande de conduction inoccupée. Ce comportement indique qu'une quantité appréciable des électrons de valence de l'atome de sodium Na est transféré vers ces cations voisins, ce qui résulte une liaison de nature ionique [12]. Une telle particularité des états électroniques du l'atome alcalin de sodium Na a été observée dans les états électroniques des composés contenant les atomes alcalins de potassium K dans les composés ternaires  $\text{KBT}_2$  ( $B = \text{Al, In}$ ) [11], les composés KTP ( $\text{KTiOPO}_4$ ) [13] et  $\text{KTiOAsO}_4$  [14].

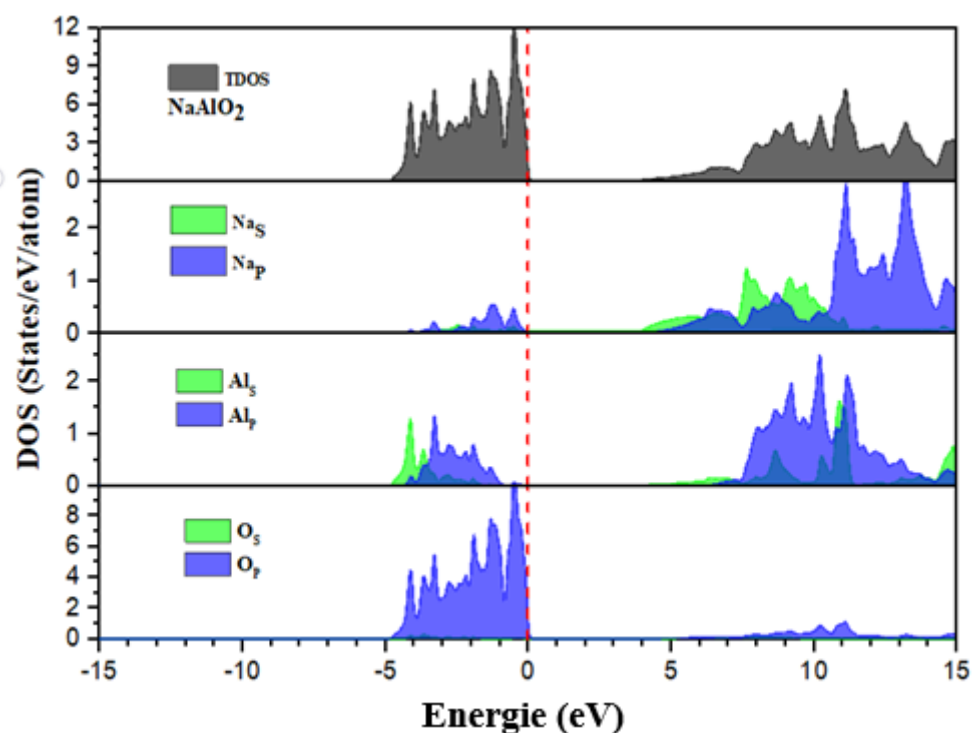


**Figure (III.1.11) :** Diagrammes de la densité d'états électroniques pour le composé tétragonale  $\text{NaAlO}_2$ , calculée avec l'approximation (GGA-PBE).

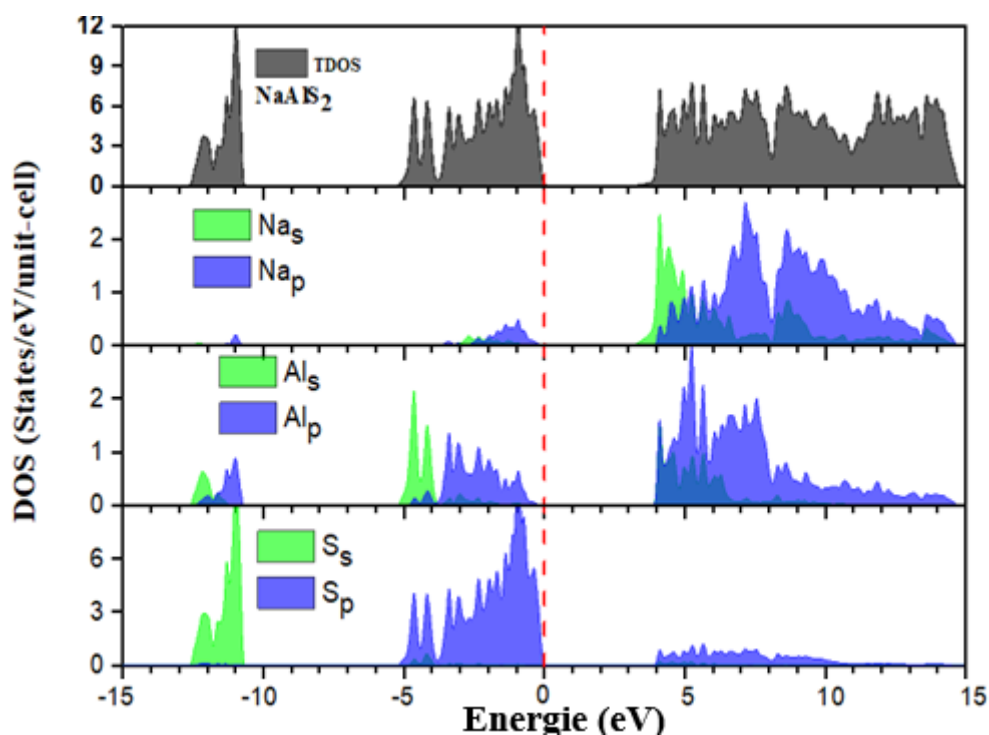


**Figure (III.1.12) :** Diagrammes de la densité d'états électroniques pour le composé tétragonale  $\text{NaAlS}_2$ , calculée avec l'approximation (GGA-PBE).

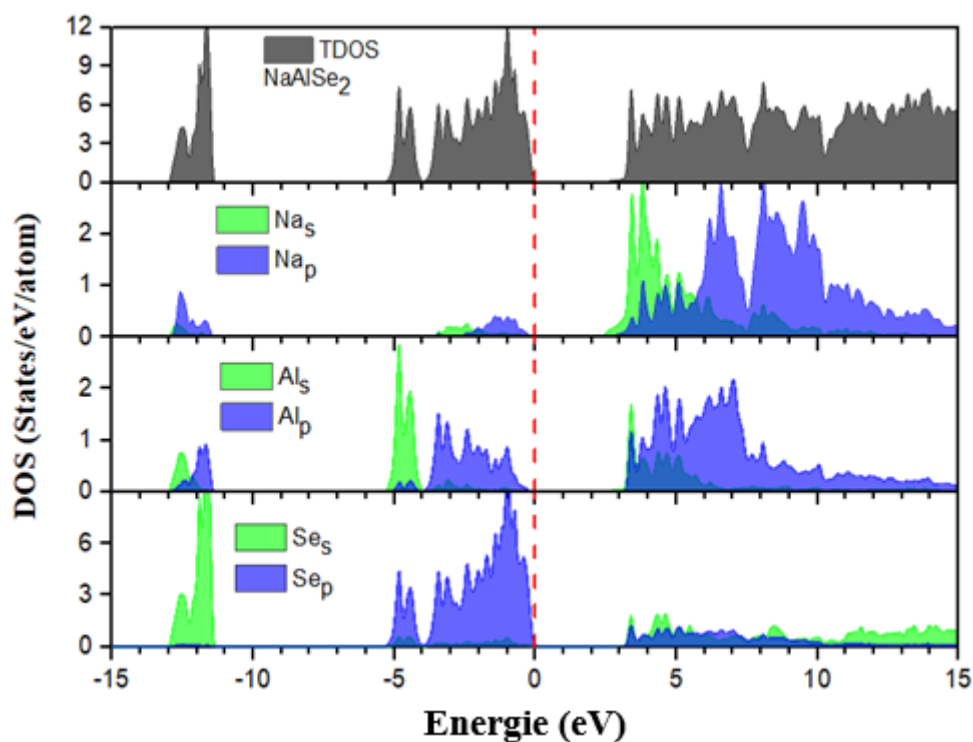


**Figure (III.1.13) :** Diagrammes de la densité d'états électroniques pour le composé tétragonale  $\text{NaAlSe}_2$ , calculée avec l'approximation (GGA-PBE).

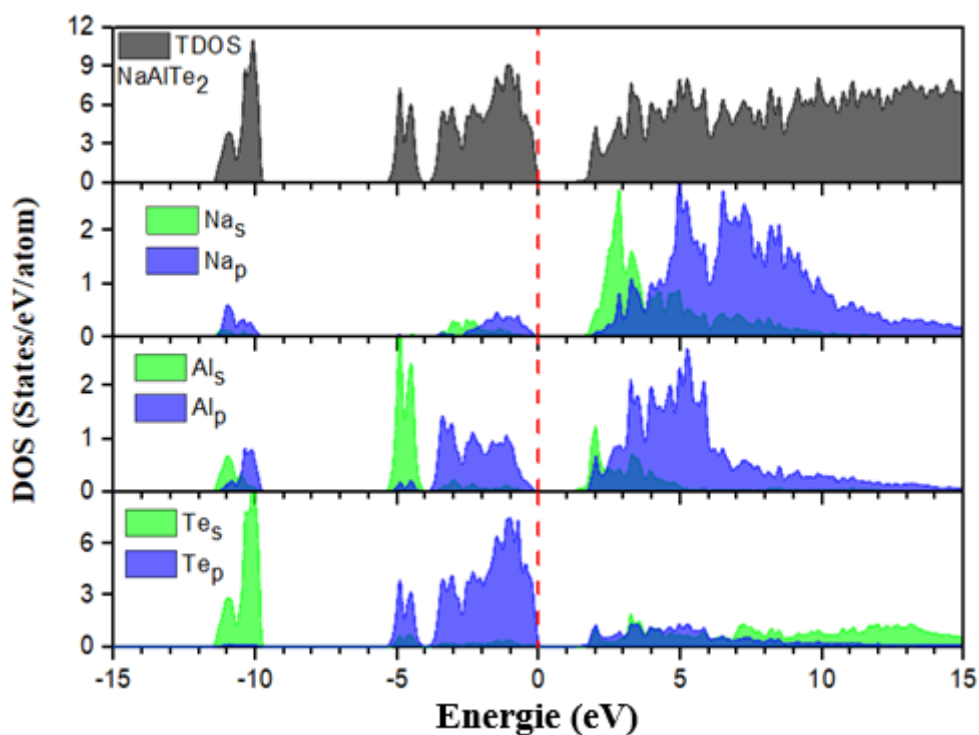


**Figure (III.1.14) :** Diagrammes de la densité d'états électroniques pour le composé tétragonale  $\text{NaAlTe}_2$ , calculée avec l'approximation (GGA-PBE).

### III.1.4.3. Transfert de la charge et population de Mulliken

Afin d'avoir une idée précise sur la nature des liaisons chimiques dans les composés tétraonaux  $\text{NaAlX}_2$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), on a adopté l'approche de la population de Mulliken [15] qui représente un outil couramment utilisé pour analyser et caractériser la distribution de charge électronique dans une molécule et déterminer la nature liante, anti-liante ou non-liante des orbitales moléculaires pour des paires d'atomes spécifiques. En particulier, la population de Mulliken des liaisons atomiques, présente un critère quantitatif important pour étudier la force et la nature de la liaison entre une paire d'atomes voisins dans les matériaux. Selon Segall et ses collaborateurs [16], une valeur positive et négative de la population de Mulliken des liaisons atomiques indique des états liante et anti-liante, respectivement. Une valeur de zéro de la population de ces liaisons, implique une liaison purement ionique, et des valeurs supérieures à zéro indiquent des niveaux croissants de covalence. Afin de comprendre les comportements interatomiques des composés tétraonaux  $\text{NaAlX}_2$ , la population des liaisons et la population des charges Mulliken de certaines distances interatomiques sélectionnées sont effectuées en utilisant une analyse de population Mulliken.

D'après les données du [Tableau \(III.1.4\)](#), il est évident que toutes les longueurs des liaisons Na-X et Al-X calculées sont en bon accord avec les mêmes liaisons expérimentales existantes. Pour chaque composé, on remarque que la distance interatomique Na-X est plus longue que la distance interatomique Al-X.

Comme le montre le [Tableau \(III.1.4\)](#), dans les deux composés  $\text{NaAlO}_2$  et  $\text{NaAlS}_2$ , la population Mulliken est positive dans les liaisons Al-O et Al-S, indiquant la présence d'un caractère principalement covalent dans ces liaisons, tandis que la faible population positives confirme le caractère ionique des liaisons Na-O et Na-S. Pour les deux composés  $\text{NaAlSe}_2$  et  $\text{NaAlTe}_2$ , où les liaisons Na-Se et Na-Te sont considérablement grandes, les valeurs négatives de la population indiquent une interaction anti-liante entre les atomes de Na et Se (Te) dans les structures  $\text{NaAlSe}_2$  ( $\text{NaAlTe}_2$ ).

Dans les quatre composés  $\text{NaAlX}_2$ , le transfert de charge se fait des cations (Na, Al) vers les anions X ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ). Il est évident que chaque atome Na (Al), possède 0,76 (1,35), 0,72 (0,71), 0,39 (0,40) et 0,22 (0,07) électrons pour  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{NaAlS}_2$ ,  $\text{NaAlSe}_2$  et  $\text{NaAlTe}_2$ , respectivement, tandis que chaque atome X a une charge Mulliken de -1,06, -0,71, -0,39 et -0,14 électrons pour  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{NaAlS}_2$ ,  $\text{NaAlSe}_2$  et  $\text{NaAlTe}_2$ , respectivement. A partir de ces données, il est intéressant de noter que les charges anioniques  $Q_X$  sont liées à la valeur de

l'électronégativité de l'atome X ; le transfert de charge augmente avec l'augmentation de l'électronégativité de l'atome X.

**Tableau (III.1.4) :** Population de Mulliken des liaisons atomiques, charges transférées (en électrons), et longueurs de quelques liaisons interatomiques (Å), des composés  $\text{NaAlX}_2$  ( $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ).

| Compound          | Atome | Charge | Liaison | Longueur                              | Population | $\chi_X$ [17] |
|-------------------|-------|--------|---------|---------------------------------------|------------|---------------|
| $\text{NaAlO}_2$  | O     | -1,06  |         |                                       |            | 3,5           |
|                   | Al    | 1,35   | Al-O    | 1,80                                  | 0,48       | 1,47          |
|                   | Na    | 0,76   | Na-O    | 2,62                                  | 0,10       | 1,01          |
| $\text{NaAlS}_2$  | S     | -0,71  |         |                                       |            | 2,5           |
|                   | Al    | 0,71   | Al-S    | 2,29                                  | 0,58       | 1,47          |
|                   | Na    | 0,72   | Na-S    | 3,13                                  | 0,14       | 1,01          |
| $\text{NaAlSe}_2$ | Se    | -0,39  |         |                                       |            | 2,4           |
|                   | Al    | 0,40   | Al-Se   | 2,41 <sup>a</sup> ; 2,40 <sup>b</sup> | 0,18       | 1,47          |
|                   | Na    | 0,39   | Na-Se   | 3,25 <sup>a</sup> ; 3,27 <sup>b</sup> | -0,18      | 1,01          |
| $\text{NaAlTe}_2$ | Te    | -0,14  |         |                                       |            | 2,01          |
|                   | Al    | 0,07   | Al-Te   | 2,68 <sup>a</sup> ; 2,60 <sup>b</sup> | 0,23       | 1,47          |
|                   | Na    | 0,22   | Na-Te   | 3,50 <sup>a</sup> ; 3,51 <sup>b</sup> | -0,02      | 1,01          |

<sup>a</sup> Cal.; <sup>b</sup> Exp. [7]

#### III.1.4.4. Densité de la charge électronique

La raison fondamentale de l'étude de la densité de charge électronique est de comprendre la nature des liaisons chimiques et ses propriétés. En effet, elle explique le transfert de charge entre les atomes constituant d'un matériau. Cette grandeur a un rôle primordial dans la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. La particularité ionique est proportionnelle au transfert de charge entre les cations et les anions, tandis que la liaison chimique covalente est due au partage des charges entre les cations et les anions. Les contours de la densité des charges électroniques associée aux états de valence ont été calculés avec l'approximation GGA-PBE et présentés dans les **Figure (III.1.15-18)**.

On peut observer dans la carte de la densité de charge pour le composé  $\text{NaAlO}_2$  (**Figure (III.1.15)**), que l'atome de l'oxygène accumule des électrons de valence, comme inspiré par son électronégativité élevée, indiquant que la liaison entre l'oxygène et le sodium (Na) est principalement ionique. A partir de la **Figure (III.1.16)**, on observe que les charges sont concentrées autour de l'atome du soufre (S), et que les densités de charges entre ces atomes et le sodium sont très faibles, ce qui indique que les liaisons entre le sodium (Na) et le soufre (S) ont un caractère ionique.

Selon la **Figure (III.1.17)** les faibles charges autour de l'atome de sélénium (Se), et l'absence des nuages électroniques dans les zones intermédiaires entre les atomes (Se) et (Na), montrent le caractère anti-liant de la liaison Na-Se. Dans la **Figure (III.1.18)**, le même comportement peut être observé concernant le caractère anti-liant de la liaison Na-Te pour le composé  $\text{NaAlTe}_2$ .

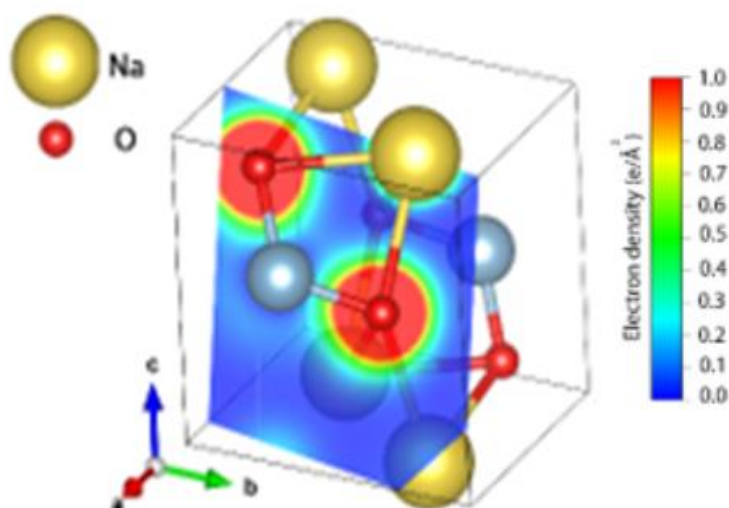


**Figure (III.1.15) :** Densité de charges électronique calculée avec l'approximation GGA-PBE pour le composé tétragonale  $\text{NaAlO}_2$ .

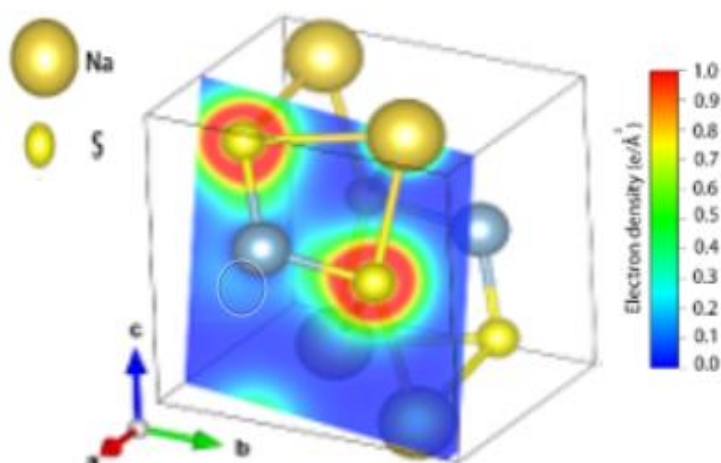


**Figure (III.1.16) :** Densité de charges électronique calculée avec l'approximation GGA-PBE pour le composé tétragonale  $\text{NaAlS}_2$ .

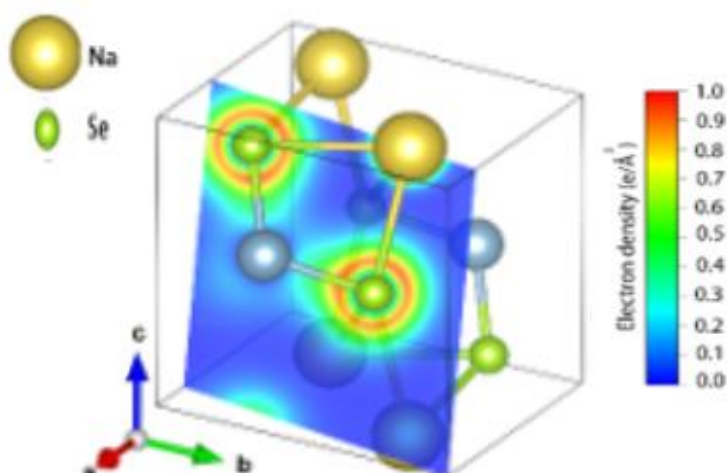


**Figure (III.1.17) :** Densité de charges électronique calculée avec l'approximation GGA-PBE pour le composé tétragonale  $\text{NaAlSe}_2$ .

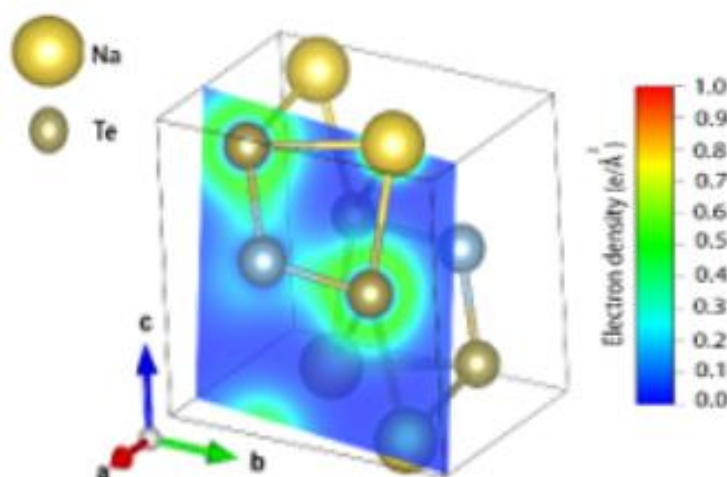


**Figure (III.1.18) :** Densité de charges électronique calculée avec l'approximation GGA-PBE pour le composé tétragonale  $\text{NaAlTe}_2$ .

### III.1.5. Propriétés élastiques des composés tétragonaux $\text{NaAlX}_2$ (X= O, S, Se, Te)

L'étude des propriétés élastiques des matériaux est une étape indispensable, qui nous fournissent des informations importantes sur leur comportement sous contraintes externes. Aujourd'hui, le calcul théorique de ces propriétés est accessible à partir de différents codes avec

de bons résultats. Nous nous sommes intéressés dans cette partie à l'étude des propriétés élastiques des composés tétraonaux  $\text{NaAlX}_2$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), à pression nulle.

### III.1.5.1. Les constants élastiques $C_{ij}$

Les constantes élastiques  $C_{ij}$  d'un cristal décrivent sa réponse à une déformation (ou contrainte) appliquée de l'extérieur. Les valeurs des  $C_{ij}$  sont étroitement liées à la rigidité et à la stabilité mécanique du matériau ; par conséquent, ils présentent à la fois des intérêts fondamentaux et pratiques. Les constantes élastiques linéaires  $C_{ij}$  d'un monocristal sont décrites par une matrice  $6 \times 6$ . Parmi les 36 éléments de la matrice, il y a 21 composants indépendants [18]. Avec l'amélioration de la symétrie de la structure cristalline, le nombre de constants élastiques indépendants  $C_{ij}$  diminue. Ainsi, les systèmes tétraonaux étudiés (groupe spatial  $I4 / mcm$ ) sont caractérisés par 6 paramètres indépendants ( $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  et  $C_{66}$ ). Les deux constants élastiques  $C_{11}$  et  $C_{33}$  mesurent la résistance à la compression linéaire dans les directions  $x$  ( $y$ ) et  $z$ , respectivement. Alors que les constants  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{44}$  et  $C_{66}$  sont liés à l'élasticité de forme [19].

Les constants élastiques calculés des composés tétraonaux  $\text{NaAlX}_2$  sont présentés dans le **Tableau (III.1.5)**. Malheureusement, à notre connaissance, il n'y a pas de données expérimentales ou théoriques disponibles dans la littérature, pour faire une comparaison avec nos résultats. Plusieurs travaux ayant utilisé le code CASTEP pour le calcul des propriétés élastiques des cristaux, montrent que la précision (l'erreur) des constants élastiques calculés en utilisant la DFT est typiquement inférieure à 10% par rapport aux données expérimentales. Ce résultat permet de prédire des constants élastiques pour de nouveaux matériaux ou pour des matériaux pour lesquels les données expérimentales n'existent pas [20,21]. En conséquence, nous pouvons considérer nos résultats comme la première prédiction des constants élastiques pour les structures tétraonaux considérées.

On observe du **Tableau (III.1.5)** que, pour toutes les structures étudiées,  $C_{33}$  est la plus grande valeur des constants élastiques suivie par  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{66}$ , et les deux constants  $C_{13}$  et  $C_{44}$  sont les plus faibles. De plus, le fait que la constante élastique  $C_{33}$  soit considérablement plus grande que  $C_{11}$  signifie que la direction ( $c$ ) dans tous les composés étudiés est plus rigide que les directions  $a$  et  $b$  ce qui indique que les composés  $\text{NaAlX}_2$  sont mécaniquement anisotropes [22]. Dans la structure cristalline tétraonale, les constants élastiques  $C_{44}$  et  $C_{66}$  représentent des modules de cisaillement. On peut voir que pour tous les composés, les valeurs des constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{33}$  sont supérieures à  $C_{44}$  et  $C_{66}$  et cela signifie que les cristaux  $\text{NaAlX}_2$  ont

une plus grande résistance aux déformations de compression qu'aux déformations de cisaillement.

Pour un cristal donné, les critères de stabilité mécanique peuvent être dérivé en imposant que les valeurs propres de la matrice de l'énergie de déformation doivent être positive [22,23]. Les critères de stabilité mécanique adoptés pour une structure tétragonale à pression nulle sont donnés par [24] :

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, \quad C_{33} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{66} > 0, \quad C_{11} - C_{12} > 0 \\ C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0; \quad 2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} > 0 \end{aligned} \quad (\text{III.1.2})$$

Comme l'indique le **Tableau (III.1.5)**, les six constantes élastiques  $C_{ij}$  calculées sont positives et satisfont les conditions de stabilité mécanique cités précédemment, suggérant ainsi que toutes les structures tétragonales synthétisées ( $\text{NaAlSe}_2$ ,  $\text{NaAlTe}_2$ ) et prédites ( $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{NaAlS}_2$ ) sont mécaniquement stables dans les conditions ambiantes.

**Tableau (III.1.5) :** Valeurs calculées des constants élastiques  $C_{ij}$  (GPa), des phases tétragonales  $\text{NaAlX}_2$  ( $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), à pression nulle, en utilisant l'approximation GGA-PBE.

| Composé  | $\text{NaAlO}_2$ | $\text{NaAlS}_2$ | $\text{NaAlSe}_2$ | $\text{NaAlTe}_2$ |
|----------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| $C_{11}$ | 81,2512          | 38,48129         | 44,11029          | 41,29952          |
| $C_{33}$ | 371,4683         | 133,43643        | 110,54021         | 84,25217          |
| $C_{44}$ | 7,7518           | 15,83226         | 7,69124           | 15,72500          |
| $C_{12}$ | 50,8505          | 31,17754         | 35,02883          | 28,12262          |
| $C_{13}$ | 0,6686           | 8,56928          | 13,92636          | 17,40964          |
| $C_{66}$ | 15,7167          | 16,91337         | 21,65360          | 16,17564          |

En pratique, il est difficile d'obtenir une structure cristalline pure. Les matériaux synthétisés sont généralement composés d'un mélange d'agrégats de grains polycristallins orientés de manière aléatoire. Cependant, le module de compression isotrope  $B$  et le module de cisaillement  $G$  peuvent être mesurés pour caractériser les propriétés mécaniques des matériaux polycristallins. Habituellement, le module de compression  $B$  représente la résistance du matériau au changement de volume et le module de cisaillement  $G$  décrit sa résistance au changement de forme [25]. Pour estimer les valeurs de module de compression polycristallin  $B$  et le module de cisaillement  $G$ , l'approximation de Voigt-Reuss-Hill [26] est utilisée. Ensuite,

le module de Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\nu$  peuvent être obtenus en utilisant les équations suivantes :

$$E = 9BG/(3B + G) \quad (\text{III.1.3})$$

$$\nu = (3B-2G)/[2(3B + G)] \quad (\text{III.1.4})$$

Les valeurs finales des modules élastiques polycristallin calculés pour les phases tétraгонаles  $\text{NaAlX}_2$  ( $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) sont présentées dans le **Tableau (III.1.6)**. Si on fait une comparaison de ces valeurs obtenues par rapport aux résultats rapportés récemment [27] sur des composés de la même stœchiométrie et de la même symétrie  $\text{KBT}_2$  ( $B = \text{Al}, \text{In}$ ), nous constatons que nos résultats se trouvent dans le même ordre de grandeur que les valeurs calculées des modules élastiques polycristallins de ces deux composés.

Le module de compression  $B$  indique la résistance du matériau à la rupture, tandis que le module de cisaillement  $G$  est associé à la résistance à la déformation plastique [22]. Les faibles valeurs de  $B$  et  $G$  (voir **Tableau (III.1.6)**) indiquent que les matériaux ciblés ont une faible résistance à la rupture et à la déformation plastique en même temps. À partir du **Tableau (III.1.6)**, on peut observer que le composé tétraгонаle  $\text{NaAlTe}_2$  est plus fracturable (il possède la plus faible résistance à la rupture) par rapport aux autres composés  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{NaAlS}_2$ , et  $\text{NaAlSe}_2$ , tandis que le composé  $\text{NaAlO}_2$  a la plus grande résistance à la rupture. D'autre part, les résultats obtenus révèlent que le module de cisaillement  $G$  de  $\text{NaAlO}_2$  est le plus élevé, ce qui indique que  $\text{NaAlO}_2$  a la plus forte résistance à la déformation plastique par rapport aux autres composés.

Le rapport  $B/G$  a été utilisé pour évaluer la fragilité /ductilité des solides étudiés. Une valeur élevée du rapport  $B/G$  est associée à la ductilité, par contre une valeur faible est associée à la fragilité. La valeur critique qui sépare les matériaux ductiles des matériaux fragiles est d'environ 1,75 [28]. Les rapports  $B/G$  sont respectivement de 2,49, 2,08, 2,75 et 2,14 pour les composés  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{NaAlS}_2$ ,  $\text{NaAlSe}_2$  et  $\text{NaAlTe}_2$ , respectivement. Ce résultat signifie que tous les composés étudiés sont des matériaux ductiles et  $\text{NaAlSe}_2$  est le plus ductile.

Le coefficient de Poisson  $\nu$  exprime le rapport entre la déformation transversale et la déformation d'extension longitudinale sous une force d'étirement. En effet, la constante  $\nu$  est un indicateur du comportement ductile/fragile des matériaux, comme elle peut être utilisée pour déterminer les propriétés de la liaison entre les atomes constituant des cristaux. La valeur du coefficient de Poisson est faible pour un matériau covalent fragile ( $\nu \sim 0,1$ ), alors qu'un matériau

métallique ductile a une valeur typique d'environ 0,33 [29]. Selon les résultats obtenus indiqués dans le **Tableau (III.1.6)**, tous les composés étudiés doivent être classés comme matériaux ductiles. Cette constatation renforce l'analyse ci-dessus du rapport  $B/G$ .

L'anisotropie élastique est liée à la présence de différentes natures de liaisons dans différentes directions cristallographiques. Généralement, l'ensemble des monocristaux élastiques sont rarement isotropes, de sorte qu'une mesure appropriée est nécessaire pour quantifier le degré d'anisotropie. Plusieurs études ont proposé différents modèles empiriques pour mesurer le degré d'anisotropie des cristaux. Pour évaluer l'étendue de l'anisotropie élastique, nous avons utilisé l'indice d'anisotropie universel ( $A^U$ ) proposé par I. Ranganathan et ses collaborateurs [30]. Cette constante est calculée via l'expression suivante :

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (\text{III.1.5})$$

Pour un matériau isotrope  $A^U = 0$ , alors que tout écart par rapport à zéro indique la présence d'anisotropie élastique. Le degré d'anisotropie augmente lorsque l'écart par rapport à zéro devient important. Comme le montre le **Tableau (III.1.6)**, les valeurs de l'indice d'anisotropie universel estimé indique la présence d'une anisotropie élastique visible pour toutes les structures étudiées. Le degré d'anisotropie élastique peut être classé selon l'ordre suivant:  $\text{NaAlTe}_2 < \text{NaAlSe}_2 < \text{NaAlS}_2 < \text{NaAlO}_2$ , et par conséquent, le composé  $\text{NaAlO}_2$  possède l'anisotropie élastique la plus élevée. Une étude plus détaillée du **Tableau (III.1.6)** révèle que lorsque l'atome alcalin K est remplacé par l'atome Na, le composé change complètement de nature mécanique, le composé qui était dans la limite entre ductilité et fragilité devient d'une nature ductile. De plus, on peut remarquer une augmentation remarquable de l'anisotropie élastique du composé. Ce résultat indique que les atomes alcalins ont une grande influence sur les propriétés mécaniques des matériaux étudiés.

La dureté est définie comme la résistance d'un matériau à la déformation plastique localisée. Un matériau dur doit avoir une valeur élevée des modules de compression  $B$  et de cisaillement  $G$  [31]. En termes de  $B$  et de  $G$ , la dureté de Vickers est estimée en utilisant la formule empirique de Tian [32] :

$$H_V = 0,92 \left[ \frac{G}{B} \right]^{1,137} G^{0,708} \quad (\text{III.1.6})$$

Les valeurs calculées de la dureté de Vickers ( $H_V$ ) des différentes structures étudiées sont listées dans le **Tableau (III.1.6)**. Comparées aux valeurs expérimentales pour différents composés

donnés dans les références [33,34], nous constatons que les matériaux étudiés présentent une faible dureté de Vickers.

La température de Debye  $\theta_D$  est une caractéristique physique particulière d'un matériau, définie comme la température du mode de vibration normal le plus élevé d'un cristal. Lorsque la température d'un solide s'élève au-dessus du zéro absolu, les atomes entrent progressivement en vibration jusqu'à la température de Debye. Celle-ci représente la température à laquelle les vibrations atteignent leur maximum des modes possibles. Pratiquement, la température de Debye est étroitement liée à de nombreuses propriétés physiques des solides, telles que les phonons, la dilatation thermique, la conductivité thermique, la chaleur spécifique et la température de fusion. Il a été rapporté qu'une valeur élevée de la température de Debye implique une conductivité thermique élevée du composé [35]. Expérimentalement, la température de Debye est généralement déterminée par des mesures de la chaleur spécifique à basse température (c'est-à-dire pour  $T \ll \theta_D$ ). A basse température, les excitations vibratoires proviennent exclusivement des modes acoustiques, et la température de Debye calculée à partir des constants élastiques est la même que celle déterminée à partir des mesures de chaleur spécifiques [35]. La température de Debye  $\theta_D$  des cristaux peut être calculée à partir de la vitesse moyenne de l'onde élastique selon l'équation suivante [36] :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3}{4\pi V} \right]^{1/3} v_m \quad (\text{III.1.7})$$

Où  $h$  est la constante de Planck,  $K_B$  est la constante de Boltzmann,  $M$  est la masse moléculaire du solide,  $\rho$  est la densité et  $V = \left( \frac{M}{\rho N_A} \right)$ . Avec  $N$  le nombre d'Avogadro et  $q$  désigne le nombre d'atomes dans la molécule

La vitesse moyenne de l'onde élastique calculée  $v_m$  signalée dans le [Tableau \(III.1.6\)](#), donne une température de Debye 340,35K, 287,90k, 199,61k et 195,47k pour les composés NaAlO<sub>2</sub>, NaAlS<sub>2</sub>, NaAlSe<sub>2</sub> et NaAlTe<sub>2</sub>, respectivement. Des valeurs typiques, portées dans la référence [37], montrent que la température de Debye s'étale sur un intervalle de température de 38 K pour le césium à une température de 2230 K pour le diamant. En conséquence, la température de Debye des composés étudiés peut être considérée comme inférieure à la moyenne, ce qui indique que la conductivité thermique des différents composés ternaires chalcogénures NaAlX<sub>2</sub> (X= O, S, Se, Te) est généralement faible.

**Tableau (III.1.6) :** Module de compression ( $B$ , en GPa), Module de cisaillement ( $G$ , en GPa), module de Young ( $E$ , en GPa), rapport de Poisson ( $\nu$ ), température de Debye  $\theta_D$  (en K) calculés par GGA-PBE.

|            | $NaAlO_2$ | $NaAlS_2$ | $NaAlSe_2$ | $NaAlTe_2$ | $KAlTe_2$ [27] | $KInTe_2$ [27] |
|------------|-----------|-----------|------------|------------|----------------|----------------|
| $B_H$      | 63,59     | 32,19     | 35,12      | 31,84      | 26,52          | 29,41          |
| $G_H$      | 25,49     | 15,45     | 12,76      | 14,84      | 15,03          | 16,68          |
| $B_H/G_H$  | 2,49      | 2,08      | 2,75       | 2,14       | 1,76           | 1,76           |
| $E_H$      | 67,46     | 39,96     | 34,14      | 38,53      | 37,92          | 42,09          |
| $\nu$      | 0,32      | 0,29      | 0,34       | 0,30       | 0,26           | 0,26           |
| $A^U$      | 10,46     | 5,01      | 4,15       | 1,26       | 0,52           | 0,65           |
| $H_V$      | 3,22      | 2,77      | 1,76       | 2,60       | -              | -              |
| $\theta_D$ | 340,35    | 287,90    | 199,61     | 195,47     | -              | -              |
| $\nu_m$    | 2584,67   | 2646,79   | 1912,71    | 2025,89    | -              | -              |

### III.1.5.2. Anisotropie élastique

Les matériaux cristallins peuvent rarement être caractérisés en utilisant une seule valeur du module de Young, car sa valeur dépend de la direction du réseau cristallin dans lequel est orienté. Les constantes de complaisance  $S_{ij}$  peuvent être utiliser pour tracer la représentation pratique de l'anisotropie élastique à deux dimensions 2D et trois dimension 3D du module de compression  $B$ , et de module de Young  $E$ . Pour un cristal tétragonale, l'anisotropie du module de compression  $B$ , et du module de Young  $E$  sont exprimés par les équations suivantes [38] :

$$\frac{1}{B} = (l_1^2 + l_2^2)(S_{11} + S_{12} + S_{13}) + l_3^2(2S_{13} + S_{33}) \quad (\text{III.1.8})$$

$$\frac{1}{E} = (l_1^4 + l_2^4) S_{11} + l_3^4 S_{33} + l_1^2 l_2^2 (2S_{12} + S_{66}) + l_3^2 (l_1^2 + l_2^2) (2S_{13} + S_{44}) \quad (\text{III.1.9})$$

Dans les équations (III.1.8) et (III.1.9)  $l_1$ ,  $l_2$ ,  $l_3$  sont les cosinus directeurs des angles par rapport aux axes  $x$ ,  $y$  et  $z$ , respectivement. À partir des relations ci-dessus, la dépendance directionnelle du module de compression  $B$  est calculée et les résultats sont représentés sur les **Figures (III.1.19-22)**.

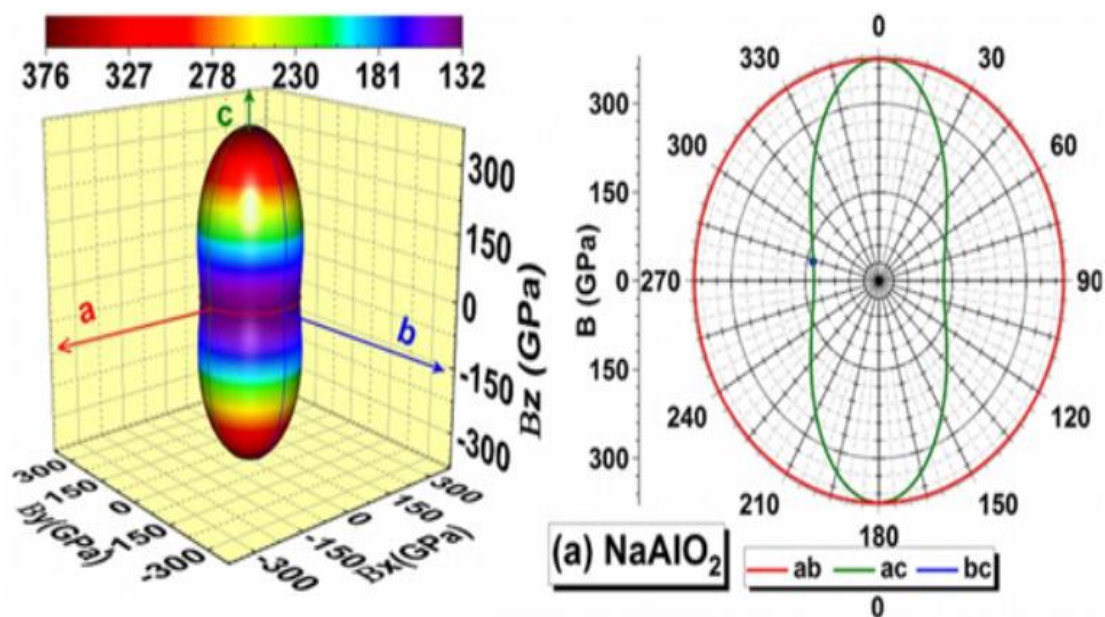


**Figure (III.1.19) :** Représentation 3D de la dépendance du module de compression  $B$  suivant les 3 directions cristallographiques, avec une représentation 2D dans les plans  $(xy)$ ,  $(xz)$  et  $(yz)$  pour le composé tétragonale  $\text{NaAlO}_2$ .

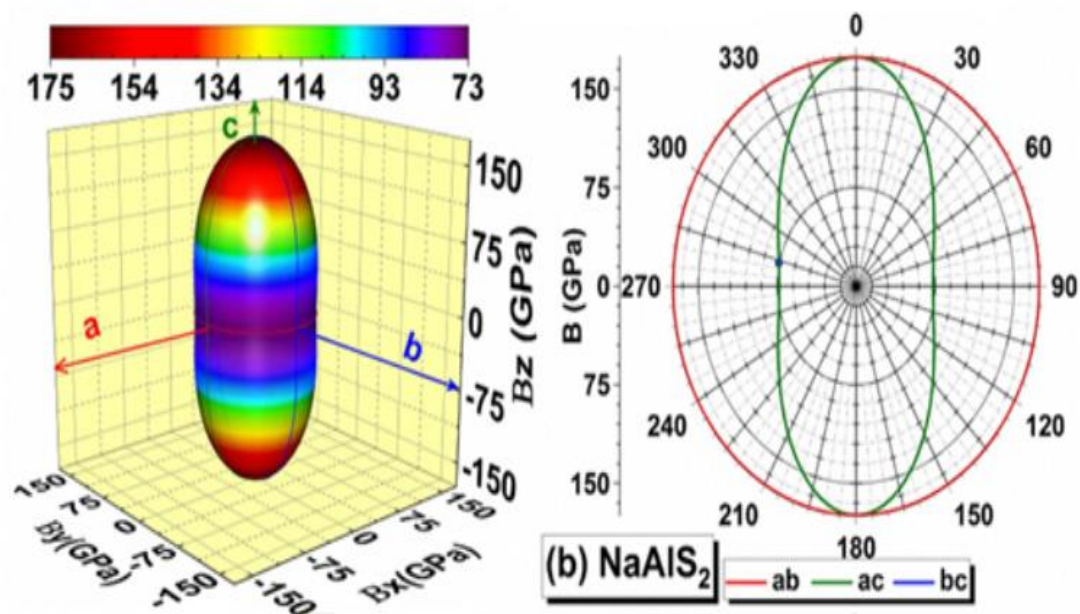


**Figure (III.1.20) :** Représentation 3D de la dépendance du module de compression  $B$  suivant les 3 directions cristallographiques, avec une représentation 2D dans les plans  $(xy)$ ,  $(xz)$  et  $(yz)$  pour le composé tétragonale  $\text{NaAlS}_2$ .

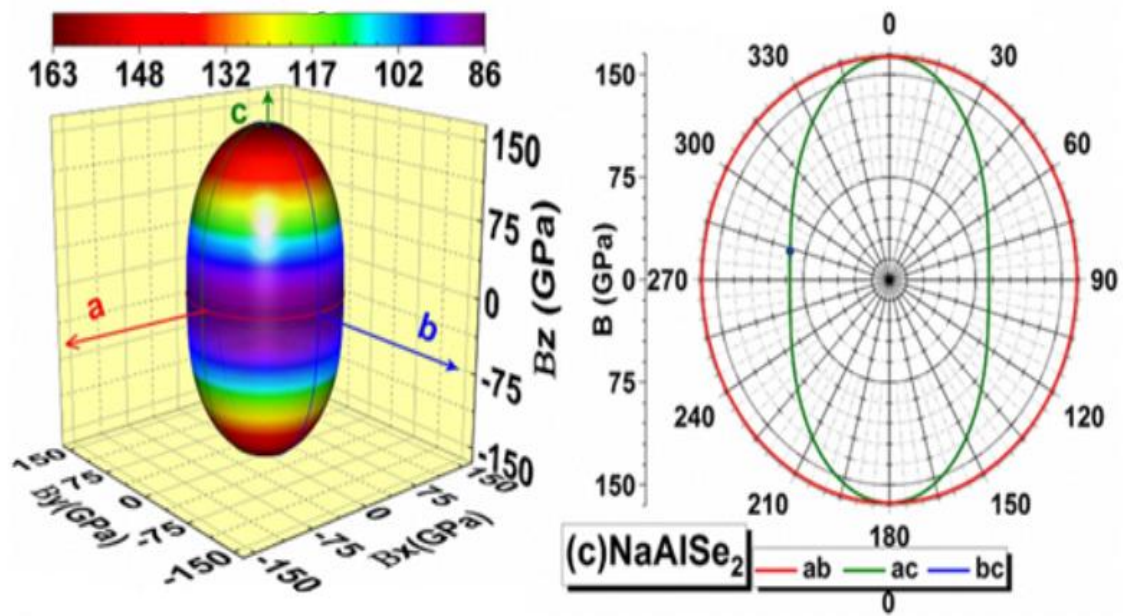


**Figure (III.1.21) :** Représentation 3D de la dépendance du module de compression  $B$  suivant les 3 directions cristallographiques, avec une représentation 2D dans les plans  $(xy)$ ,  $(xz)$  et  $(yz)$  pour le composé tétragonale  $\text{NaAlSe}_2$ .

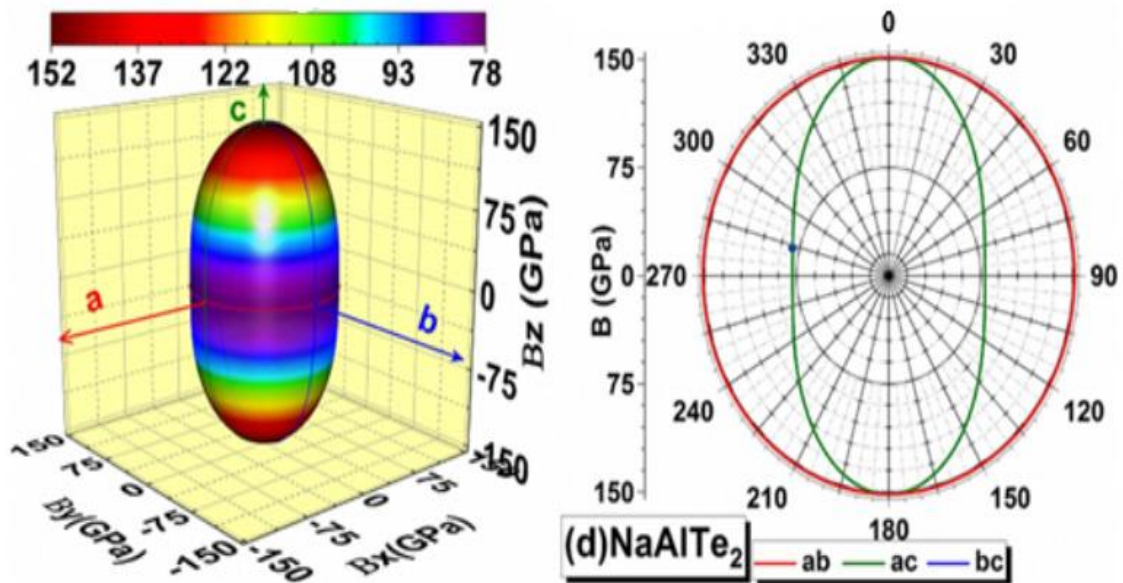


**Figure (III.1.22) :** Représentation 3D de la dépendance du module de compression  $B$  suivant les 3 directions cristallographiques, avec une représentation 2D dans les plans  $(xy)$ ,  $(xz)$  et  $(yz)$  pour le composé tétragonale  $\text{NaAlTe}_2$ .

Un caractère sphérique de la représentation 3D indique un comportement isotrope des modules élastiques, tandis que l'écart de la courbe par rapport à la forme sphérique est un indicateur de

la nature anisotrope du matériau. Comme le montrent ces figures, les composés  $\text{NaAlX}_2$  révèlent une anisotropie élastique visible. Pour toutes les structures la section transversale du module de compression  $B$  dans le plan (ab) est pratiquement circulaire, ce qui indique que  $B$  est isotrope dans ce plan.

Dans les plans (ac) et (bc), les valeurs du module de compression varient entre 130 GPa et 380 GPa, 75 GPa et 175 GPa, 70 GPa et 175 GPa, et 80 GPa et 150 GPa respectivement pour  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{NaAlS}_2$ ,  $\text{NaAlSe}_2$  et  $\text{NaAlTe}_2$ , cela indique la présence d'une anisotropie élastique dans ces plans.

Ainsi, pour bien mettre en évidence cette anisotropie élastique, et pour avoir une bonne compréhension, on a tracé une représentation 3D de la dépendance du module de Young  $E$  suivant les 3 directions cristallographiques, avec une représentation 2D dans les plans ab, ac (bc) illustrés dans les **Figures (III.1.23-26)**. À partir de ces figures, on constate une anisotropie élastique très claire pour les quatre composés  $\text{NaAlX}_2$ , et seul le plan (ab) a un comportement isotrope pour la structure  $\text{NaAlO}_2$ . Dans les plans (ac) et (bc), les valeurs du module de Young varient entre 30 GPa et 370 GPa, 15 GPa et 130 GPa, 15 GPa et 105 GPa, et 22 GPa et 75 GPa respectivement pour  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{NaAlS}_2$ ,  $\text{NaAlSe}_2$  et  $\text{NaAlTe}_2$ .

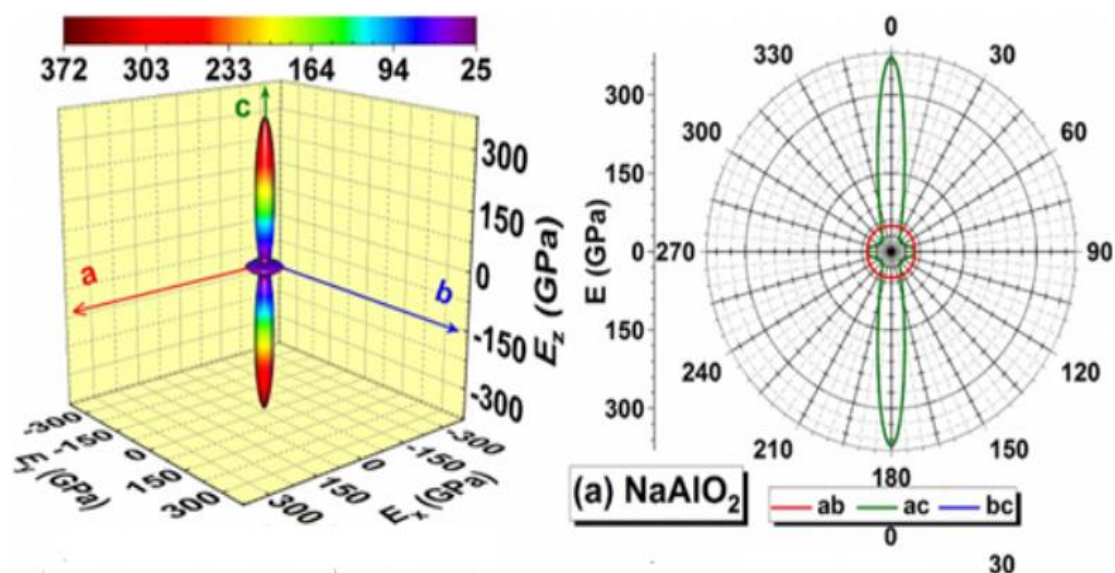


**Figure (III.1.23) :** Représentation 3D de la dépendance du module de Young  $E$  suivant les 3 directions cristallographiques, avec une représentation 2D dans les plans (xy), (xz) et (yz) pour le composé tétragonale  $\text{NaAlO}_2$ .

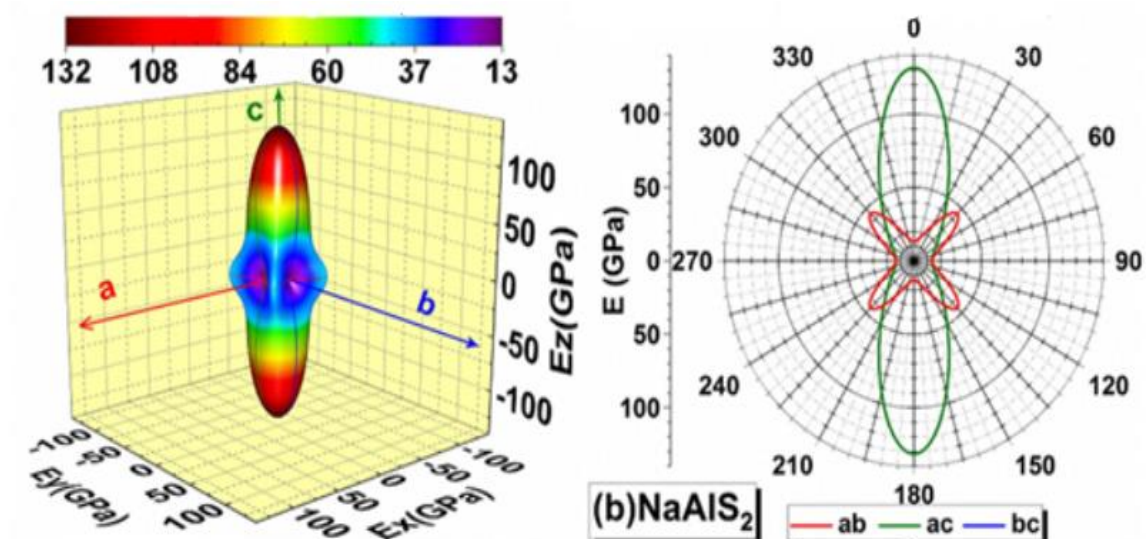


**Figure (III.1.24) :** Représentation 3D de la dépendance du module de Young  $E$  suivant les 3 directions cristallographiques, avec une représentation 2D dans les plans  $(xy)$ ,  $(xz)$  et  $(yz)$  pour le composé tétragonale  $\text{NaAlS}_2$ .

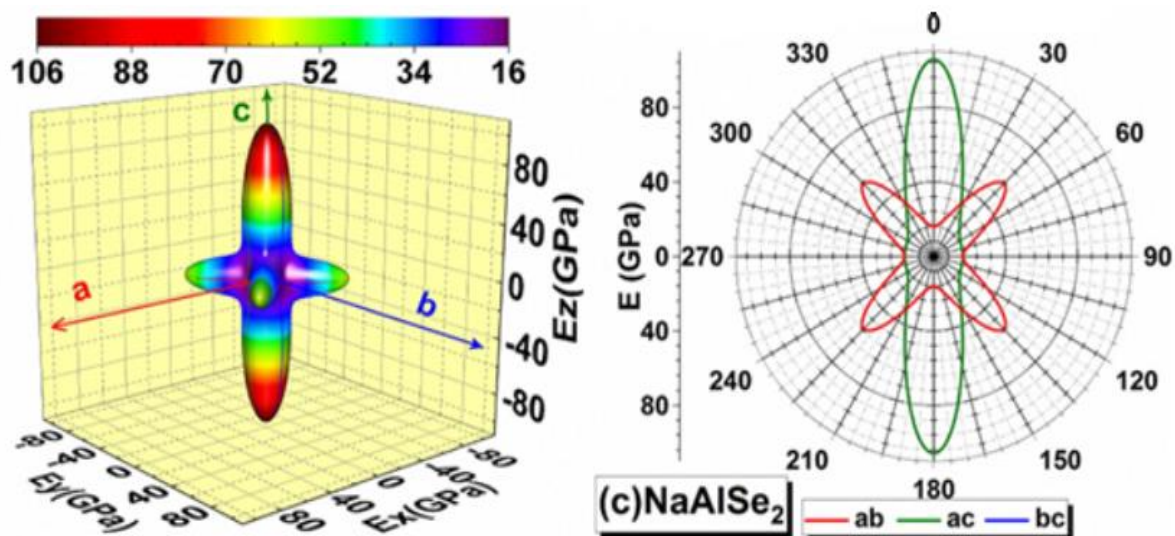


**Figure (III.1.25) :** Représentation 3D de la dépendance du module de Young  $E$  suivant les 3 directions cristallographiques, avec une représentation 2D dans les plans  $(xy)$ ,  $(xz)$  et  $(yz)$  pour le composé tétragonale  $\text{NaAlSe}_2$ .

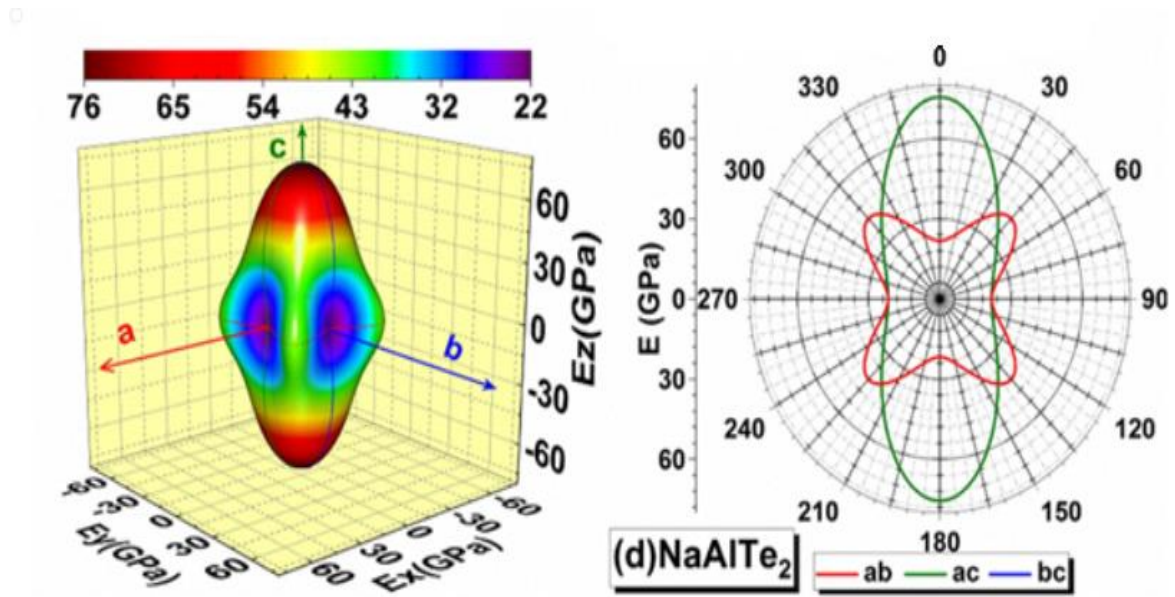


**Figure (III.1.26) :** Représentation 3D de la dépendance du module de Young  $E$  suivant les 3 directions cristallographiques, avec une représentation 2D dans les plans  $(xy)$ ,  $(xz)$  et  $(yz)$  pour le composé tétragonale  $\text{NaAlTe}_2$ .

### III.1.6. Propriétés optiques des composés $\text{NaAlX}_2$

Dans cette partie, nous présentons et nous discutons, l'évolution des différentes grandeurs optiques (la fonction diélectrique, coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, la réflectivité, la fonction de perte d'énergie de l'électron ELF) en fonction de l'énergie des photons incidents dans un intervalle d'énergie varie de 0 eV à 25 eV, pour 3 différentes polarisations de la lumière le long des trois directions cristallographiques principales,  $\vec{E} // [100]$ ,  $\vec{E} // [010]$ ,  $\vec{E} // [001]$ , ou  $\vec{E}$  représente le vecteur champ électrique des rayonnements électromagnétiques incidents. Une grille dense d'échantillonnage de  $17 \times 17 \times 20$  est utilisée dans le calcul des propriétés optiques.

#### III.1.6.1. La fonction diélectrique

Dans une étude des propriétés optiques d'un matériau, le calcul et l'interprétation de la fonction diélectrique complexe est essentielle, car elle nous permet de calculer les autres propriétés optiques. En plus, la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$ , de cette fonction diélectrique complexe nous fournit des informations sur l'absorption dans le matériau sous forme des pics associés au transitions des électrons inter bandes de la bande de valence vers la bande de conduction.

Les courbes des variations de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  et la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique, dans un intervalle d'énergie varier de 0 eV à 25 eV, pour les composés  $\text{NaAlX}_2$ ,

avec différentes polarisations de la lumière incidente, sont représentées, respectivement, sur les **Figures (III.1.27-30)**. Dans une première vue, on peut remarquer que les courbes optiques de la fonction diélectrique, des rayonnements incidents dans les deux polarisations  $\vec{E} // [100]$  et  $\vec{E} // [010]$  se ressemblent, ce qui indique que les propriétés optiques sont identiques le long des deux axes a et b pour les quatre matériaux étudiés. D'autre part, on constate que les courbes optiques pour les rayonnements incidents avec la polarisation  $\vec{E} // [001]$  sont différentes ce qui montre la présence d'une importante anisotropie optiques dans les composés étudiés. La constante diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$ , peut être calculée à partir de la courbe de la partie réelle de la fonction diélectrique, elle représente sa valeur au point d'intersection avec l'axe (oy), les valeurs calculées de  $\epsilon_1''(0)$  (rayonnements incidents polarisés le long des directions [100] ou [010]) et  $\epsilon_1^\perp(0)$  (rayonnements incidents polarisés le long de la direction [001]) sont de l'ordre de 2,74 (2,85), 4,92 (5,43), 5,78 (6,49) et 8,29 (9,96) pour les composés NaAlO<sub>2</sub>, NaAlS<sub>2</sub>, NaAlSe<sub>2</sub> et NaAlTe<sub>2</sub>, respectivement. Ces valeurs augmentent en allant de l'atome d'oxygène (O) vers l'atome de tellure (Te) dans le Tableau périodique. On peut voir sur ces figures que  $\epsilon_1''$  (pour les polarisations  $\vec{E} // [100]$  ou  $\vec{E} // [010]$ ) et  $\epsilon_1^\perp$  (pour la polarisation  $\vec{E} // [001]$ ) augmentent lentement avec l'augmentation de l'énergie des photons incidents pour atteindre un maximum à environ 7,79 eV (8,50 eV), 4,70 eV (4,873 eV), 4,00 eV (4,71 eV) et 2,52 eV (2,59 eV) respectivement pour les composés NaAlO<sub>2</sub>, NaAlS<sub>2</sub>, NaAlSe<sub>2</sub> et NaAlTe<sub>2</sub>.

Un aperçu sur les courbes de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  du premier composé NaAlO<sub>2</sub> (voir **Figure (III.1.27)**) montre l'existence d'un pic d'absorption très important centré en 9,98 eV, qui est probablement due au passage des électrons des états occupés de la bande de valence (voir **Figure (III.1.11)**) vers les états électroniques inoccupés dans le bas de la bande de conduction. À partir de la courbe de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  du deuxième composé NaAlS<sub>2</sub> (**Figure (III.1.28)**), on constate qu'il y'a un pic d'absorption central situé à 5,93 eV, qui est probablement due au passage des électrons des états occupés de la bande de valence centré à 2,6 eV, (voir **Figure (III.1.12)**) vers les états électroniques inoccupés dans le bas de la bande de conduction. Selon la **Figure (III.1.29)**, qui représente l'évolution de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  du troisième composé NaAlSe<sub>2</sub>, on constate que l'absorption est maximale à environ 5,12 eV, qui résulte probablement du passage des électrons des états occupés de la bande de valence centré à 2,36 eV, (voir **Figure (III.1.13)**) vers les états électroniques inoccupés dans le bas de la bande de conduction. Pour le composé NaAlTe<sub>2</sub>, le pic situé à environ 3,74 eV, vient probablement de la transition des électrons des états occupés de la bande de valence centré à

2,3 eV, (voir [Figure \(III.1.14\)](#)) vers les états électroniques inoccupés dans le bas de la bande de conduction.

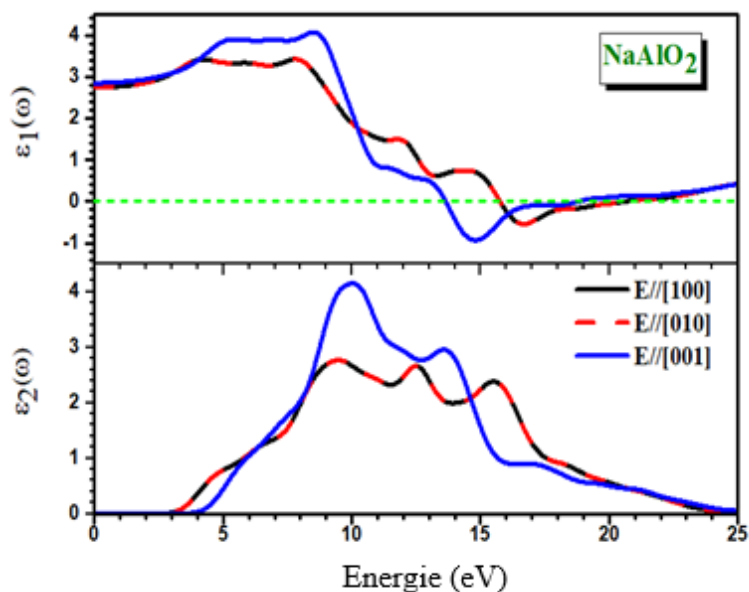


**Figure (III.1.27) :** Evolution de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  et la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique, en fonction de l'énergie des photons incidents, pour différentes polarisations de la lumière dans le composé tétragonale  $\text{NaAlO}_2$ .

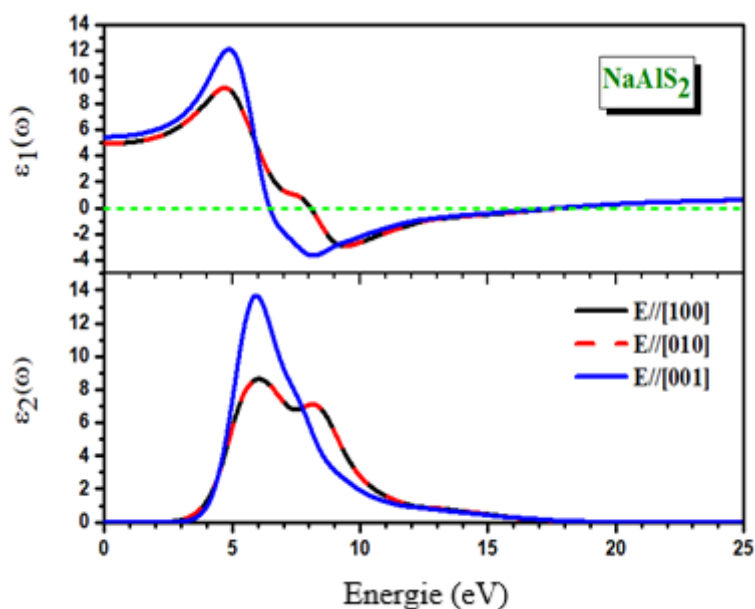


**Figure (III.1.28) :** Evolution de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  et la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique, en fonction de l'énergie des photons incidents, pour différentes polarisations de la lumière dans le composé tétragonale  $\text{NaAlS}_2$ .

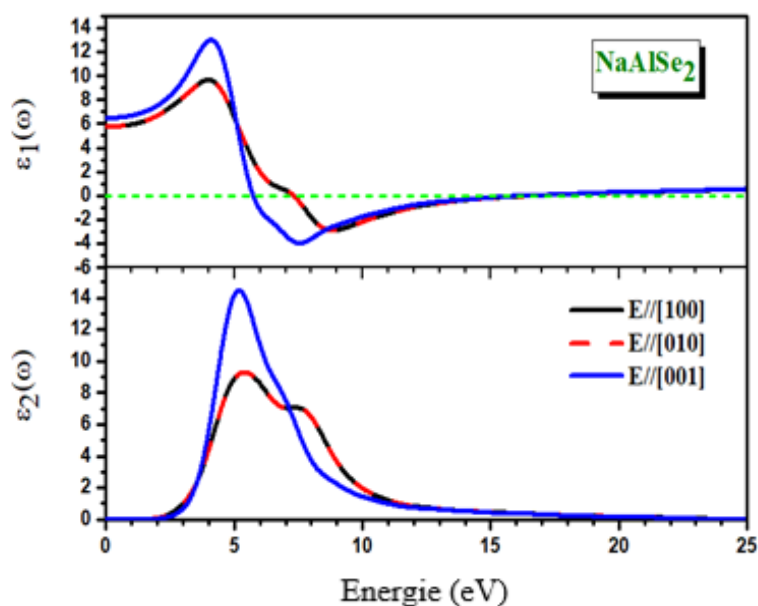


**Figure (III.1.29) :** Evolution de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  et la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique, en fonction de l'énergie des photons incidents, pour différentes polarisations de la lumière dans le composé tétragonale NaAlSe<sub>2</sub>.

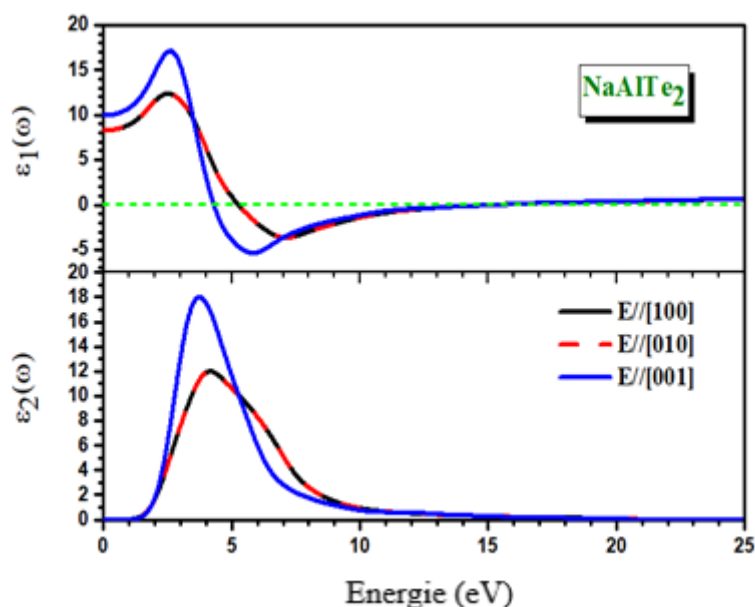


**Figure (III.1.30) :** Evolution de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  et la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique, en fonction de l'énergie des photons incidents, pour différentes polarisations de la lumière dans le composé tétragonale NaAlTe<sub>2</sub>.

### III.1.6.2. Le coefficient d'absorption

Les **Figures (III.1.31-34)** représentent respectivement les courbes d'évolution du coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$ , des quatre composé tétraonaux  $\text{NaAlX}_2$  en fonction de l'énergie des photons incidents, pour différentes polarisations de la lumière. On constate que les courbes des coefficients d'absorptions pour les deux polarisations  $\vec{E}//[100]$  et  $\vec{E}//[010]$  sont semblables, ce qui montre que les propriétés optiques sont identiques le long des deux axes a et b pour les quatre matériaux étudiés. Pour la polarisation avec  $\vec{E}//[001]$ , on constate que les courbes des coefficients d'absorption sont différents ce qui montre l'existence d'une importante anisotropie optiques dans les composés  $\text{NaAlX}_2$  (X= O, S, Se, Te).

Pour ces quatre composés, l'absorption devient très importante dans le domaine du spectre de l'ultraviolet. En plus de ça, l'absorption de la lumière dans le domaine du visible est presque nulle pour le premier composé  $\text{NaAlO}_2$ , et elle augmente légèrement en allant dans la direction des atomes chalcogénures  $\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$ . L'absorption dans le domaine de l'ultraviolet atteint sa valeur maximale pour  $\alpha^\perp(\omega)$  (la polarisation  $\vec{E}//[001]$ ) et  $\alpha''(\omega)$  (la polarisation  $\vec{E}//[100]$  ou  $\vec{E}//[010]$ ) respectivement à environ 14,4 eV et 16,3 eV de l'énergie des photons incidents, pour le composé  $\text{NaAlO}_2$  (voir **Figure (III.1.31)**). D'autre part, les valeurs maximales de  $\alpha^\perp(\omega)$  et  $\alpha''(\omega)$  pour le composé  $\text{NaAlS}_2$  correspond, respectivement, à une énergie de photons incidents de 8,1 eV et 9,3 eV (**Figure (III.1.32)**). Concernant le composé  $\text{NaAlSe}_2$ , l'absorption est toujours maximale dans le domaine de l'ultraviolet, à environ 7,4 eV et 8,8 eV de l'énergie des photons incidents, respectivement, pour  $\alpha^\perp(\omega)$  et  $\alpha''(\omega)$  (voir **Figure (III.1.33)**). La **Figure (III.1.34)** montre que l'absorption pour le composé  $\text{NaAlTe}_2$  atteint son maximum à une énergie du photon incident égale à 6 eV et 7,1 eV, respectivement, pour  $\alpha^\perp(\omega)$  et  $\alpha''(\omega)$ .

D'après les résultats précédent, on peut constater que le spectre d'absorption des composés étudiés est presque entièrement situé dans une large région du spectre UV, il peut donc être recommandé d'utiliser les cristaux  $\text{NaAlX}_2$  dans des dispositifs de protection contre la lumière UV [39] ou des absorbeurs ou détecteurs ultraviolet.

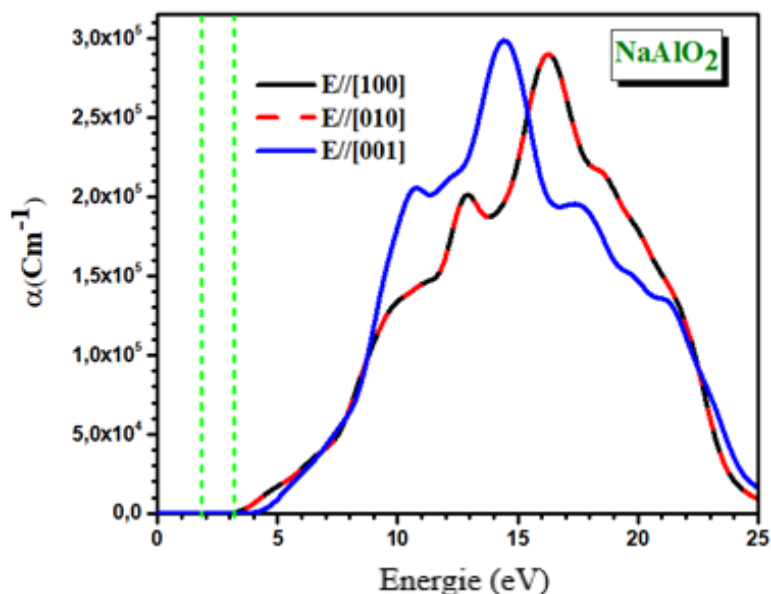


**Figure (III.1.31) :** Evolution de coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  du composé tétragonale  $\text{NaAlO}_2$ , en fonction de l'énergie de photon incident pour différentes polarisations de la lumière. Les lignes pointillées vertes verticales déterminent les frontières du spectre visible.

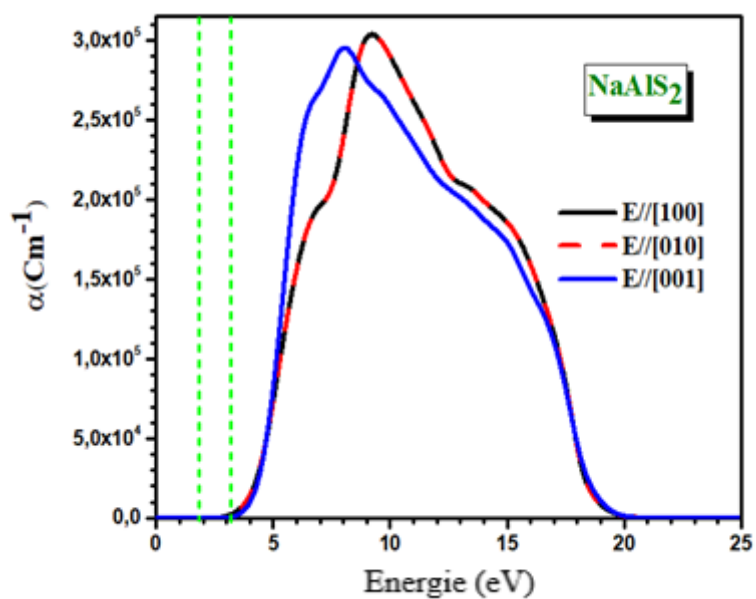


**Figure (III.1.32) :** Evolution de coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  du composé tétragonale  $\text{NaAlS}_2$ , en fonction de l'énergie de photon incident pour différentes polarisations de la lumière. Les lignes pointillées vertes verticales déterminent les frontières du spectre visible.

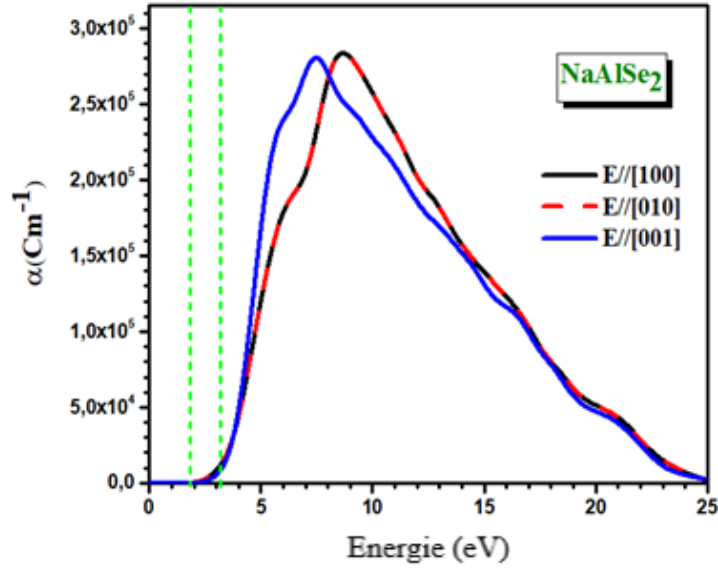


**Figure (III.1.33) :** Evolution de coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  du composé tétragonale  $\text{NaAlSe}_2$ , en fonction de l'énergie de photon incident pour différentes polarisations de la lumière. Les lignes pointillées vertes verticales déterminent les frontières du spectre visible.

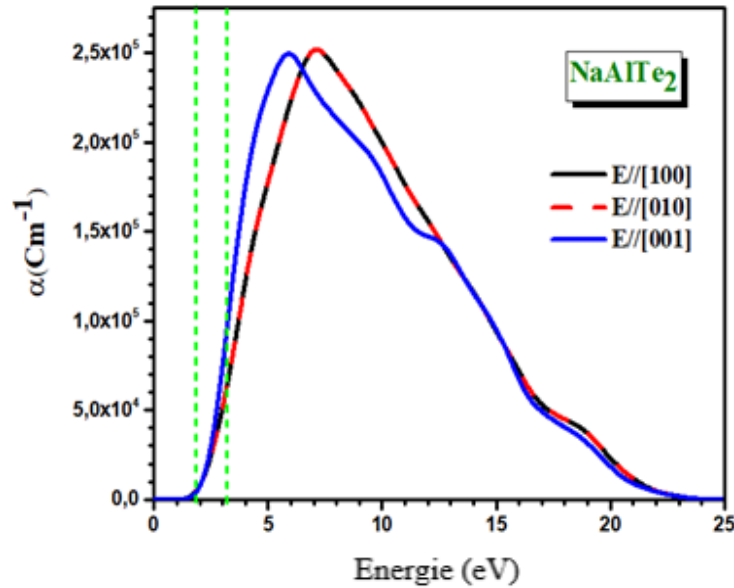


**Figure (III.1.34) :** Evolution de coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  du composé tétragonale  $\text{NaAlTe}_2$ , en fonction de l'énergie de photon incident pour différentes polarisations de la lumière. Les lignes pointillées vertes verticales déterminent les frontières du spectre visible.

### III.1.6.3. L'indice de réfraction

Les **Figures (III.1.35-38)** représentent, respectivement, les courbes de changement de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et le coefficient d'extinction  $k(\omega)$ , pour les composé tétragonaux  $\text{NaAlX}_2$  ( $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) en fonction de l'énergie des photons incidents, pour les différentes polarisations de la lumière incidente  $\vec{E}//[100]$ ,  $\vec{E}//[010]$  et  $\vec{E}//[001]$ .

Les spectres de l'indice de réfraction des quatre composés montrent des valeurs appréciables. D'autre part  $n(\omega)$  montre clairement un comportement d'anisotropie optique. L'anisotropie de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  entre les deux polarisations de la lumière incidente parallèle et perpendiculaire,  $\vec{E} \perp c$  et  $\vec{E} // c$  est déterminée par la biréfringence  $\Delta n(\omega)$  qui est la différence entre l'indice de réfraction extraordinaire et l'indice de réfraction ordinaire, est calculée suivant l'expression :

$$\Delta n(\omega) = n(\omega)^{\perp} - n(\omega)^{\parallel} \quad (\text{III.1.10})$$

$n(\omega)^{\perp}$  est l'indice de réfraction pour la polarisation  $\vec{E} // c$  et  $n(\omega)^{\parallel}$  est l'indice de réfraction pour la polarisation de la lumière avec  $\vec{E} \perp c$  ( $\vec{E} // a$ ). Les spectres de la biréfringence pour les composés NaAlO<sub>2</sub>, NaAlS<sub>2</sub>, NaAlSe<sub>2</sub> et NaAlTe<sub>2</sub>, montrent la présence du comportement anisotropie optique. La valeur de l'indice de réfraction statique est une constante optique très importante pour la conception des dispositifs optoélectroniques.

Les valeurs calculées de l'indice de réfraction réel statiques  $n^{\parallel}(0)$  ( $n^{\perp}(0)$ ) sont de l'ordre de 1,66 (1,69), 2,22 (2,33), 2,4 (2,55) et 2,88 (3,16) pour les composés NaAlO<sub>2</sub>, NaAlS<sub>2</sub>, NaAlSe<sub>2</sub> et NaAlTe<sub>2</sub>, respectivement.

Pour les quatre composés NaAlX<sub>2</sub> (X= O, S, Se, Te), l'indice de réfraction reste presque constant dans la région du spectre visible de l'onde électromagnétique. D'autre part, la valeur de la biréfringence est généralement faible dans cette région. Au-delà de cette région du spectre visible, l'augmentation de l'énergie des photons incidents est accompagnées par une augmentation de l'indice de réfraction pour atteindre un maximum dans la région du spectre UV. Ces maximums correspondent à une énergie des photons égale à 8,76 eV, 5,11eV, 4,3eV et 2,78 eV pour les composés NaAlO<sub>2</sub>, NaAlS<sub>2</sub>, NaAlSe<sub>2</sub> et NaAlTe<sub>2</sub>, respectivement. On note ici, que les maximums de la fonction  $n(\omega)$  est un indicateur de la présence d'une forte dispersion à la lumière dans cette région. Au-delà de cette énergie on observe une diminution remarquable de l'indice de réfraction dans l'ensemble des composés NaAlX<sub>2</sub>.

L'indice de réfraction imaginaire ou le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  des composé NaAlX<sub>2</sub> atteint des valeurs maximales pour  $k^{\perp}(\omega)$  ( $k^{\parallel}(\omega)$ ) situé dans la région du spectre UV de l'onde électromagnétique qui convient à une énergie des photons incidents égales à 14,24 eV (16,14eV), 6,52 eV (8,85 eV), 5,76 eV (8,25 eV) et 4,62 eV (6,2eV), pour les composés NaAlO<sub>2</sub>, NaAlS<sub>2</sub>, NaAlSe<sub>2</sub> et NaAlTe<sub>2</sub>, respectivement.

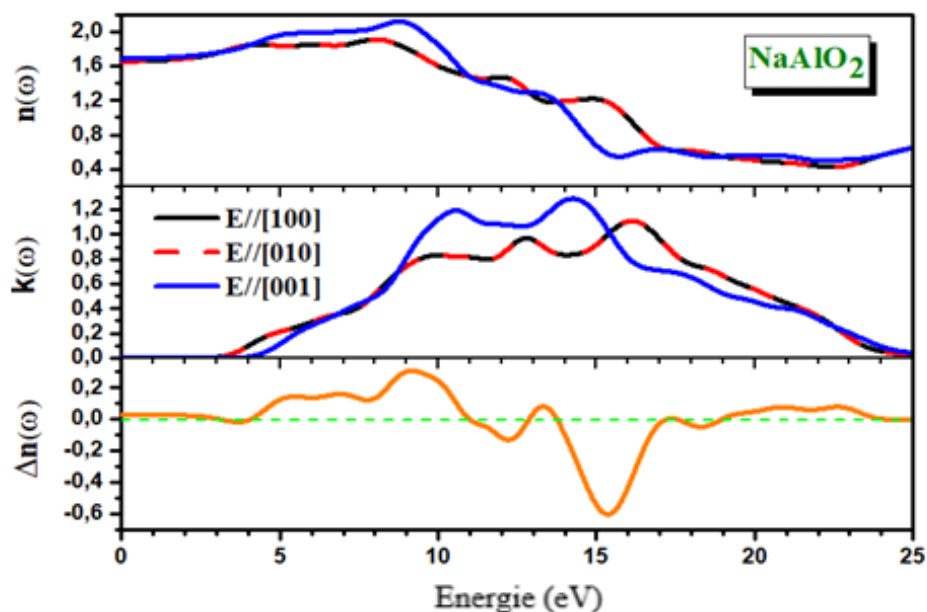


**Figure (III.1.35) :** Evolution de l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , le coefficient d'extinction  $k(\omega)$ , et la biréfringence  $\Delta n(\omega)$  du composé tétragonale  $\text{NaAlO}_2$  en fonction de l'énergie du photon incident, pour différentes polarisations de la lumière.

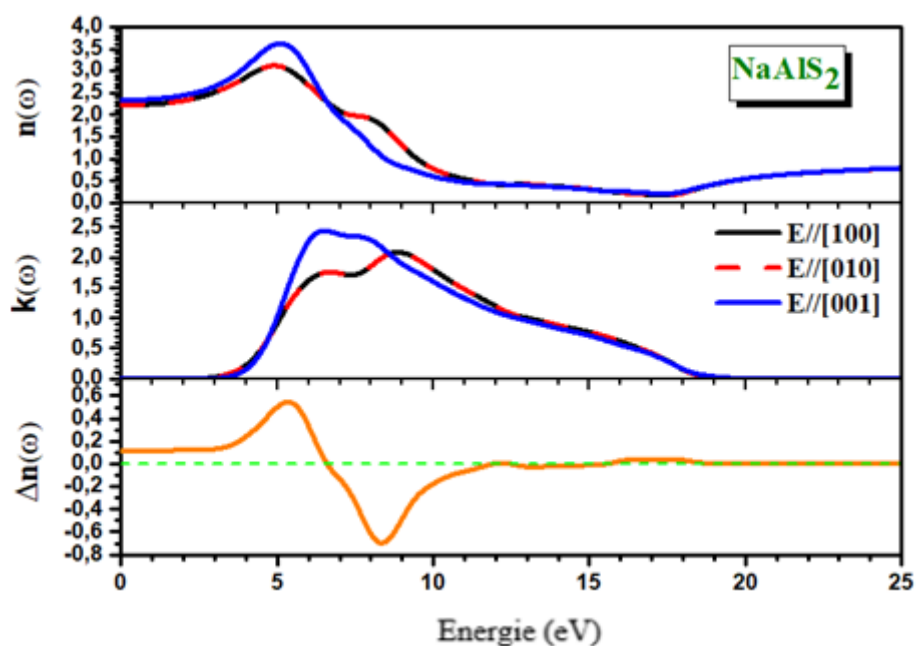


**Figure (III.1.36) :** Evolution de l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , le coefficient d'extinction  $k(\omega)$ , et la biréfringence  $\Delta n(\omega)$  du composé tétragonale  $\text{NaAlS}_2$  en fonction de l'énergie du photon incident, pour différentes polarisations de la lumière.

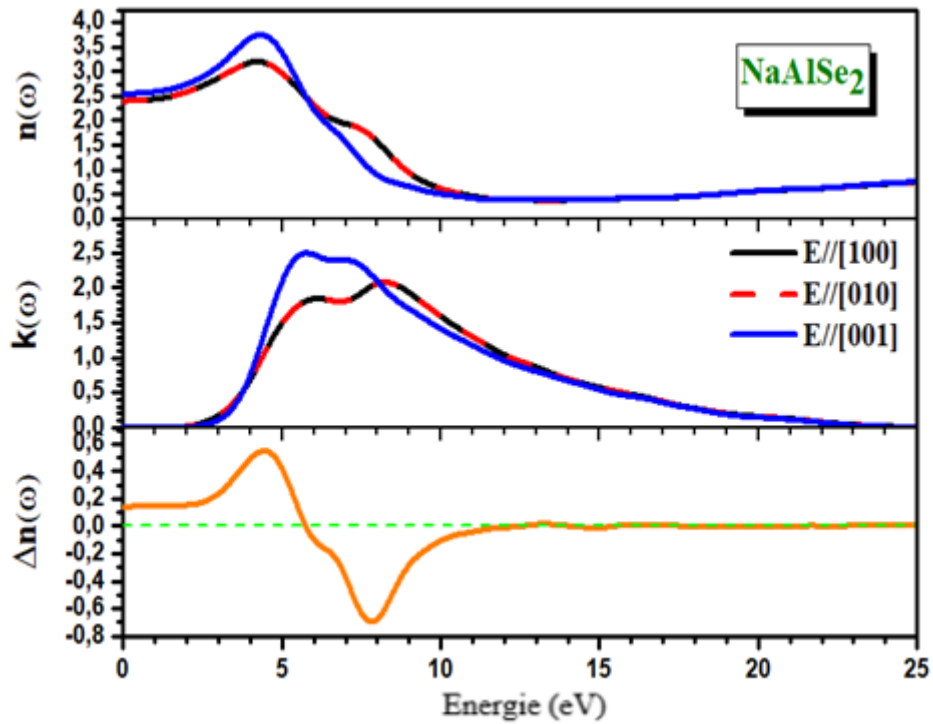


**Figure (III.1.37) :** Evolution de l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , le coefficient d'extinction  $k(\omega)$ , et la biréfringence  $\Delta n(\omega)$  du composé tétragonale  $\text{NaAlSe}_2$  en fonction de l'énergie du photon incident, pour différentes polarisations de la lumière.

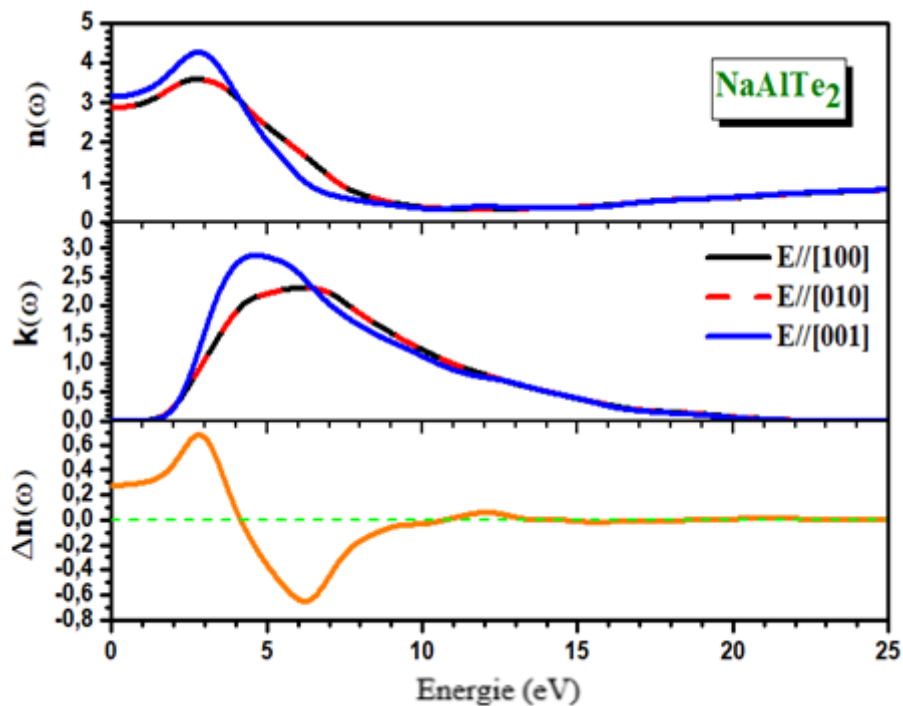


**Figure (III.1.38) :** Evolution de l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , le coefficient d'extinction  $k(\omega)$ , et la biréfringence  $\Delta n(\omega)$  du composé tétragonale  $\text{NaAlTe}_2$  en fonction de l'énergie du photon incident, pour différentes polarisations de la lumière.

Le comportement optique et électronique des semi-conducteurs sont déterminées par deux propriétés fondamentales à savoir le gap électronique ( $E_g$ ) et l'indice de réfraction ( $n$ ). En général, le seuil d'absorption des photons dans le semi-conducteur détermine la largeur de la bande interdite ou le gap, alors que l'indice de réfraction est une mesure de la transparence au photon incident. La corrélation entre ces deux paramètres optoélectroniques des semi-conducteurs est restée un sujet de recherche intensive ces derniers temps en raison de son rôle dans les structures de bandes des semi-conducteurs [40]. Au fil du temps, il y a eu de nombreuses tentatives pour trouver une relation appropriée, à la fois empirique et semi-empirique, entre le gap électronique et l'indice de réfraction des semi-conducteurs.

La corrélation de l'indice de réfraction et le gap énergétique dans les semi-conducteurs a fait l'objet d'intérêt de plusieurs recherches intensives pendant longtemps et a commencé avec la relation semi-empirique de Moss [41] dès 1950. Suite à la relation de Moss, de nombreuses relations similaires ont été proposées pour le calcul de l'indice de réfraction des matériaux. Dans cette section, nous faisons un rappel sur certaines relations bien connues entre le gap énergétique et l'indice de réfraction disponibles dans la littérature. Ces relations sont largement utilisées pour calculer l'indice de réfraction de différents groupes de semi-conducteurs citons :

La relation de Moss [41] :

$$n^4 E_g = 95 \text{ (eV)} \quad (\text{III.1.11})$$

Où  $n$  et  $E_g$  sont respectivement l'indice de réfraction et l'énergie du gap.

Ravindra et ses collaborateurs ont proposé une relation empirique pour l'indice de réfraction des semi-conducteurs qui est linéaire avec le gap.

La relation de Ravindra [42] :

$$n = 4,084 - 0,62 E_g \quad (\text{III.1.12})$$

La relation de Herve-Vandamme [43] :

$$n^2 = 1 + \left( \frac{A}{E_g + B} \right)^2 \quad (\text{III.1.13})$$

A est l'énergie d'ionisation de l'hydrogène égale à 13,6 eV et  $B=3,47$  eV

La relation de Reddy [44,45] :

$$n^4 (E_g - 0,365) = 154 \quad (\text{III.1.14})$$

La relation de Kumar et Singh [46] :

$$n = K E_g^C \quad (\text{III.1.15})$$

Avec  $K=3,3668$  et  $C= -0,32234$ .

La première relation de Tripathy : [40]

$$n = n_0 + n_1 e^{-\frac{E_g}{\mu}} \quad (\text{III.1.16})$$

Avec  $n_0 = 1,65752$ , et  $n_1 = 3,78368$ , et  $\mu = 1,85447$ .

La deuxième relation de Tripathy : [40]

$$n = n_0 [1 + \alpha e^{-\beta E_g}] \quad (\text{III.1.17})$$

Avec  $n_0 = 1,73$ ,  $\alpha = 1,9017$ , et  $\beta = 0,539 \text{ (eV)}^{-1}$

Les valeurs de l'indice de réfraction statique  $n(0)$  calculé à l'aide de ces relations empiriques sont listés dans le **Tableau (III.1.7)**, comparer avec la valeur moyenne arithmétique  $n_m(0)$  qui égale à :

$$n_m(0) = (2n^{[100]}(0) + n^{[001]}(0))/3 \quad (\text{III.1.18})$$

Ces résultats sont tracés dans la **Figure (III.1.39)**, pour mieux faire une comparaison entre eux.

**Tableau (III.1.7) :** Valeurs de l'indice de réfraction statique  $n(0)$  calculées avec la GGA-PBE, et avec les relations empiriques de Moss, Ravindra, Herve-Vandamme, Reddy, Kumar-Singh, Tripathy (1), Tripathy (2) pour les composés  $\text{NaAlX}_2$  ( $X=\text{O, S, Se, Te}$ ).

| Composé           | Indice statique | $E_g$<br>(PBE)<br>(eV) | Moss  | Ravind | Herve<br>et<br>Vand | Reddy | Kumar<br>et<br>Singh | Tripathy<br>(1) | Tripathy<br>(2) |
|-------------------|-----------------|------------------------|-------|--------|---------------------|-------|----------------------|-----------------|-----------------|
| $\text{NaAlO}_2$  | $n^{//}(0)$     | 1,66                   | 3,786 | 2,238  | 1,737               | 2,124 | 2,590                | 2,192           | 2,149           |
|                   | $n^\perp(0)$    | 1,69                   |       |        |                     |       |                      |                 |                 |
|                   | $n_m(0)$        | 1,67                   |       |        |                     |       |                      |                 |                 |
| $\text{NaAlS}_2$  | $n^{//}(0)$     | 2,22                   | 3,141 | 2,345  | 2,136               | 2,287 | 2,729                | 2,328           | 2,353           |
|                   | $n^\perp(0)$    | 2,33                   |       |        |                     |       |                      |                 |                 |
|                   | $n_m(0)$        | 2,26                   |       |        |                     |       |                      |                 |                 |
| $\text{NaAlSe}_2$ | $n^{//}(0)$     | 2,4                    | 2,313 | 2,531  | 2,650               | 2,555 | 2,982                | 2,569           | 2,744           |
|                   | $n^\perp(0)$    | 2,55                   |       |        |                     |       |                      |                 |                 |
|                   | $n_m(0)$        | 2,45                   |       |        |                     |       |                      |                 |                 |
| $\text{NaAlTe}_2$ | $n^{//}(0)$     | 2,88                   | 1,233 | 2,963  | 3,319               | 3,059 | 3,649                | 3,147           | 3,603           |
|                   | $n^\perp(0)$    | 3,16                   |       |        |                     |       |                      |                 |                 |
|                   | $n_m(0)$        | 2,97                   |       |        |                     |       |                      |                 |                 |

A partir de la **Figure (III.1.39)** on constate que pour les deux premiers composés tétraonaux prédictibles  $\text{NaAlO}_2$  et  $\text{NaAlS}_2$ , les résultats calculés avec la relation empirique de Ravindra, sont les plus proches à nos résultats de calcul de l'indice de réfraction statique  $n(0)$ , à l'aide de la DFT, et en utilisant les valeurs des gaps calculés à l'aide de l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE. Par contre pour les deux derniers composés tétraonaux synthétisés

$\text{NaAlSe}_2$  et  $\text{NaAlTe}_2$ , les résultats calculés avec la relation empirique de Moss, sont les plus proches.

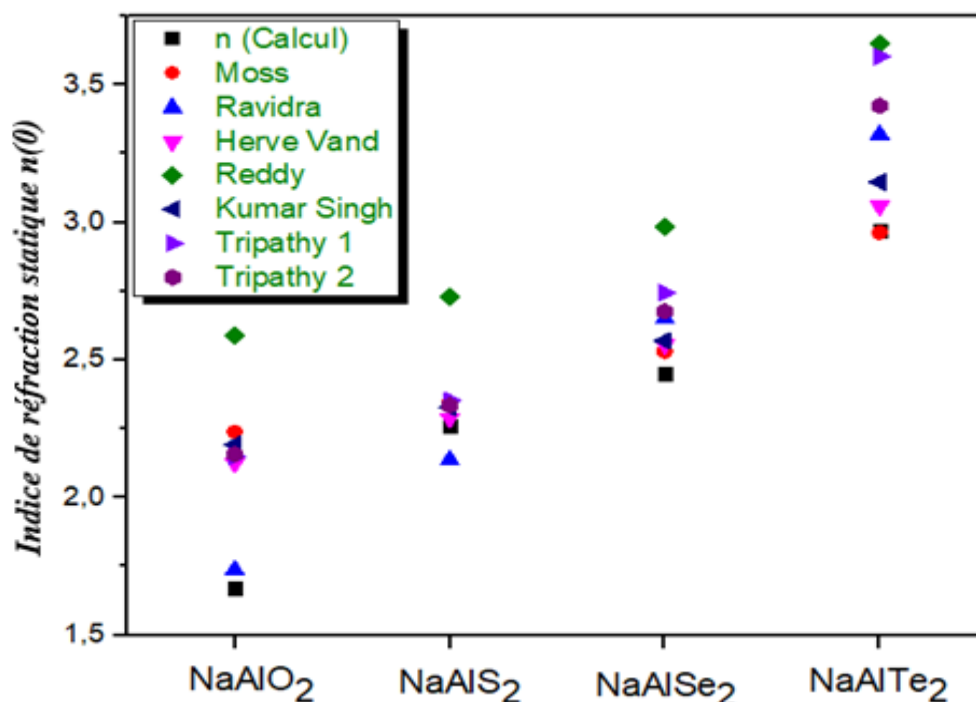


**Figure (III.1.39) :** Evolution des valeurs de l'indice de réfraction statique  $n(0)$  calculées avec la GGA-PBE, et avec les relations empiriques de Moss, Ravindra, Herve-Vandamme, Reddy, Kumar-Singh, Tripathy (1), Tripathy (2) pour les composés  $\text{NaAlX}_2$  ( $X=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ).

#### III.1.6.4. La réflectivité et la fonction de perte de l'énergie des électrons ELF

L'évolution des courbes de la réflectivité  $R(\omega)$ , et de la fonction de perte de l'énergie des électrons  $L(\omega)$ , avec l'augmentation de l'énergie des photons des ondes lumineuses incidentes suivant l'axe  $c$  ( $\vec{E} // [001]$ ) et suivant l'axe  $a$  et l'axe  $b$  ( $\vec{E} // [100]$  et  $\vec{E} // [010]$ ) pour les quatre composés tétraonaux  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{NaAlS}_2$ ,  $\text{NaAlSe}_2$  et  $\text{NaAlTe}_2$ , sont schématisées sur les **Figures (III.1.40-43)**. Le comportement d'anisotropie optique est évident, dans les courbes de la réflectivité, pour les quatre composés. La différence entre les courbes de la réflectivité pour les rayonnements incidents polarisés le long de l'axe- $c$  et celle polarisée le long de l'axe- $a$  est claire.

La **Figure (III.1.40)** ou le spectre de réflectivité du premier composé tétraonale  $\text{NaAlO}_2$ , montre que la valeur initiale de la réflectivité est faible égale 0,06 et 0,065, respectivement, pour les ondes lumineuses incidentes suivant l'axe- $a$  (l'axe- $b$ ) et l'axe- $c$ . Elle augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons incidents pour atteindre une valeur maximale pour  $R^\perp(\omega)$  et  $R^\parallel(\omega)$  respectivement à environ 15,17 eV et 16,84 eV dans le composé  $\text{NaAlO}_2$ , puis elle diminue à des basses valeurs à environ une énergie du photon incident de 25 eV. Dans la

**Figure (III.1.41)** qui représente la réflectivité dans le composé tétragonale  $\text{NaAlS}_2$ , pour laquelle on a une valeur initiale peu faible de 0,143 et 0,16 respectivement pour les ondes lumineuses incidentes parallèle suivant l'axe-a (l'axe-b) et perpendiculaire selon l'axe-c. Cette réflectivité atteint sa valeur maximale de  $R^{\perp}(\omega)$  et  $R^{\parallel}(\omega)$  respectivement à environ 10,08 eV et 17,02 eV de l'énergie des photons incidents, puis elle prend des valeurs faibles à environ 22 eV. La réflectivité du troisième composé  $\text{NaAlSe}_2$ , représentée sur la **Figure (III.1.42)**, commence par une valeur initiale peu faible égale à 0,17 et 0,19 respectivement pour les deux polarisations parallèle et perpendiculaire de l'onde lumineuse incidente. A environ 8,06 eV et 10,05 eV de l'énergie des photons incidents, la réflectivité du composé  $\text{NaAlSe}_2$ , aboutie sa valeur maximale respectivement pour  $R^{\perp}(\omega)$  et  $R^{\parallel}(\omega)$ , puis on constate qu'il y'a une diminution continue de la réflectivité, pour atteindre des valeurs faibles à des énergies élevées supérieur à 21 eV. La **Figure (III.1.43)**, qui représente l'évolution de la réflectivité dans le quatrième composé  $\text{NaAlTe}_2$ , débute par les valeurs initiales peu importantes de 0,235 et 0,269, respectivement, pour les ondes lumineuses incidentes suivant les deux polarisations parallèle et perpendiculaire. Une valeur maximale de la réflectivité du composé  $\text{NaAlTe}_2$ , correspond à une énergie des photons incidents égale à 6,58 eV et 9,16 eV, respectivement pour les ondes lumineuses incidentes, perpendiculaire (suivant l'axe-c) et parallèle (suivant l'axe-a ou l'axe-b), après ça il y'a une diminution de la réflectivité, pour atteindre des valeurs faibles à des énergies des photons incidents supérieur à environ 20 eV.

La fonction de perte d'énergie des électrons  $L(\omega)$ , représente une grandeur très importante, qui décrit la perte d'énergie des électrons lors de leurs déplacements rapides dans un matériau (les électron transfère d'une énergie  $\hbar\omega$  au milieu) [47]. Les pics prédominants des spectres de la fonction  $L(\omega)$  représentent la caractéristique la plus importante associée à la résonance du plasma (oscillation ou excitation collective des électrons, qui transfèrent leurs énergies au milieu) et la fréquence correspondante est appelée fréquence de plasma  $\omega_p$  est donnée par :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\varepsilon_0}} \quad (\text{III.1.19})$$

Avec  $n$  est la concentration des électrons de conduction,  $e$  est la charge élémentaire de l'électron,  $m$  est la masse de l'électron et  $\varepsilon_0$  est la constante diélectrique. L'énergie associée est appelée énergie du plasmon  $E_p$  est donnée par l'expression :

$$E_p = \hbar\omega_p = \hbar \sqrt{\frac{ne^2}{m\varepsilon_0}} \quad (\text{III.1.20})$$

La fonction de perte d'énergie des électrons ELF est exprimée en fonction des deux parties réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  et imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique selon l'expression [48] :

$$L(\omega) = \text{Im} \left[ \frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right] = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (\text{III.1.21})$$

La première remarque qu'on peut noter à partir des quatre spectres de la fonction de perte d'énergie pour les composés  $\text{NaAlX}_2$  est l'absence des pertes d'énergie pour des photons avec une énergie inférieure à la bande interdite du matériau [49]. La perte d'énergie augmente progressivement jusqu'au maximum et un pic important dans les spectres ELF est observé.

La fréquence de plasma coïncide avec les pics principaux de la fonction ELF. A partir des Figures (III.1.40-43), on constate qu'il y'a un pic principal des composantes  $L^\perp(\omega)$  ( $L''(\omega)$ ) de la fonction ELF qui correspond à 22,17 eV (22,5 eV) 17,88 eV (17,92 eV), 17,27 eV (17,34 eV) et 15,73 eV (15,69 eV) pour les composés  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{NaAlS}_2$ ,  $\text{NaAlSe}_2$  et  $\text{NaAlTe}_2$ , respectivement. De façon générale, Les pics de résonance dans les spectres ELF correspondent également à une réduction brutale des spectres de réflectivité [49].

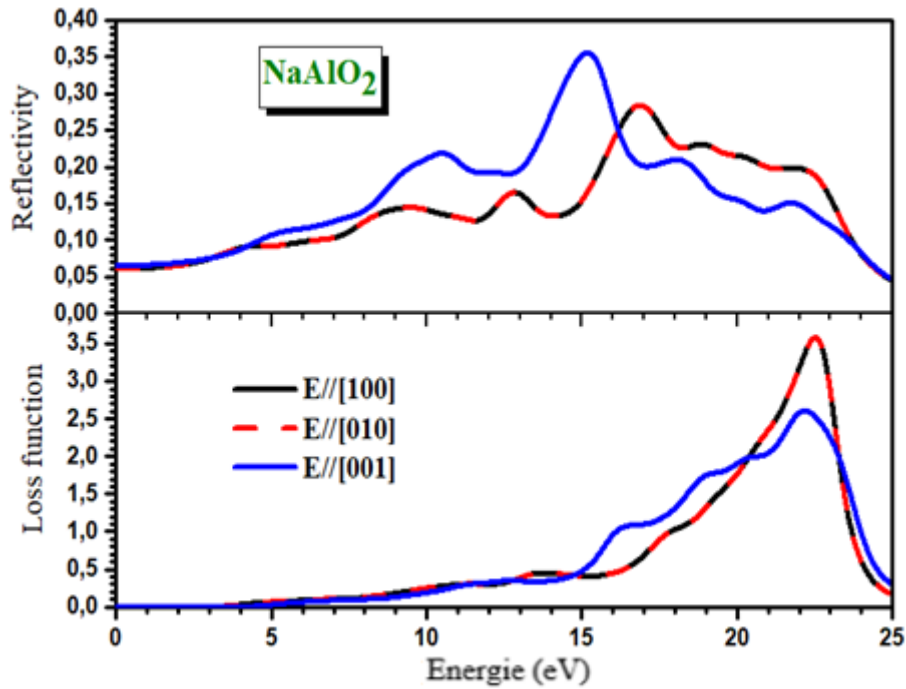


**Figure (III.1.40) :** Variation de la réflectivité  $R(\omega)$ , la fonction de perte d'énergie de l'électron  $L(\omega)$  pour le composé tétragonale  $\text{NaAlO}_2$  en fonction de l'énergie du photon incident, pour différentes polarisations de la lumière.

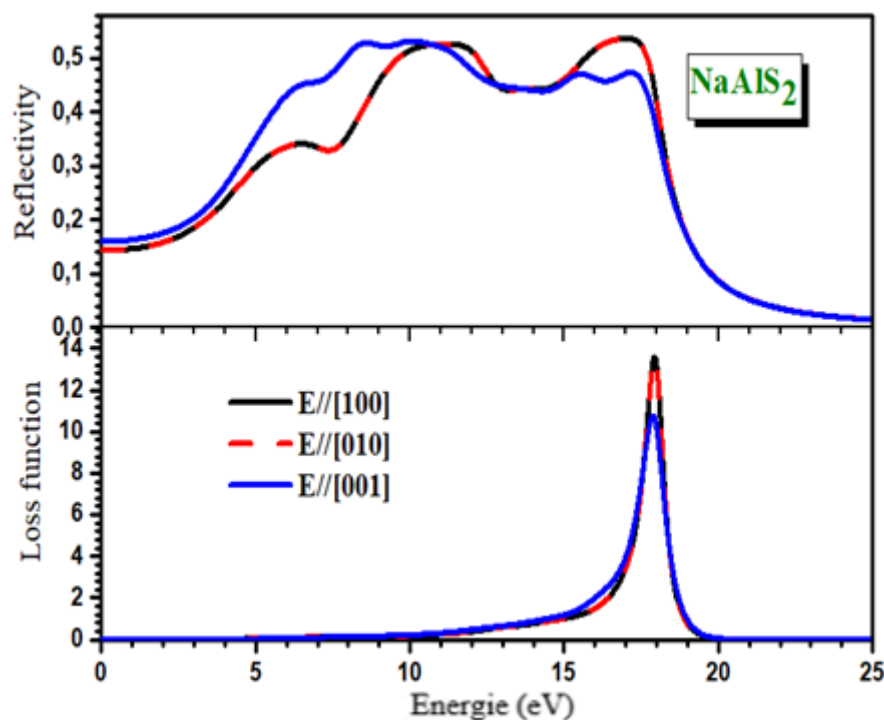


**Figure (III.1.41) :** Variation de la réflectivité  $R(\omega)$ , la fonction de perte d'énergie de l'électron  $L(\omega)$  pour le composé tétragonale  $\text{NaAlS}_2$  en fonction de l'énergie du photon incident, pour différentes polarisations de la lumière.

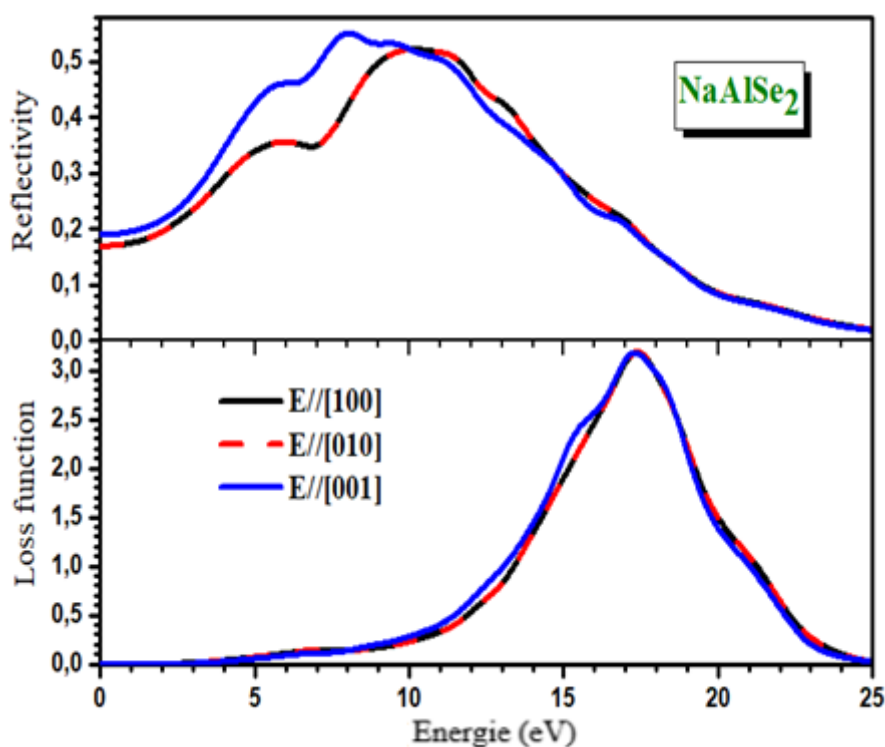


**Figure (III.1.42) :** Variation de la réflectivité  $R(\omega)$ , la fonction de perte d'énergie de l'électron  $L(\omega)$  pour le composé tétragonale  $\text{NaAlSe}_2$  en fonction de l'énergie du photon incident, pour différentes polarisations de la lumière.

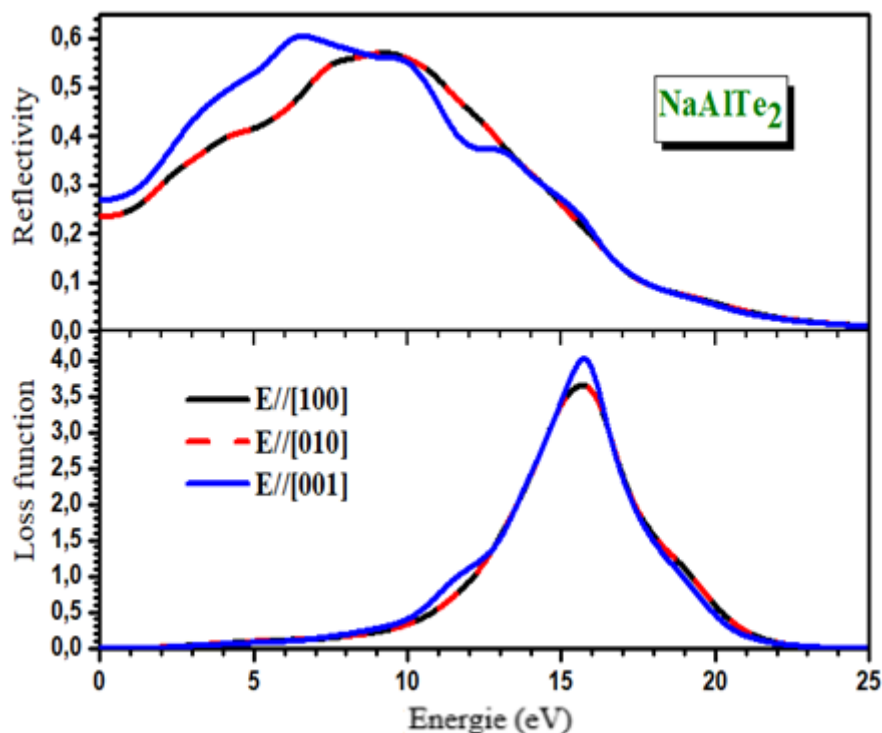


**Figure (III.1.43) :** Variation de la réflectivité  $R(\omega)$  et la fonction de perte d'énergie de l'électron  $L(\omega)$  pour le composé tétragonale  $\text{NaAlTe}_2$  en fonction de l'énergie du photon incident, pour différentes polarisations de la lumière.

### III.1.7. Conclusion

Nous avons effectué une étude ab-initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques, et optiques des quatre composés ternaires tétragonaux  $\text{NaAlX}_2$  ( $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) à l'aide du code CASTEP. Ce travail est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, combinée avec la méthode des pseudopotentiels ultrasoft, ainsi l'énergie d'échange et de corrélation est calculée par l'approximation du gradient généralisée GGA-PBE, les résultats de ce travail peuvent être résumés dans les points suivants :

- Les paramètres structuraux  $a$  et  $c$  de la maille conventionnelle des structures tétragonales des deux composés synthétisés  $\text{NaAlSe}_2$  et  $\text{NaAlTe}_2$ , ainsi que les positions atomiques calculées sont en bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature.
- Le calcul de l'énergie de cohésion pour les deux composés prédictibles  $\text{NaAlO}_2$  et  $\text{NaAlS}_2$ , montre la stabilité chimique de ces deux composés, qui peut être synthétisés en laboratoire.
- Les structures des bandes d'énergies des quatre composés étudiés calculées à l'aide de l'approximation GGA-PBE, et la fonctionnelle hybride HSE06, montrent la nature semi-conductrice de ces composés, où les trois premiers composés  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{NaAlS}_2$ , et  $\text{NaAlSe}_2$

ont des gaps indirects de type Z-  $\Gamma$ , par contre le dernier composé NaAlTe<sub>2</sub> possède un gap direct de type Z-Z.

- Les gaps électroniques calculés diminuent en allant de O  $\longrightarrow$  S  $\longrightarrow$  Se  $\longrightarrow$  Te.
- Les six constants élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ) et les modules de rigidité (module de compression  $B$ , module de cisaillement  $G$ , module de Young  $E$ , rapport de poisson  $\nu$ ) des quatre composés NaAlX<sub>2</sub> sont calculés pour la première fois.
- Le calcul du facteur d'anisotropie universel  $A^U$  montre la présence d'une anisotropie élastique dans les quatre composés ternaires chalcogénures, diminue en allant de l'atome O  $\longrightarrow$  S  $\longrightarrow$  Se  $\longrightarrow$  Te.
- L'application des critères de stabilité mécaniques de la structure tétragonale à pression nulle, montre que les quatre composés NaAlX<sub>2</sub> sont mécaniquement stable dans la phase tétragonale.
- Les courbes tracées des propriétés optiques (fonction diélectrique, coefficient d'absorption, indice de réfraction, la fonction de perte d'énergie des électrons ELF) montrent clairement la présence d'une anisotropie optique dans les matériaux NaAlX<sub>2</sub>.
- Les courbes de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  et des coefficients d'absorption  $\alpha(\omega)$ , exposent une grande absorption de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet, pour les quatre composés étudiés, accompagnée d'une faible absorption dans le domaine du spectre visible de l'onde électromagnétique.
- Les courbes tracées de la biréfringence  $\Delta n(\omega)$  révèlent la présence d'une large anisotropie optique dans les quatre composés.
- A partir des courbes de la fonction de perte d'énergie des électrons ELF, nous avons calculé les énergies du plasmon (ainsi que les fréquences de plasma) correspondantes à la résonance de plasma dans les quatre composés.
- A cause de la haute absorption de la lumière dans le domaine du spectre de l'ultraviolet, on pense que les quatre composés tétragonaux NaAlX<sub>2</sub> (X= O, S, Se, Te) sont des bons candidats pour les utilisés comme des détecteurs de rayonnement ultraviolet, des absorbeurs de l'ultraviolet comme ils peuvent être utilisés dans les dispositifs de protection contre la lumière UV.

**Bibliographie :**

- [1] S.J. Clark, et al., *First principles methods using CASTEP*, Zeitschrift für Kristallographie Crystalline Materials, 2005. 220(5-6): p. 567-570.
- [2] D. Vanderbilt, *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*, Physical review B, 1990. 41(11): p. 7892.
- [3] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*, Physical review letters, 1996. 77(18): p. 3865.
- [4] J.D. Pack, and H.J. Monkhorst, *Special points for Brillouin-zone integrations"—a reply*, Physical Review B, 1977. 16(4): p. 1748.
- [5] T.H. Fischer, and J. Almlof, *General methods for geometry and wave function optimization*, The Journal of Physical Chemistry, 1992. 96(24): p. 9768-9774.
- [6] R. Hill, *The elastic behaviour of a crystalline aggregate*, Proceedings of the Physical Society. Section A, 1952. 65(5): p. 349.
- [7] J. Weis, H. Schäfer, and G. Schön, *Neue ternäre Telluride und Selenide der Alkalimetalle mit Elementen der 3. Hauptgruppe.: New Ternary Element (I)/Element (III)-Tellurides and Selenides*, Zeitschrift für Naturforschung B, 1976. 31(10): p. 1336-1340.
- [8] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, *Hybrid Functionals based on a screened Coulomb potential*, J. Chem. Phys. 118 (18) (2003) 8207-8215.
- [9] M. Bouchenafa, et al., *Theoretical investigation of the structural, elastic, electronic and optical properties of the ternary indium sulfide layered structures AInS<sub>2</sub> (A= K, Rb and Cs)*, Solid State Sciences, 2018. 76: p. 74-84.
- [10] A. Benmakhlouf, et al., *Structural, elastic, electronic and optical properties of KAlQ<sub>2</sub> (Q= Se, Te): A DFT study*, Solid State Sciences, 2015. 48: p. 72-81.
- [11] M. Bouchenafa, et al., *Theoretical investigation of the structural, elastic, electronic, and optical properties of the ternary tetragonal tellurides KBTe<sub>2</sub> (B= Al, In)*, Materials Science in Semiconductor Processing, 2020. 114: p. 105085.
- [12] A.M. Augustine, et al. *A first principle study on iron substituted LiNi (BO<sub>3</sub>) to use as cathode material for Li-ion batteries*, in AIP Conference Proceedings. 2018. AIP Publishing LLC.
- [13] M. Ghoohestani, et al., *Ab-initio investigation of Rb substitution in KTP single crystal*, Journal of Applied Physics, 2018. 123(1): p. 015702.
- [14] O.Y. Khyzhun, et al., *Electronic structure of KTiOAsO<sub>4</sub>: A comparative study by the full potential linearized augmented plane wave method, X-ray emission spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy*, Journal of alloys and compounds, 2009. 477(1-2): p. 768-775.
- [15] R.S. Mulliken, *Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions*, The Journal of Chemical Physics, 1955. 23(10): p. 1833-1840.
- [16] M. Segall, et al., *Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials*, Physical Review B, 1996. 54(23): p. 16317.
- [17] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Vol. 260. 1960: Cornell university press Ithaca, NY.

- [18] N. Ashcroft, and N.D. Mermin, *Solid State Physics* (Holt Saunders, Philadelphia), International edn, 1976.
- [19] U. Ozyar, E. Deligoz, and K. Colakoglu, *Systematic study on the anisotropic elastic properties of tetragonal  $XY\text{Sb}$  ( $X = \text{Ti, Zr, Hf}$ ;  $Y = \text{Si, Ge}$ ) compounds*, *Solid State Sciences*, 2015. 40: p. 92-100.
- [20] V. Milman, and M. Warren, *Elastic properties of  $\text{TiB}_2$  and  $\text{MgB}_2$* . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2001. 13(24): p. 5585.
- [21] B. Winkler, et al., *Calculation of the elastic constants of the  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  polymorphs andalusite, sillimanite and kyanite*. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 2001. 216(2): p. 67-70.
- [22] Z. Lü, et al., *First-principles study of bonding, elasticity-relevant and acoustic properties of  $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$* , *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2012. 73(1): p. 109-114.
- [23] M. Born, and K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices*, 1954: Clarendon press.
- [24] D.C. Wallace, and H. Callen, *Thermodynamics of Crystals*, *AmJPh*, 1972. 40(11): p. 1718-1719.
- [25] A. Benmakhlouf, et al., *Structural, elastic, electronic and optical properties of  $\text{KAlQ}_2$  ( $Q = \text{Se, Te}$ ): A DFT study*, *Solid State Sciences*, 2015. 48: p. 72-81.
- [26] J. Nye, *Physical Properties of Crystals* (Oxford Univ. Press (clarendon) London, 1957.
- [27] M. Bouchenafa, et al., *Theoretical investigation of the structural, elastic, electronic, and optical properties of the ternary tetragonal tellurides  $\text{KBTe}_2$  ( $B = \text{Al, In}$ )*, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2020. 114: p. 105085.
- [28] S. Pugh, XCII. *Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals*, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1954. 45(367): p. 823-843.
- [29] C. Zhang, et al., *Mechanical properties of siderite and hematite from DFT calculation*. *Minerals Engineering*, 2020. 146: p. 106107.
- [30] S.I. Ranganathan, and M. Ostoja-Starzewski, *Universal elastic anisotropy index*, *Physical Review Letters*, 2008. 101(5): p. 055504.
- [31] J. Haines, J. Leger, and G. Bocquillon, *Synthesis and design of superhard materials*, *Annual Review of Materials Research*, 2001. 31(1): p. 1-23.
- [32] Y. Tian, B. Xu, and Z. Zhao, *Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals*. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012. 33: p. 93-106.
- [33] X.-Q. Chen, et al., *Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses*. *Intermetallics*, 2011. 19(9): p. 1275-1281.
- [34] A. Šimůnek, and J. Vackář, *Hardness of covalent and ionic crystals: first-principle calculations*. *Physical Review Letters*, 2006. 96(8): p. 085501.
- [35] A. Bouhemadou, R. Khenata, and S. Binomran, *Structural parameters, electronic structures, elastic stiffness and thermal properties of  $\text{M}_2\text{PC}$  ( $M = \text{V, Nb, Ta}$ )*. *Physica B: Condensed Matter*, 2011. 406(14): p. 2851-2857.

- [36] O.L. Anderson, *A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1963. 24(7): p. 909-917.
- [37] C. Kittel, *Introduction to solid state physics, eight editions, library of congress cataloging*. 2005, USA.
- [38] J.F. Nye, *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*. 1985: Oxford university press.
- [39] S.X. Tao, AMMG Theulings, V Prodanović, J Smedley, H. Graaf, *Optical properties of silicon-Rich Silicon Nitride (SiXNYHZ) from first principles*, Computation 2015, 3, 657-669.
- [40] S.K. Tripathy, *Refractive indices of semiconductors from energy gaps*, Optical Materials 46 (2015) 240-246.
- [41] T. Moss, *A relationship between the refractive index and the infra-red threshold of sensitivity for photoconductors*, Proc. Phys. Soc. London Sect. B63 (1950), pp. 167.
- [42] V.P. Gupta, and N. Ravindra, *Comments on the Moss formula*, Phys. Status Solidi B 100 (1980), pp. 715-719.
- [43] P.J.L. Herve, L.K.J. Vandamme, *General relation between refractive index and energy gap in semiconductors*, Infrared Phys. 35 (1994) 609.
- [44] R.R. Reddy, S. Anjaneyulu, *Analysis of the Moss and Ravindra relations*, Phys. Stat. Sol. (B) (1992) 174. K91.
- [45] R.R. Reddy, Y.N. Ahammed, *A study on the Moss relation*, Infrared Phys. Technol. 36 (1995) 825.
- [46] V. Kumar, J.K. Singh, *Model for calculating the refractive index of different materials*, Ind. J. Pure Appl. Phys. 48 (2010) 571.
- [47] A. Bouhemadou, O. Boudrifa, N. Guechi, R. Khenata, Y. Al-Douri, S. Uğur, B. Ghebouli, and S. Bin-Omran, *Structural, elastic, electronic, chemical bonding and optical properties of Cu-based oxides ACuO (A= Li, Na, K, and Rb): an ab initio study*, Computational Materials Science, vol. 81, pp. 561-574, 2014.
- [48] J.D. Bourke and C.T. Chantler, *Electron energy loss spectra and overestimation of inelastic mean free paths in many-pole models*, J. Phys. Chem. A 116 (2012), pp. 3202-3205
- [49] K. Seema, *An ab-initio study of optical properties of Co<sub>2</sub>VSi and Co<sub>2</sub>VGe alloys*, AIP Conference Proceedings 1832, 130049 (2017).

## III.2. Etude de l'effet de pression sur les propriétés physiques des composés $\text{NaAlX}_2$ dans la phase tétragonale

### III.2.1. Introduction

Dans cette partie, on va essayer de mettre en évidence l'effet de pression hydrostatique sur les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des quatre composés ternaires tétragonaux  $\text{NaAlX}_2$  ( $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ). La pression appliquée appartient à un intervalle allant de 0 GPa à 16 GPa pour les composés  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{NaAlSe}_2$  et  $\text{NaAlTe}_2$ . Pour le composé  $\text{NaAlS}_2$  cet intervalle s'étale à une pression égale à 50 GPa. Les intervalles de pression hydrostatique appliquée sont choisis en se basant sur les critères de stabilité mécanique des structures étudiées dans la phase tétragonale.

### III.2.2. Effet de la pression sur les propriétés structurales des composés $\text{NaAlX}_2$

Les fonctions donnant la variation des paramètres de maille des composés tétragonaux  $\text{NaAlX}_2$  en fonction de la pression hydrostatique sont illustrées dans les [Figures \(III.2.1-4\)](#) pour une pression externe comprise entre 0 GPa et 16 GPa, avec un pas de 4 GPa, pour les trois composés  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{NaAlSe}_2$  et  $\text{NaAlTe}_2$ . Pour le composé  $\text{NaAlS}_2$  cet intervalle aller à une pression égale à 50 GPa. Pour donner une description quantitative de la variation des paramètres  $a$ ,  $c$ , le rapport  $(c/a)$  et le volume  $V$  de la maille conventionnelle des structures étudiées nous avons tracé la fonction donnant le fit quadratique de ces paramètres selon l'équation suivante :

$$A(p) = A_0 + A_1 p + A_2 p^2$$

Les fonctions des fit quadratiques  $A(p)$  sont représentées avec une ligne rouge continue dans les [Figure \(III.2.1-4\)](#). Pour les quatre structures, on remarque qu'il y'a une faible augmentation du rapport  $(c/a)$  et une diminution des paramètres de maille  $a$ ,  $c$  et le volume  $V$  lorsque la pression hydrostatique augmente. Les coefficients du fit quadratique  $A_0, A_1$  et  $A_2$  pour les paramètres de maille  $a$ ,  $c$ , le rapport  $(c/a)$  et le volume  $V$  de la maille conventionnelle des composés tétragonaux  $\text{NaAlX}_2$  sont donnés dans le [Tableau \(III.2.1\)](#).

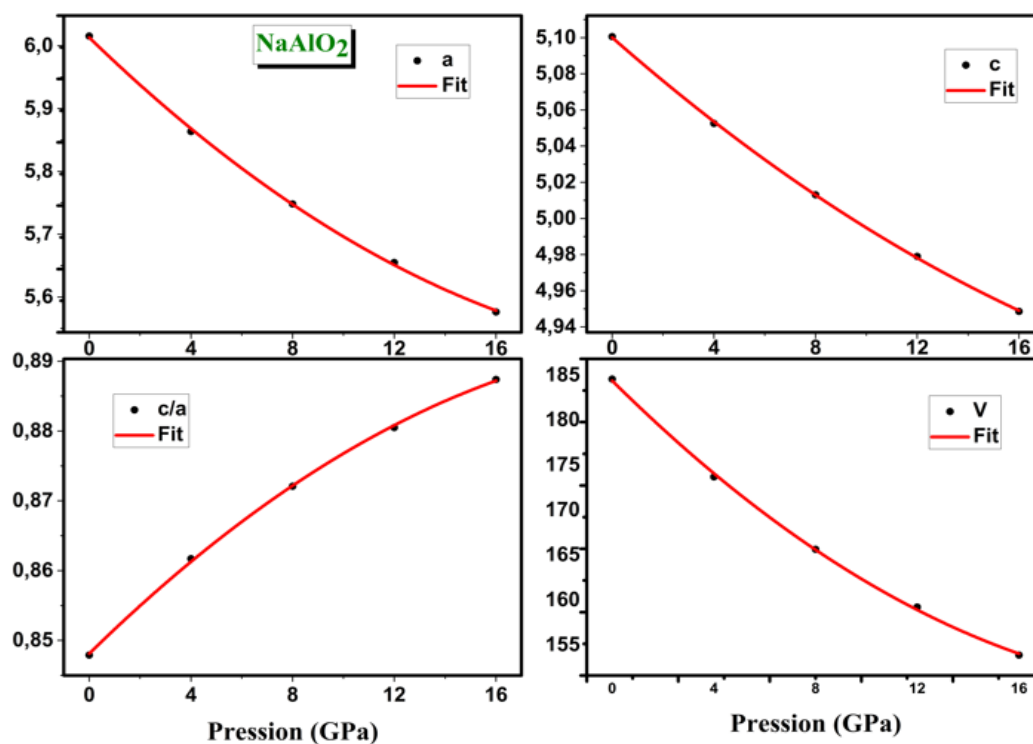


**Figure (III.2.1) :** Variation des paramètres de maille  $a$  et  $c$ , le rapport  $(c/a)$  et le volume de la maille conventionnelle  $V$ , en fonction de la pression pour le composé  $\text{NaAlO}_2$ .

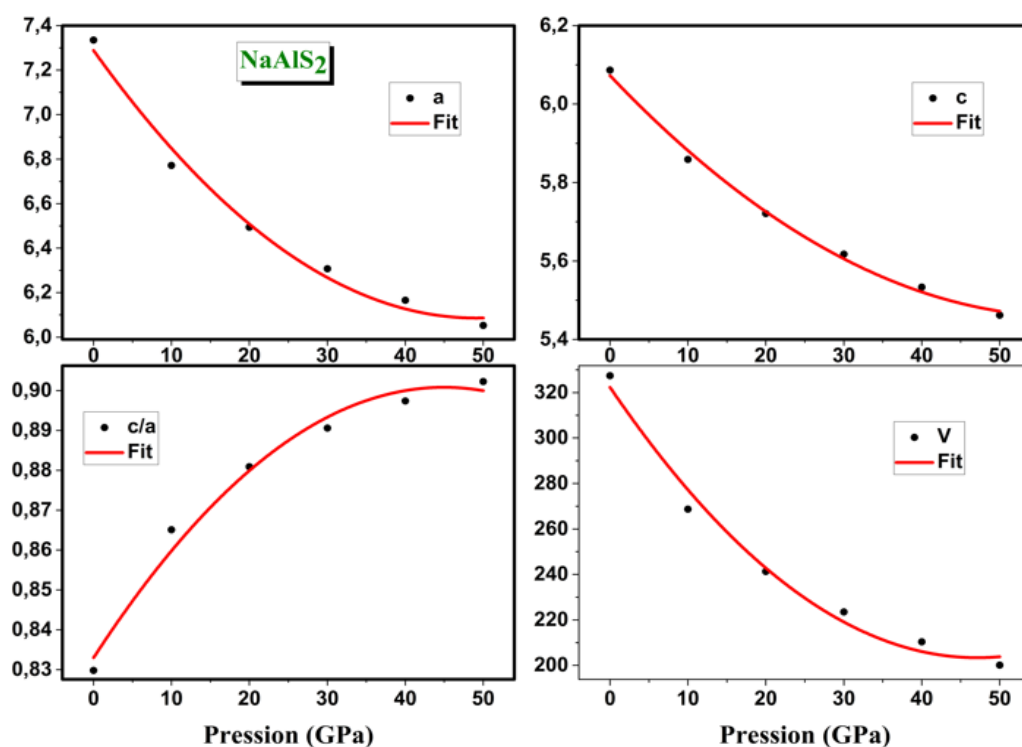


**Figure (III.2.2) :** Variation des paramètres de maille  $a$  et  $c$ , le rapport  $(c/a)$  et le volume de la maille conventionnelle  $V$ , en fonction de la pression hydrostatique pour le composé  $\text{NaAlS}_2$ .

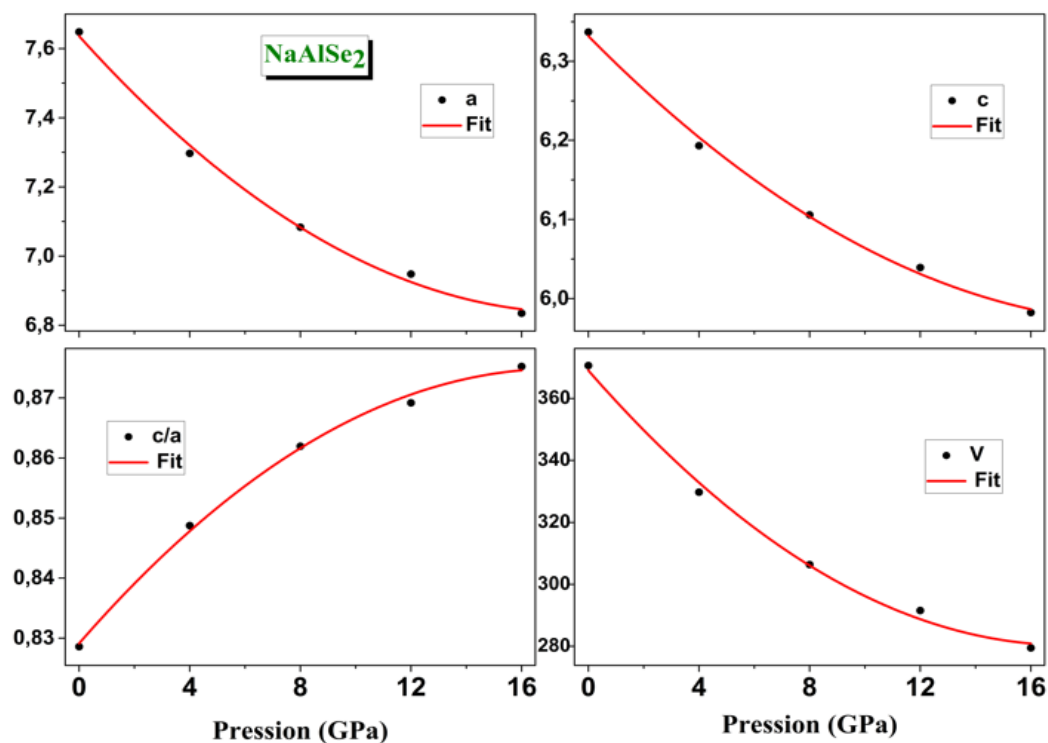


**Figure (III.2.3) :** Variation des paramètres de maille  $a$  et  $c$ , le rapport  $(c/a)$  et le volume de la maille conventionnelle  $V$ , en fonction de la pression hydrostatique pour le composé  $\text{NaAlSe}_2$ .

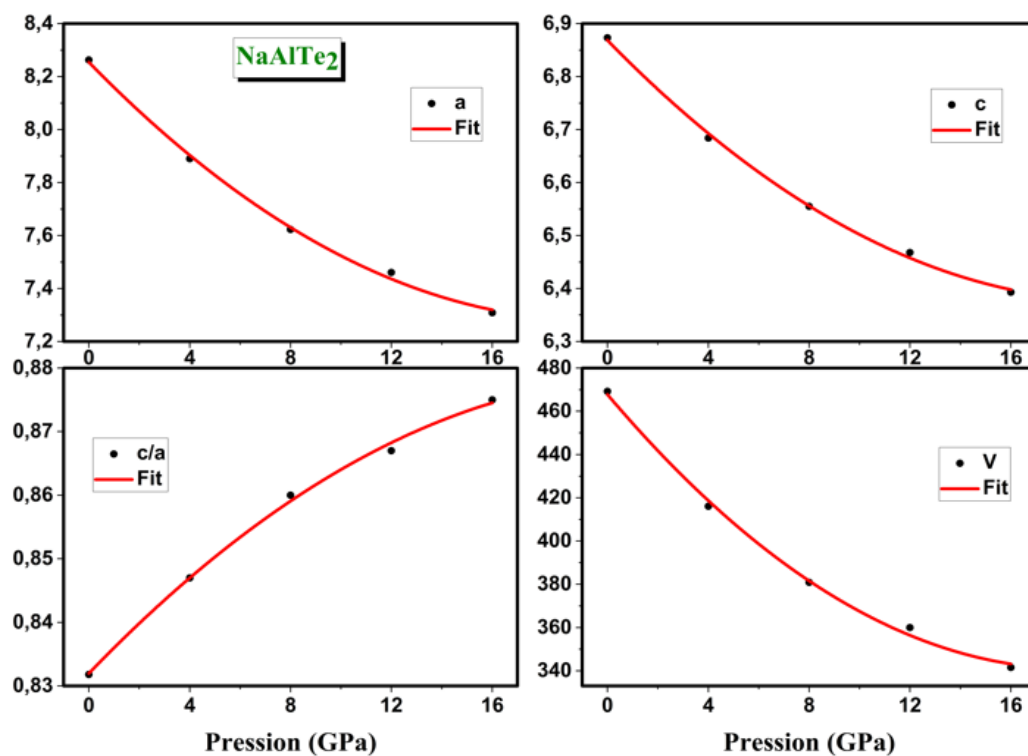


**Figure (III.2.4) :** Variation des paramètres de maille  $a$  et  $c$ , le rapport  $(c/a)$  et le volume de la maille conventionnelle  $V$ , en fonction de la pression hydrostatique pour le composé  $\text{NaAlTe}_2$ .

**Tableau (III.2.1) :** Coefficients  $A_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$  du fit quadratique des paramètres de maille  $a$ ,  $c$ , le rapport ( $c/a$ ) et le volume de la maille conventionnelle du composé tétragonale  $\text{NaAlX}_2$  ( $X=\text{O}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Te}$ ).

|                     | Paramètre | $A_0$   | $A_1$   | $A_2$   |
|---------------------|-----------|---------|---------|---------|
| NaAlO <sub>2</sub>  | a         | 6,013   | -0,039  | 0,0007  |
|                     | c         | 5,100   | -0,012  | 0,0002  |
|                     | c/a       | 0,848   | 0,004   | -0,0000 |
|                     | V         | 184,390 | -2,803  | 0,0567  |
| NaAlS <sub>2</sub>  | a         | 7,289   | -0,049  | 0,0005  |
|                     | c         | 6,073   | -0,021  | 0,0002  |
|                     | c/a       | 0,833   | 0,003   | -0,0000 |
|                     | V         | 322,336 | -5,046  | 0,0535  |
| NaAlSe <sub>2</sub> | a         | 7,636   | -0,089  | 0,0025  |
|                     | c         | 6,332   | -0,035  | 0,0009  |
|                     | c/a       | 0,829   | 0,005   | -0,0002 |
|                     | V         | 369,142 | -10,244 | 0,2955  |
| NaAlTe <sub>2</sub> | a         | 8,254   | -0,097  | 0,0024  |
|                     | c         | 6,868   | -0,049  | 0,0012  |
|                     | c/a       | 0,832   | 0,004   | -0,0000 |
|                     | V         | 467,788 | -13,762 | 0,3734  |

### III.2.3. Effet de la pression sur les propriétés électroniques des composés $\text{NaAlX}_2$

#### III.2.3.1. Effet de pression sur le gap électronique $E_g$

L'effet de la pression sur les propriétés électroniques d'un matériau semi-conducteur peut être essentiellement décrites par la variation de la valeur de la bande interdite  $E_g$ . A l'aide de l'approximation du gradient généralisée GGA-PBE et la fonctionnelle hybride HSE06 nous avons calculé l'effet de pression sur le gap  $E_g$  pour les composés tétragonaux  $\text{NaAlX}_2$ . Les résultats sont tracés dans les **Figures (III.2.5-8)**. Dans tous les cas étudiés, on constate un comportement similaire de la fonction  $E_g(p)$  en fonction de la pression en utilisant les deux approches GGA-PBE et HSE06. Par conséquent, on se limite à la description de la variation de la bande interdite avec la fonctionnelle GGA-PBE. Pour le composé  $\text{NaAlO}_2$ , les courbes illustrée dans la **Figure (III.2.5)**, montrent que la valeur de la bande interdite augmente avec l'augmentation de la pression hydrostatique appliquée. Dans le cas du composé  $\text{NaAlS}_2$  ( $\text{NaAlSe}_2$ ) (**Figure (III.2.6(7))**), on constate que l'énergie du gap  $E_g$  augmente au début, puis diminue après une pression de 10 GPa (8 GPa). La **Figure (III.2.8)** qui illustre la variation de la fonction  $E_g(p)$  pour le composé  $\text{NaAlTe}_2$  indique que la valeur du gap diminue avec la pression pour atteindre une valeur minimale  $E_g = 1,142$  eV à une pression de 8 GPa. La valeur du gap reste presque stable jusqu'à une pression de 12 GPa puis diminue de nouveau avec la pression.

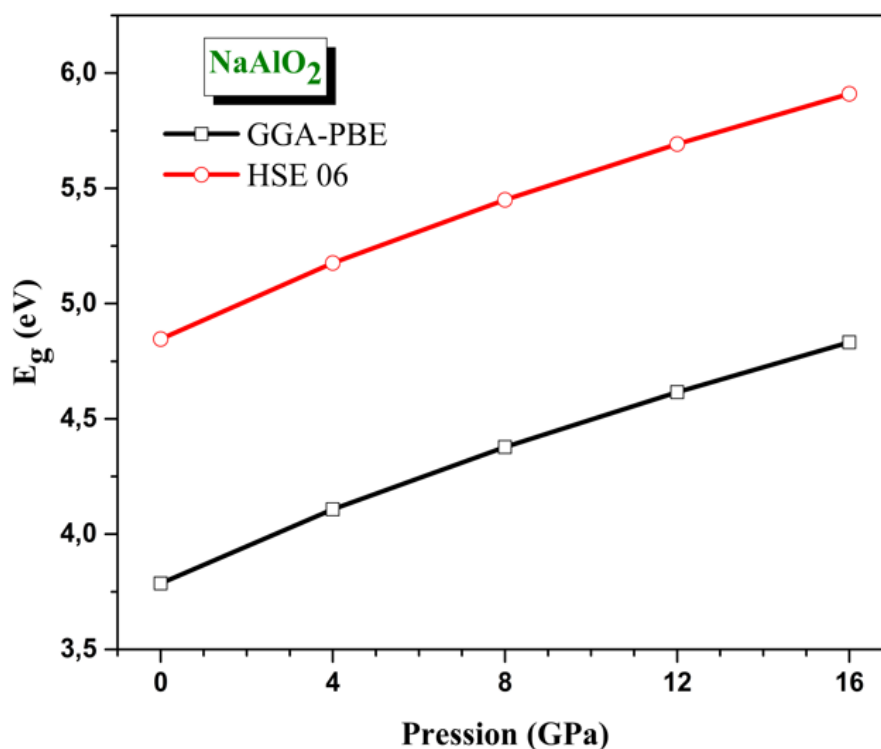


**Figure (III.2.5) :** Evolution de l'énergie du gap  $E_g$ , en fonction de l'augmentation de la pression hydrostatique appliquée, pour le composé tétragonale  $\text{NaAlO}_2$ , calculée avec l'approximation GGA-PBE, et la HSE06.

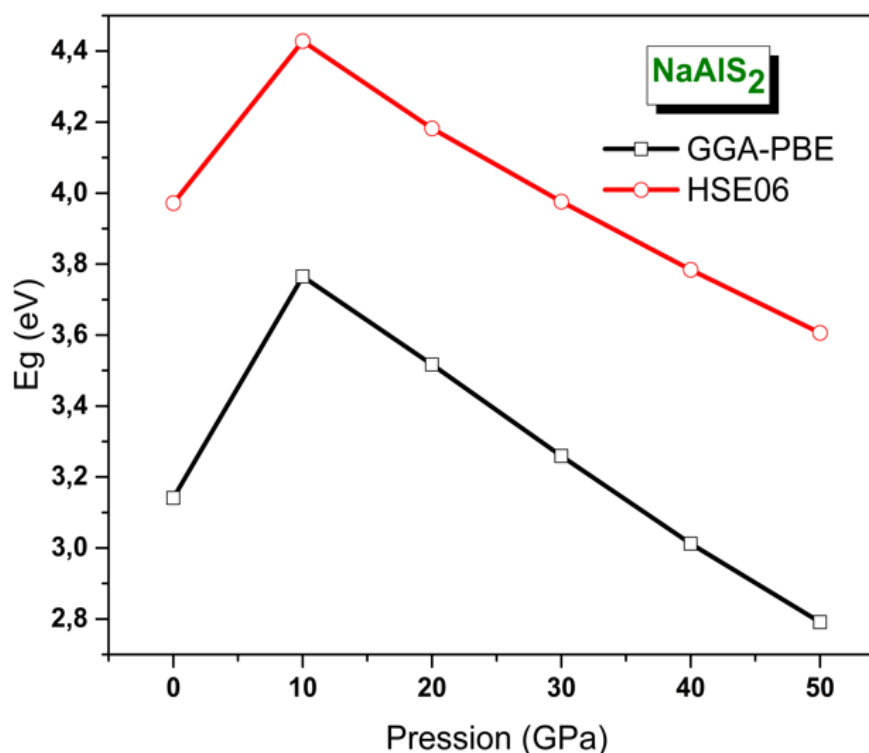


**Figure (III.2.6) :** Evolution de l'énergie du gap  $E_g$ , en fonction de l'augmentation de la pression hydrostatique appliquée, pour le composé tétragonale  $\text{NaAlS}_2$ , calculée avec l'approximation GGA-PBE, et la HSE06.

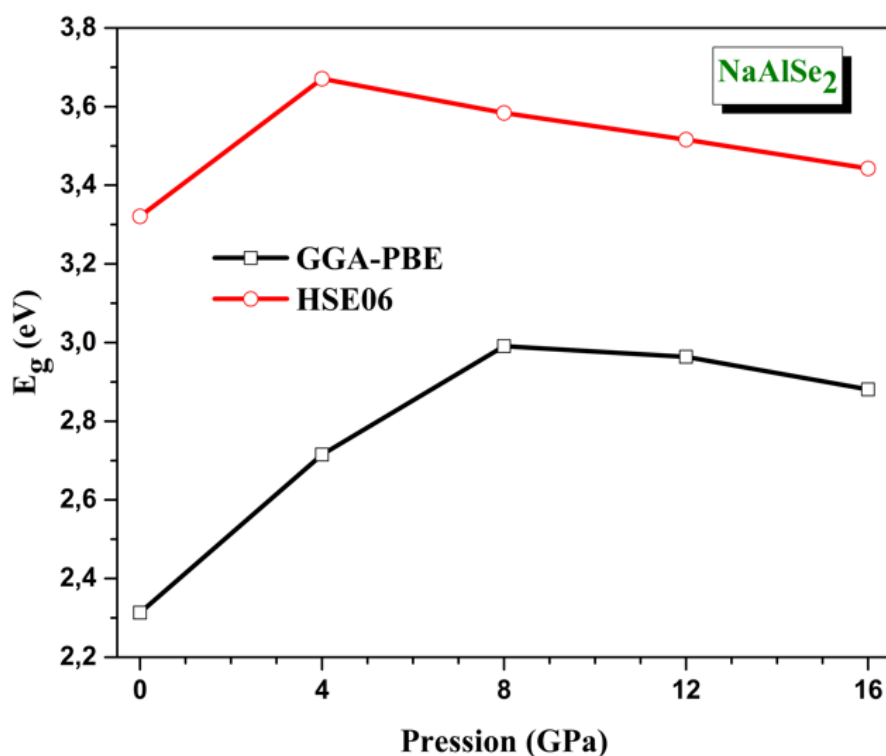


**Figure (III.2.7) :** Evolution de l'énergie du gap  $E_g$ , en fonction de l'augmentation de la pression hydrostatique appliquée sur le composé tétragonale  $\text{NaAlSe}_2$ , calculée avec l'approximation GGA-PBE, et la HSE06.

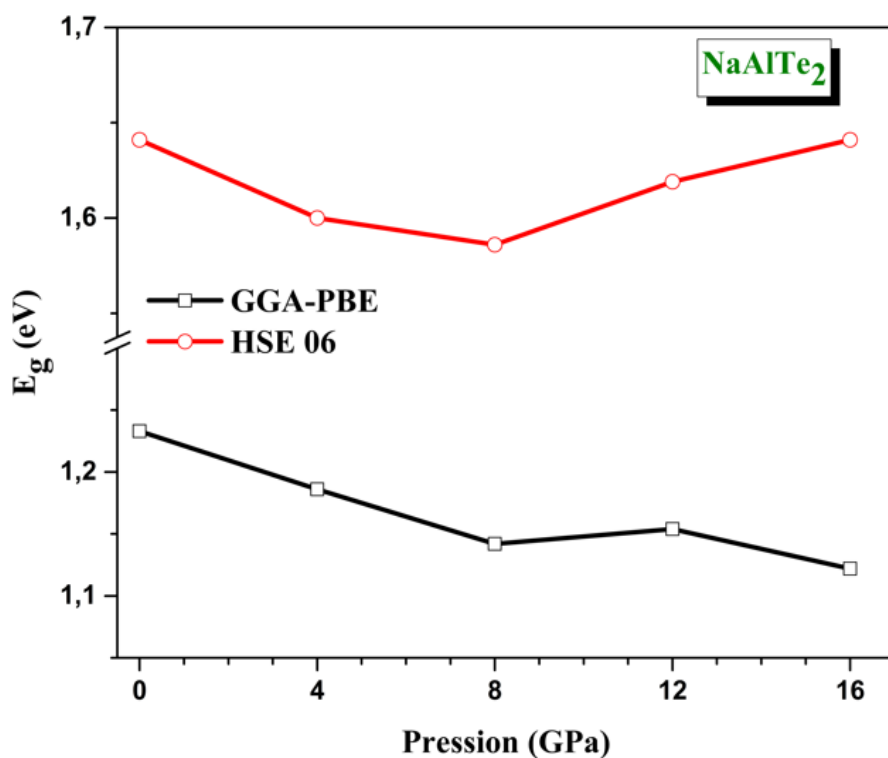


**Figure (III.2.8) :** Evolution de l'énergie du gap  $E_g$ , en fonction de l'augmentation de la pression hydrostatique appliquée, pour le composé tétragonale  $\text{NaAlTe}_2$ , calculée avec l'approximation GGA-PBE, et la HSE06.

### III.2.4. Effet de la pression sur les propriétés élastiques des composés $\text{NaAlX}_2$

#### III.2.4.1. Effet de pression sur les constantes élastiques $C_{ij}$

Les variations des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{66}$  en fonction de la pression hydrostatique appliquée ; des structures tétraгонаles  $\text{NaAlX}_2$  sont calculées à l'aide de l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE. Les résultats sont tracés dans les **Figures (III.2.9-12)**.

Dans le cas des composés  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{NaAlS}_2$  et  $\text{NaAlTe}_2$ , on peut noter que  $C_{33}$  et  $C_{11}$  augmente d'une façon presque linéaire avec la pression. Cela signifie que la résistance uni-axiale des trois matériaux dans les directions a, b et c augmente avec l'application de la pression. Concernant le composé  $\text{NaAlSe}_2$ , la fonction  $C_{11}(p)$  augmente avec la pression puis diminue brusquement pour une pression supérieure à 12 GPa. Le changement brutal de la valeur de  $C_{11}$  peut être due à un changement de phase aux alentours d'une pression de 12 GPa du composé  $\text{NaAlSe}_2$ . La variation faible des fonctions  $C_{12}(p)$ ,  $C_{44}(p)$  et  $C_{66}(p)$  avec la pression dévoile que la variation de la résistance au cisaillement dans les quatre composés  $\text{NaAlX}_2$  possèdent une faible sensibilité contre la pression hydrostatique.

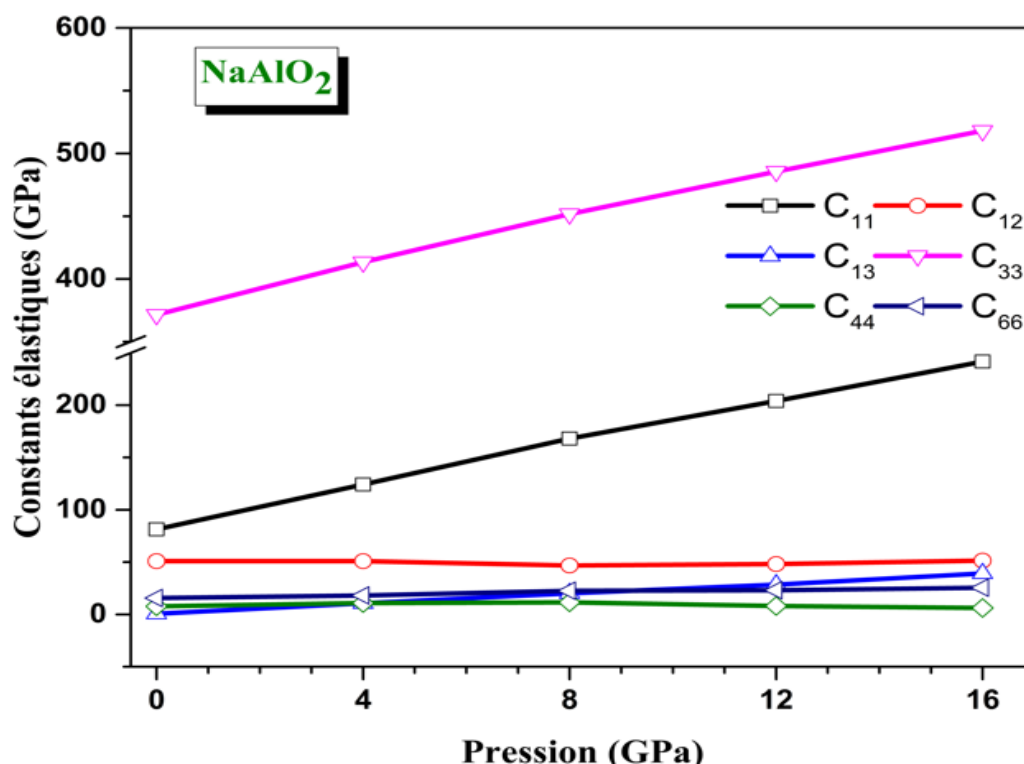


**Figure (III.2.9) :** Variation des constantes élastiques  $C_{ij}$  de la structure tétraгонаle du composé  $\text{NaAlO}_2$ , en fonction de l'augmentation de la pression hydrostatique, calculées à l'aide de l'approximation GGA-PBE.

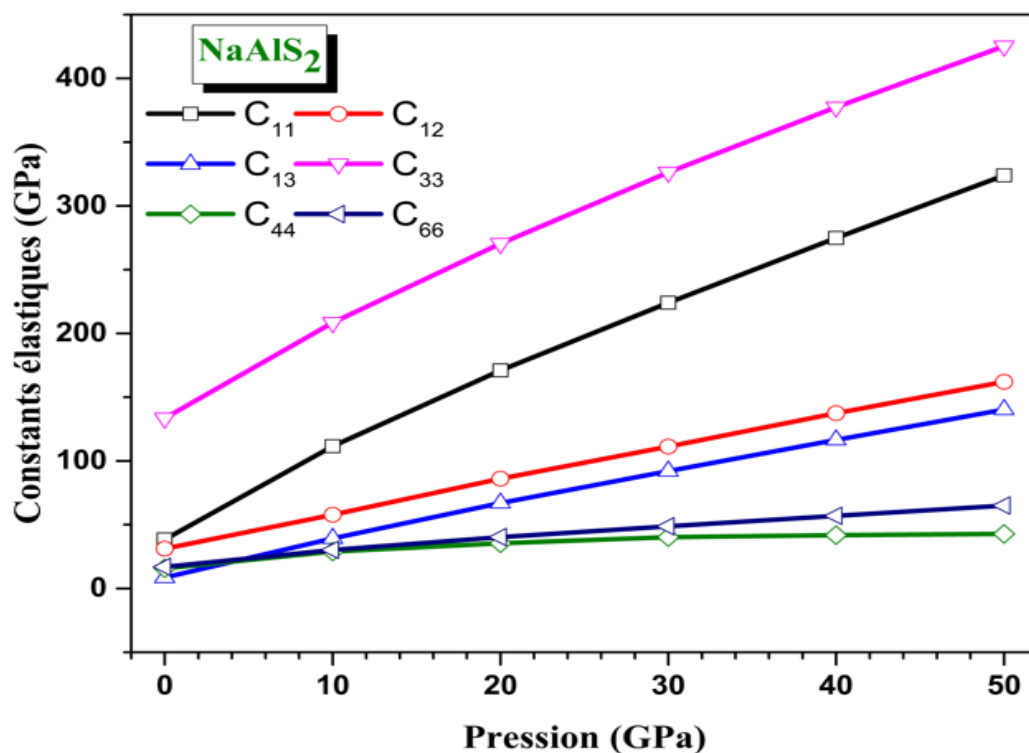


**Figure (III.2.10) :** Variations des constantes élastiques  $C_{ij}$  de la structure tétragonale du composé  $\text{NaAlS}_2$ , en fonction de la pression hydrostatique, calculés à l'aide de l'approximation GGA-PBE.

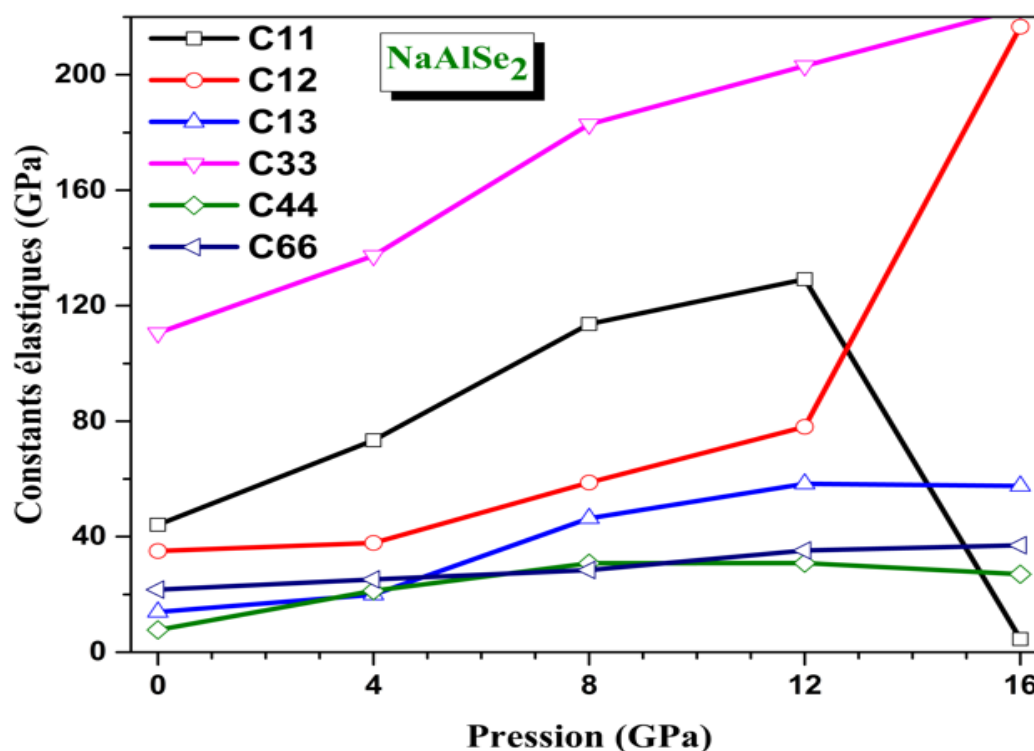


**Figure (III.2.11) :** Variations des constantes élastiques  $C_{ij}$  de la structure tétragonale du composé  $\text{NaAlSe}_2$ , en fonction de l'augmentation de la pression hydrostatique, calculés à l'aide de l'approximation GGA-PBE.

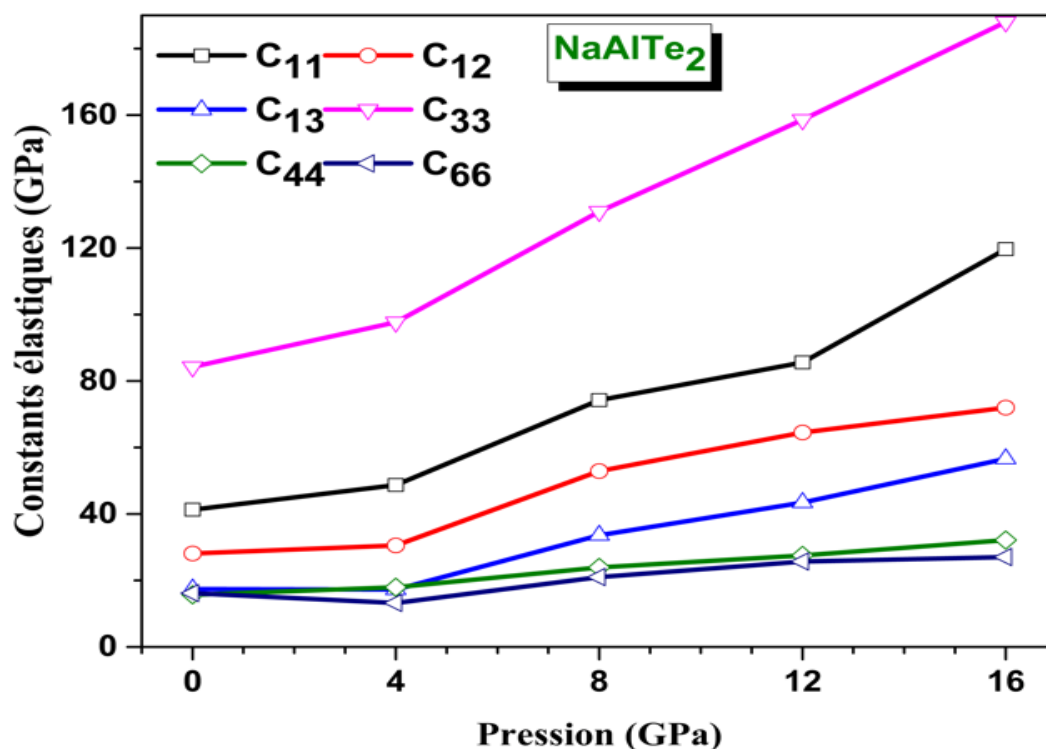


**Figure (III.2.12) :** Variation des constantes élastiques  $C_{ij}$  de la structure tétragonale du composé  $\text{NaAlTe}_2$ , en fonction de l'augmentation de la pression hydrostatique, calculés à l'aide de l'approximation GGA-PBE.

#### III.2.4.2. Effet de pression sur les modules d'élasticité

Le comportement du module de compression  $B_H$ , le module de cisaillement  $G_H$ , module de Young  $E_H$ , sous l'effet de pression hydrostatique des composés tétragonaux  $\text{NaAlX}_2$ , sont représentés dans les **Figures (III.2.13-16)**.

On remarque, à partir de ces courbes, que le module de compression  $B_H$ , le module de cisaillement  $G_H$  et le module de Young  $E_H$  augmentent en fonction de la pression. La variation du module  $G_H$  est très faible comparativement avec les deux modules d'élasticité  $B_H$  et  $E_H$ . D'autre part, on remarque que les valeurs du module de compression  $B_H$  sont toujours plus grandes que celles du module de cisaillement  $G_H$ , donc on peut dire que la résistance des composés  $\text{NaAlX}_2$  contre les déformations de volume (déformations de compression) reste toujours plus importante que leurs résistances aux déformations de forme (déformations de cisaillement) dans la marge de pression proposée.

Pour des pressions hydrostatique faibles, le module de Young  $E_H$  est supérieur à la valeur du module de compression  $B_H$  dans les quatre composés  $\text{NaAlX}_2$ . Au fur et en mesure que la pression augmente, la valeur du module de Young devient inférieure à celle du module de

compression à des pressions égales à 8 GPa, 28 GPa, 12 GPa et 10 GPa pour les composés  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{NaAlS}_2$ ,  $\text{NaAlSe}_2$  et  $\text{NaAlTe}_2$ , respectivement.

Le rapport de Pugh  $B_H/G_H$  donne une idée sur la ductilité des matériaux et permet de classer les matériaux dans deux catégories : ductile ou fragile. La valeur critique qui sépare ces deux classes des matériaux est  $B_H/G_H = 1,75$ . Matériaux fragiles  $<1,75$  < matériaux ductiles. Selon la **Figure (III.2.17)**, qui donne l'évolution du rapport de Pugh avec la pression pour les quatre matériaux étudiés, le rapport  $B_H/G_H$  est toujours supérieur à 1,75 sous l'effet de pression. Donc, suivant ces résultats, les composés  $\text{NaAlX}_2$  conservent leur nature ductile lors d'application d'une pression hydrostatique.

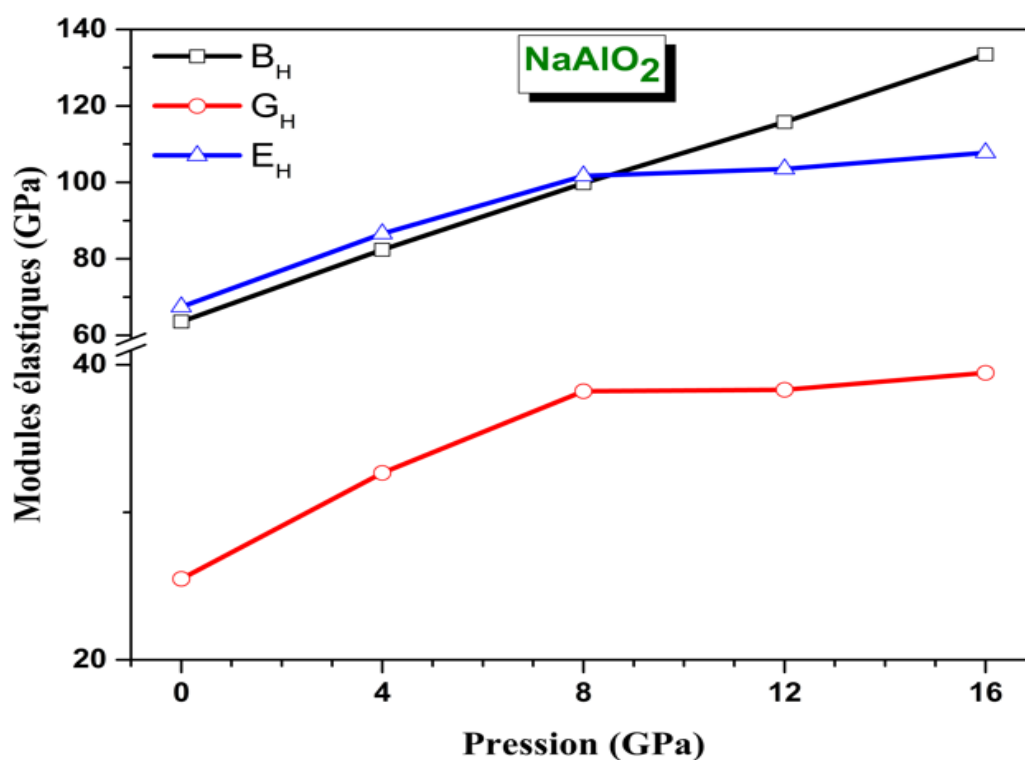


**Figure (III.2.13) :** Evolution des modules de compression  $B_H$ , de cisaillement  $G_H$  et de Young  $E_H$  en fonction de la pression hydrostatique pour le composé tétragonale  $\text{NaAlO}_2$ .

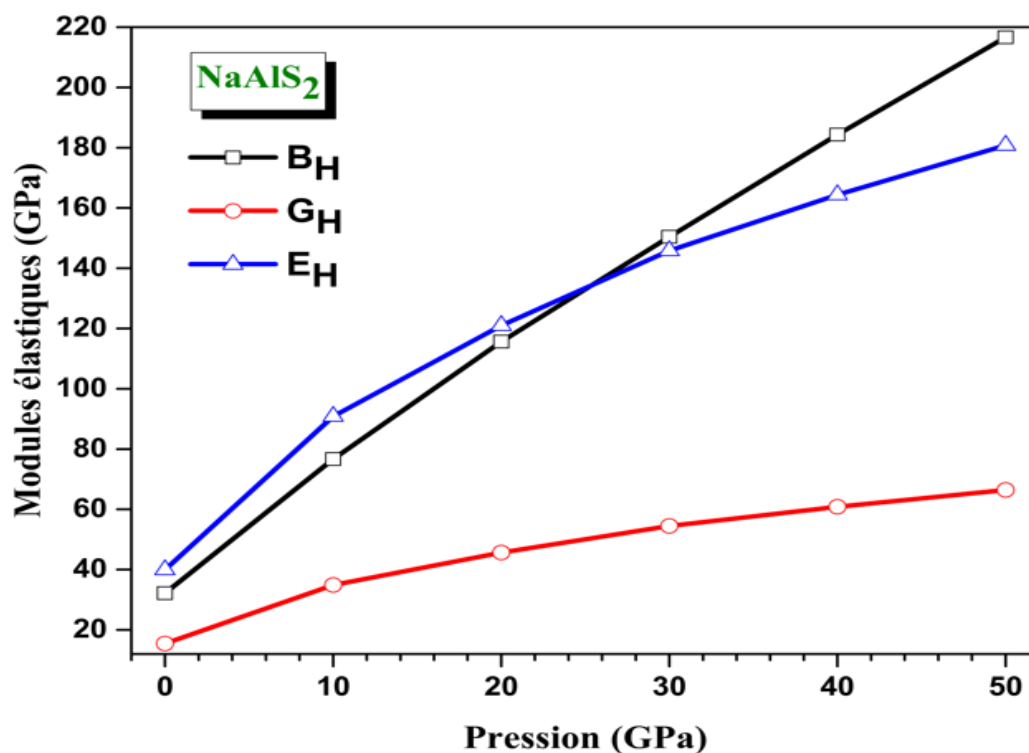


Figure (III.2.14) : Evolution des modules de compression  $B_H$ , de cisaillement  $G_H$  et de Young  $E_H$  en fonction de la pression hydrostatique pour le composé tétragonale  $\text{NaAlS}_2$ .

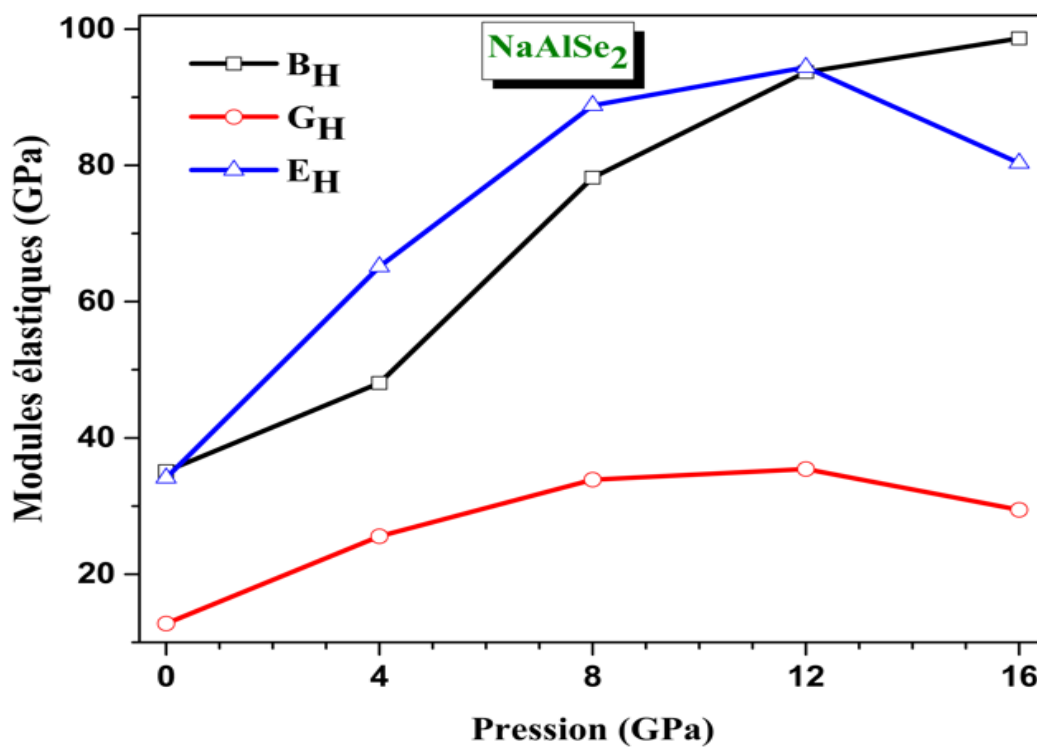


Figure (III.2.15) : Evolution des modules de compression  $B_H$ , de cisaillement  $G_H$  et de Young  $E_H$  en fonction de la pression hydrostatique pour le composé tétragonale  $\text{NaAlSe}_2$ .

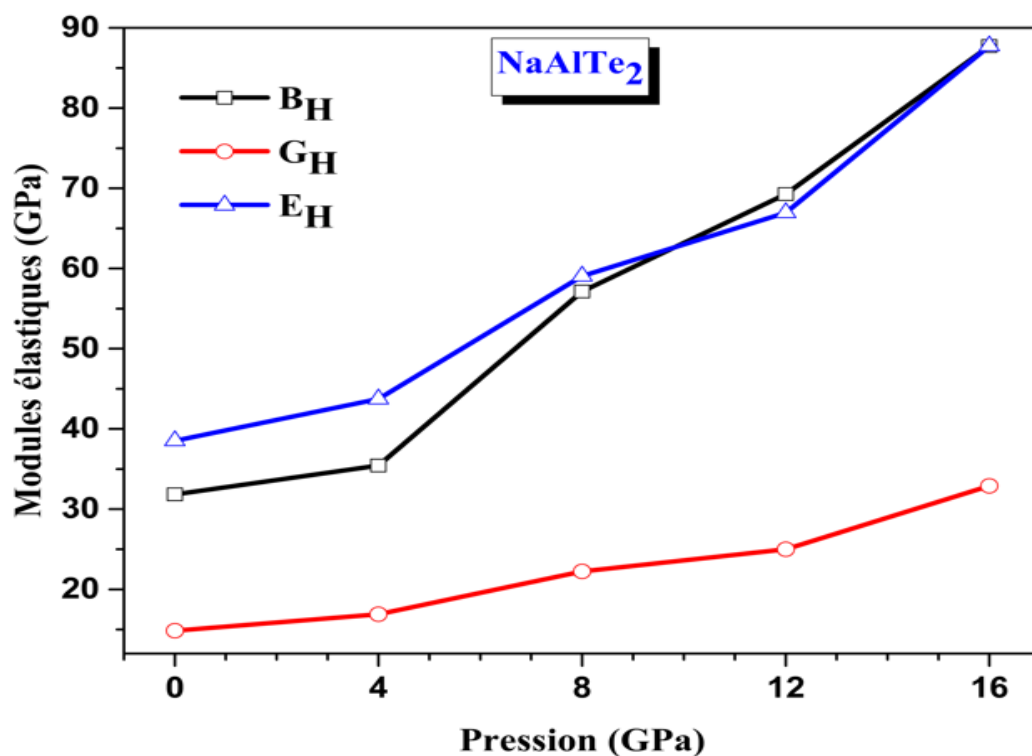


Figure (III.2.16) : Evolution des modules de compression  $B_H$ , de cisaillement  $G_H$  et de Young  $E_H$  en fonction de la pression hydrostatique pour le composé tétragonal  $\text{NaAlTe}_2$ .

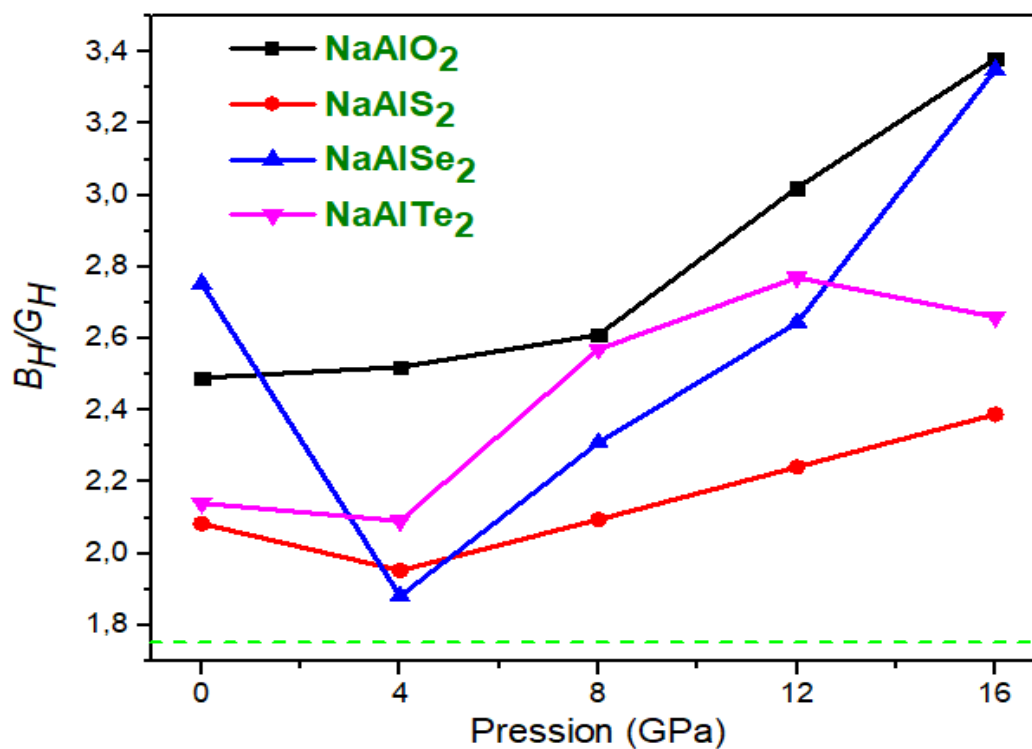


Figure (III.2.17) : Evolution du rapport de Pugh en fonction de la pression hydrostatique pour les structures tétraogonales  $\text{NaAlX}_2$ . Les lignes pointillées vertes représentent la valeur critique  $B_H/G_H = 1,75$ .

Les critères de stabilité mécanique sous l'effet de la pression pour les cristaux avec une symétrie tétragonale sont définis par les équations (I-35). Les variations des critères de stabilité M1, M2, M3, M4, M5, M6 et M7 pour les structures tétragonales  $\text{NaAlX}_2$  sont présentées dans les Figures (III.2.18-21).

A partir des Figures (III.2.18) et (III.2.19) qui donnent les critères de stabilité des composés  $\text{NaAlO}_2$  et  $\text{NaAlS}_2$ , respectivement, on constate que les critères M1, M2, M4, M5, M6 et M7 sont tous vérifiés dans les intervalles de pression choisis. En même temps, on remarque que le critère de stabilité mécanique M3 devient négatif à une pression critique d'environ 10 GPa et 42 GPa pour les composés  $\text{NaAlO}_2$  et  $\text{NaAlS}_2$ , respectivement. Ces résultats prédisent l'existence d'un changement de phase à des pressions égales à 10 GPa et 42 GPa pour les composés  $\text{NaAlO}_2$  et  $\text{NaAlS}_2$ , respectivement. Dans la Figure (III.2.20), la valeur négative de M5 pour le composé  $\text{NaAlSe}_2$ , est un indicateur d'un changement de phase à une pression critique d'environ 12,3 GPa. Dans le cas du composé  $\text{NaAlTe}_2$  (Figure (III.2.21)) les critères M1, M2, M3, M4, M6 et M7 sont tous vérifiés dans l'intervalle de pression entre 0 GPa à 16 GPa. En même temps, on remarque que le graphe du critère de stabilité mécanique M5 passe par le zéro deux fois ; la première à une pression critique d'environ 10,60 GPa, et la deuxième pour une pression de 12,65 GPa. Ce résultat est un signe de l'existence d'un changement de phase réversible de la phase tétragonale du composé  $\text{NaAlTe}_2$  à ces deux pressions.

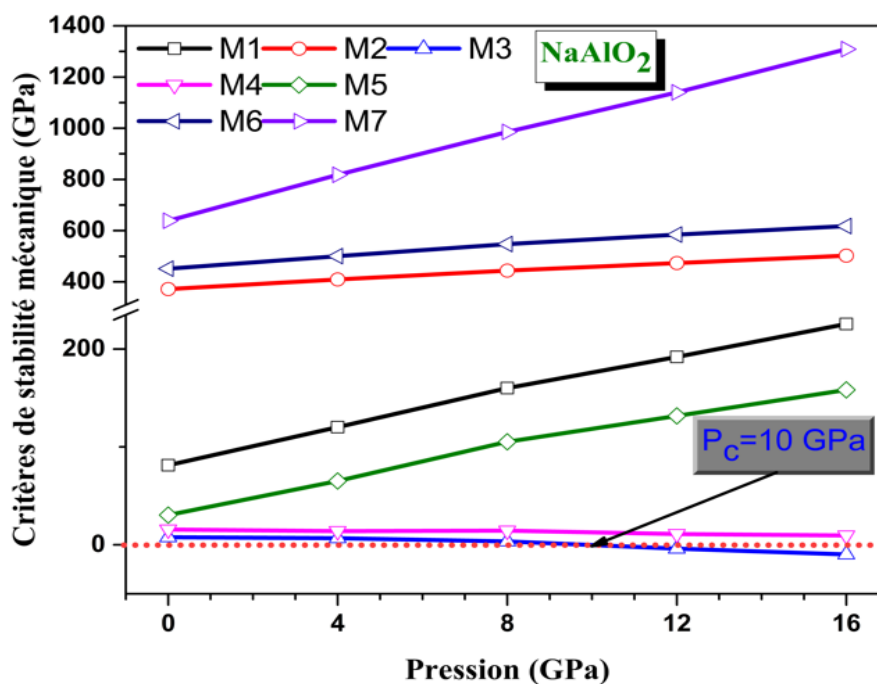


Figure (III.2.18) : La dépendance des critères de stabilité mécanique M1, M2, M3, M4, M5, M6 et M7 avec la variation de la pression appliquée sur le composé tétragonale  $\text{NaAlO}_2$ .

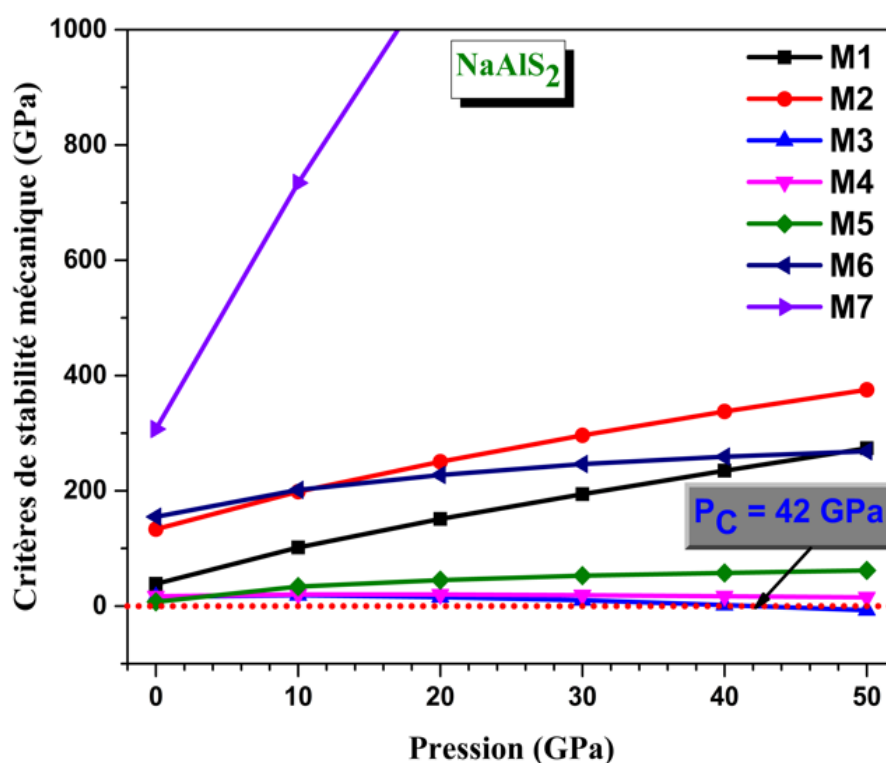


Figure (III.2.19) : La dépendance des critères de stabilité mécanique M1, M2, M3, M4, M5, M6 et M7 avec la variation de la pression appliquée sur le composé tétragonale NaAlS<sub>2</sub>.

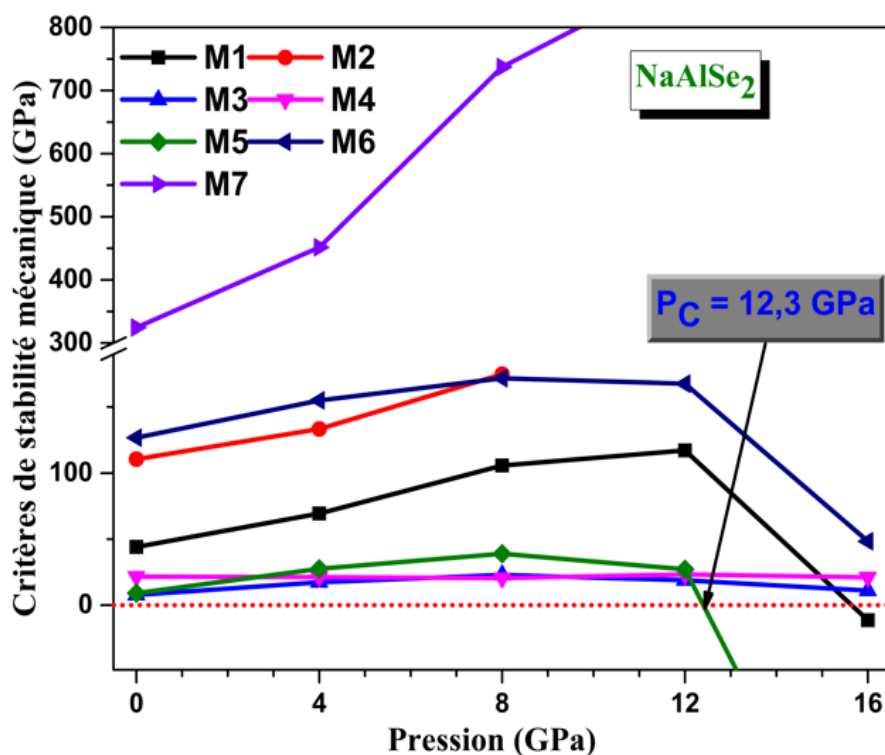


Figure (III.2.20) : La dépendance des critères de stabilité mécanique M1, M2, M3, M4, M5, M6 et M7 avec la variation de la pression appliquée sur le composé tétragonale NaAlSe<sub>2</sub>.

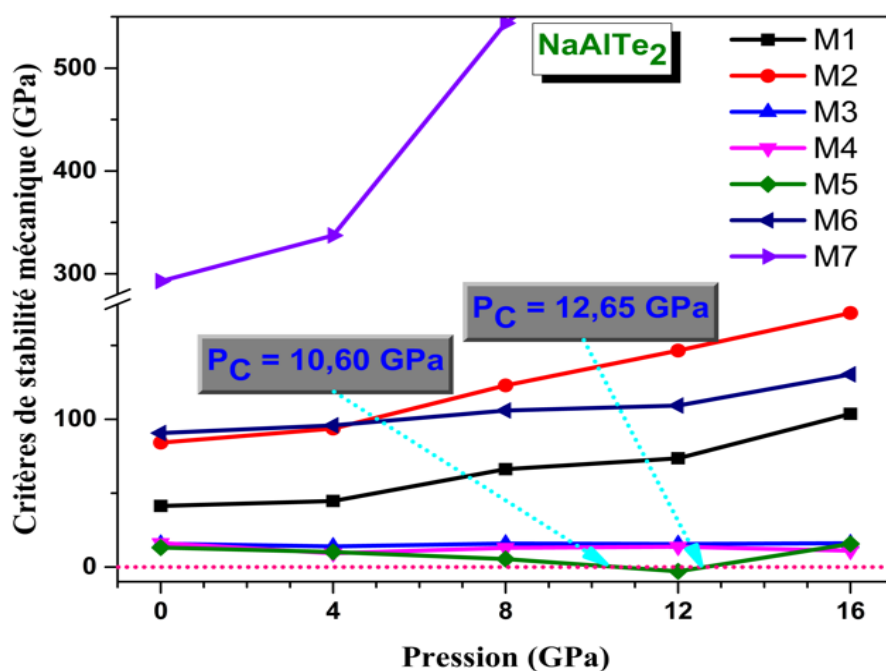


**Figure (III.2.21) :** La dépendance des critères de stabilité mécanique M1, M2, M3, M4, M5, M6 et M7 avec la variation de la pression appliquée sur le composé tétragonal NaAlTe<sub>2</sub>.

### III.2.5. Effet de la pression sur les propriétés optiques des composés NaAlX<sub>2</sub>

La pression hydrostatique appliquée sur les composés tétraonaux NaAlX<sub>2</sub> (X= O, S, Se, Te) à une influence directe sur les niveaux énergétiques correspondent au maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction, et par conséquent toutes les propriétés optiques dans ces composés sont influencées par la pression. Dans les quatre composés, le comportement des fonctions optiques linéaires avec les rayonnements incidents est très similaire dans les deux directions [100] et [001]. Donc, dans ce qui suit, on présente seulement l'effet de pression sur les propriétés optiques des composés étudiés dans la direction [100].

#### III.2.5.1. Effet de la pression sur la fonction diélectrique

Les valeurs calculées de la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique, sous l'effet de différentes pressions, en fonction de l'énergie des photons incidents pour une polarisation [100] pour les composés tétraonaux NaAlX<sub>2</sub> sont illustrées dans les deux **Figures (III.2.22) et (III.2.23)**, respectivement. A partir de ces figures, on remarque clairement que la courbe de la fonction diélectrique à des pressions allant jusqu'à 16 GPa garde une allure similaire à la fonction diélectrique tracée à pression nulle. On observe un décalage des pics vers des énergies plus élevées dans les deux composés NaAlO<sub>2</sub> et NaAlSe<sub>2</sub> due à l'augmentation du gap dans ces

deux composés en fonction de la pression. D'autre part, un décalage des pics vers des énergies plus basses est observé dans les deux composés  $\text{NaAlS}_2$  et  $\text{NaAlTe}_2$  due à la diminution du gap avec l'augmentation de la pression. La **Figure (III.2.24)** montre la variation de la constante diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$  comme une fonction de la pression hydrostatique. Une faible influence de l'effet de pression sur  $\epsilon_1(0)$  a été enregistrée pour le composé  $\text{NaAlO}_2$ . Une variation considérable de la constante diélectrique statique en fonction de la pression est observée pour les deux composés  $\text{NaAlS}_2$  et  $\text{NaAlSe}_2$ . La variation de la fonction  $\epsilon_1(\omega)$  avec la pression est très importante regardant le composé ternaire à base de tellure  $\text{NaAlTe}_2$ . Généralement, on peut constater que la variation de la constante diélectrique avec la pression devient importante lorsque l'atome X du composé  $\text{NaAlX}_2$  passe de l'atome d'oxygène vers l'atome de tellure dans le tableau périodique.

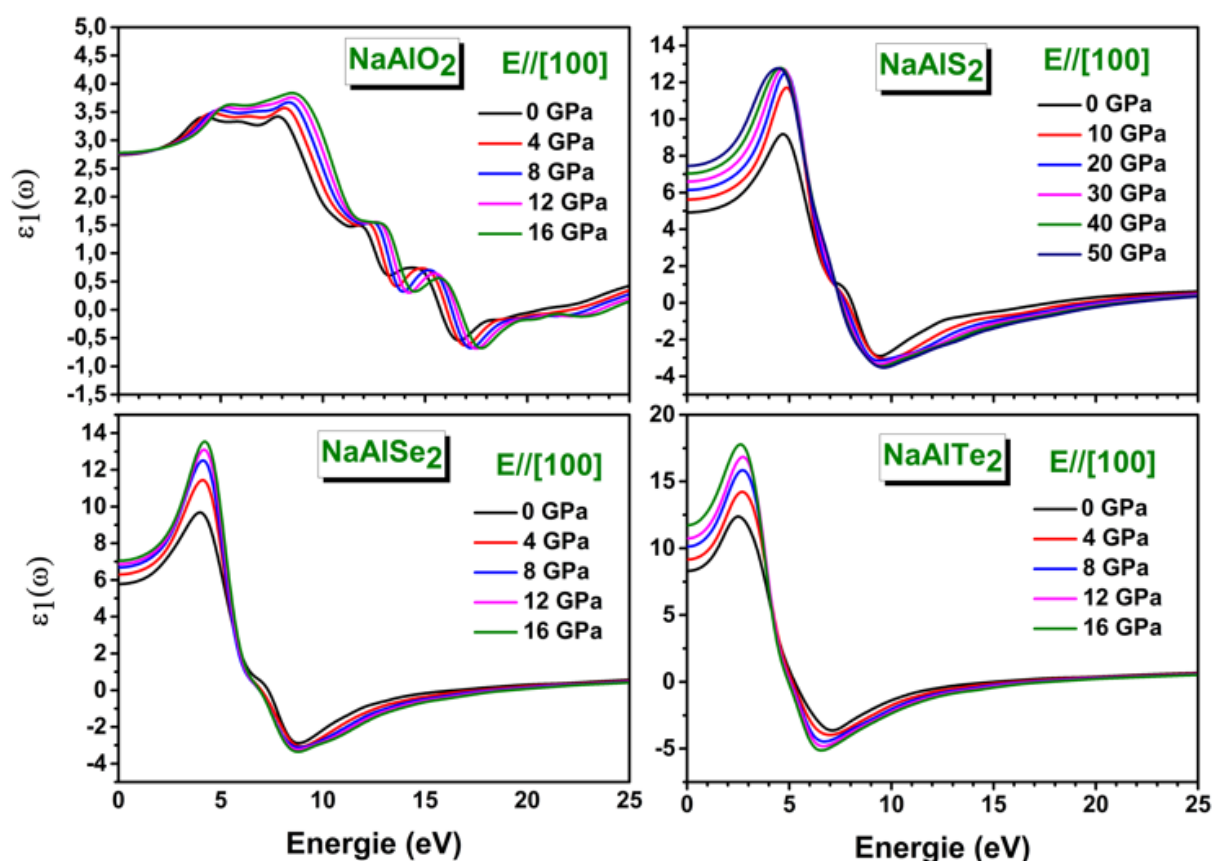


**Figure (III.2.22) :** Evolution de la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  en fonction de l'énergie des photons incidents dans la direction  $[100]$  pour différentes valeurs de la pression pour les composés tétragonaux  $\text{NaAlX}_2$ .

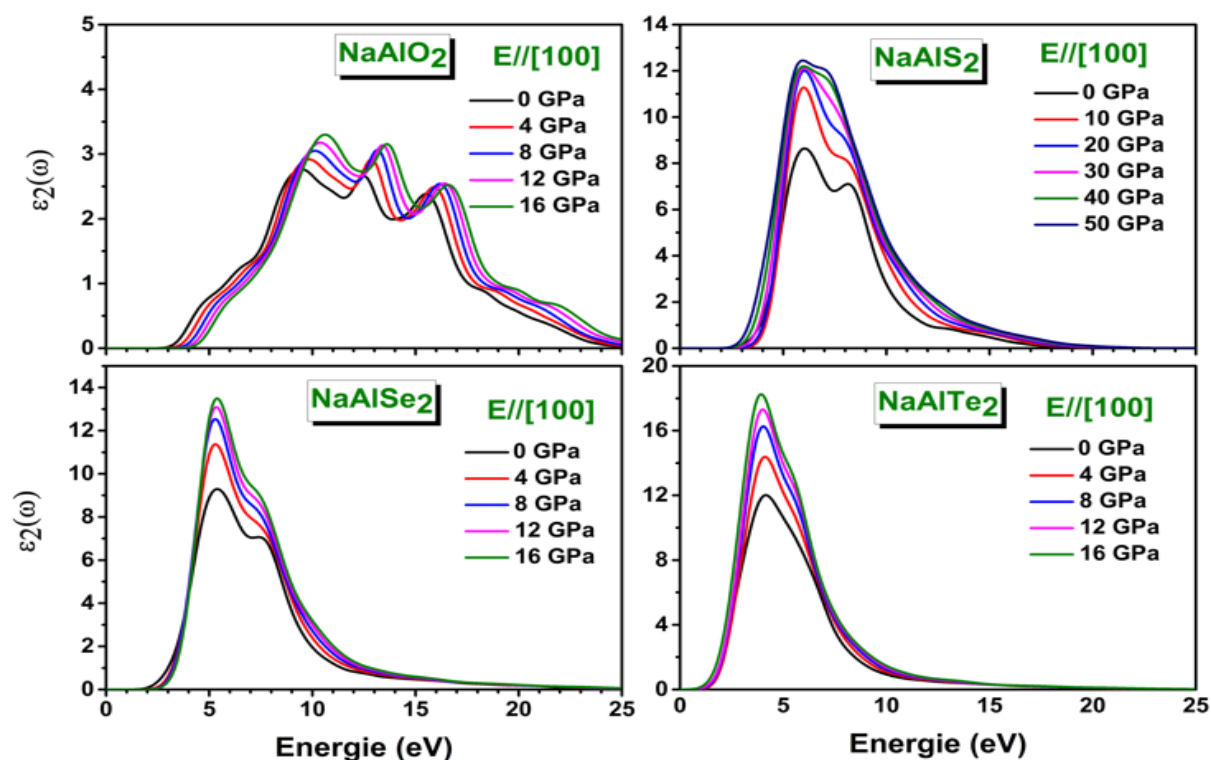


**Figure (III.2.23) :** Evolution de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  en fonction de l'énergie des photons incidents dans la direction  $[100]$  pour différentes valeurs de la pression pour les composés  $\text{NaAlX}_2$ .

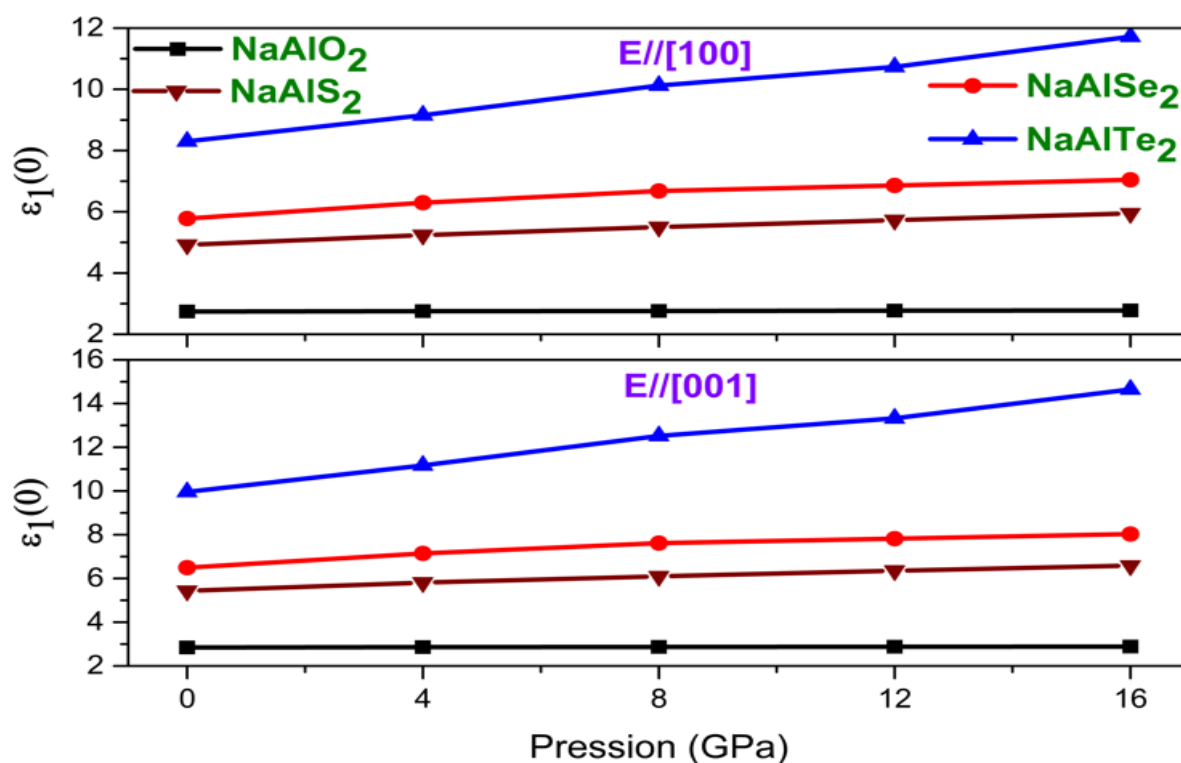


**Figure (III.2.24) :** Evolution de la constante diélectrique statique  $\varepsilon_1(0)$  pour différentes polarisations des photons incidents en fonction de la pression pour les composés  $\text{NaAlX}_2$ .

### III.2.5.2. Effet de la pression sur l'indice de réfraction complexe

Les variations des deux parties ; réelle (indice de réfraction) et imaginaire (coefficient d'extinction) de l'indice de réfraction complexe, pour différentes pressions hydrostatiques, en fonction de l'énergie des photons incidents polarisés le long de la direction [100] des structures tétraгонаles  $\text{NaAlX}_2$  sont tracées dans les [Figure \(III.2.25\)](#) et [\(III.2.26\)](#), respectivement.

Dans les quatre composés étudiés, on remarque nettement que le comportement des deux fonctions  $n(\omega)$  et  $k(\omega)$  est similaire pour les différentes valeurs de la pression appliquée. La valeur de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  augmente avec la pression appliquée. Le composé  $\text{NaAlO}_2$  est caractérisé par un petit déplacement de la fonction  $n(\omega)$  vers les énergies les plus élevées lorsque la pression augmente. Le déplacement de la fonction  $n(\omega)$  est très faibles pour les trois composés  $\text{NaAlS}_2$ ,  $\text{NaAlSe}_2$  et  $\text{NaAlTe}_2$ .

La variation de la valeur de de l'indice de réfraction statique  $n(0)$  en fonction de l'énergie des photons incidents, pour différentes valeurs de la pression est illustrée dans la [Figure \(III.2.27\)](#). Un comportement très similaire de la fonction  $n(0)$  avec la constante diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$  a été observé pour les pressions hydrostatiques appliquées.

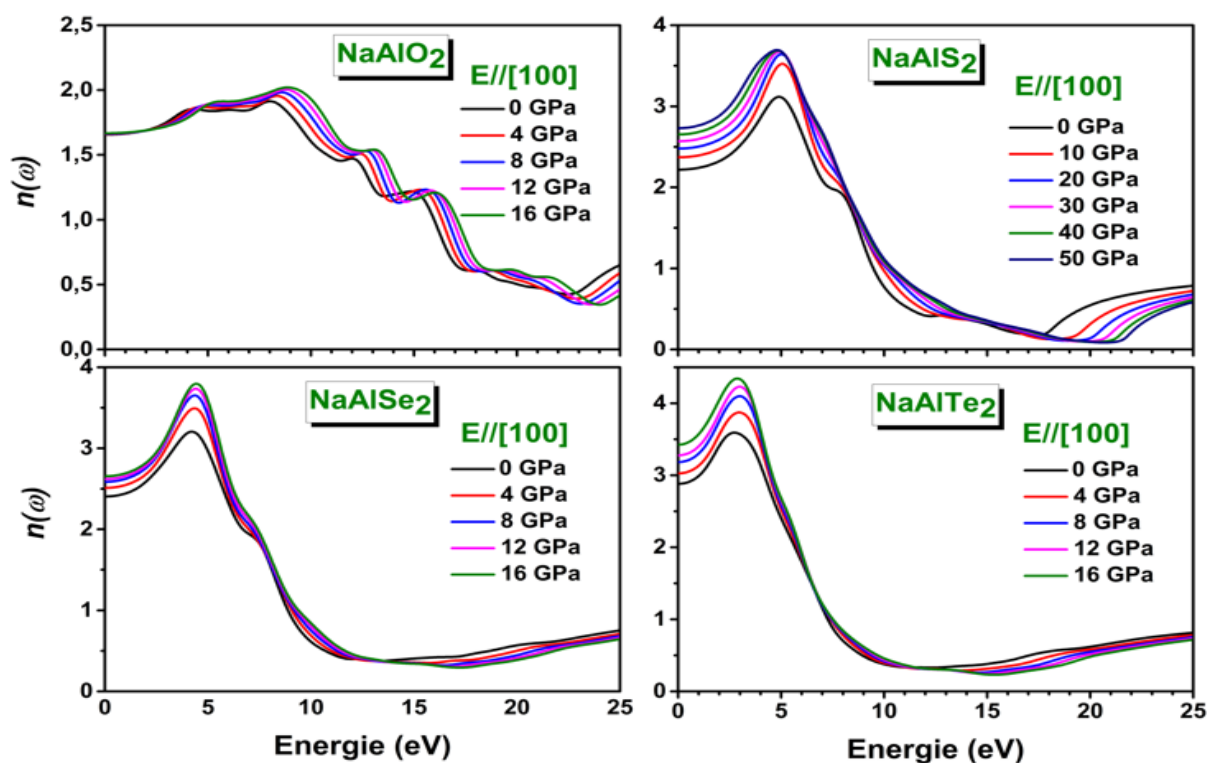


**Figure (III.2.25) :** Evolution de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  en fonction de l'énergie des photons incidents pour différentes valeurs de la pression pour les composés  $\text{NaAlX}_2$ .

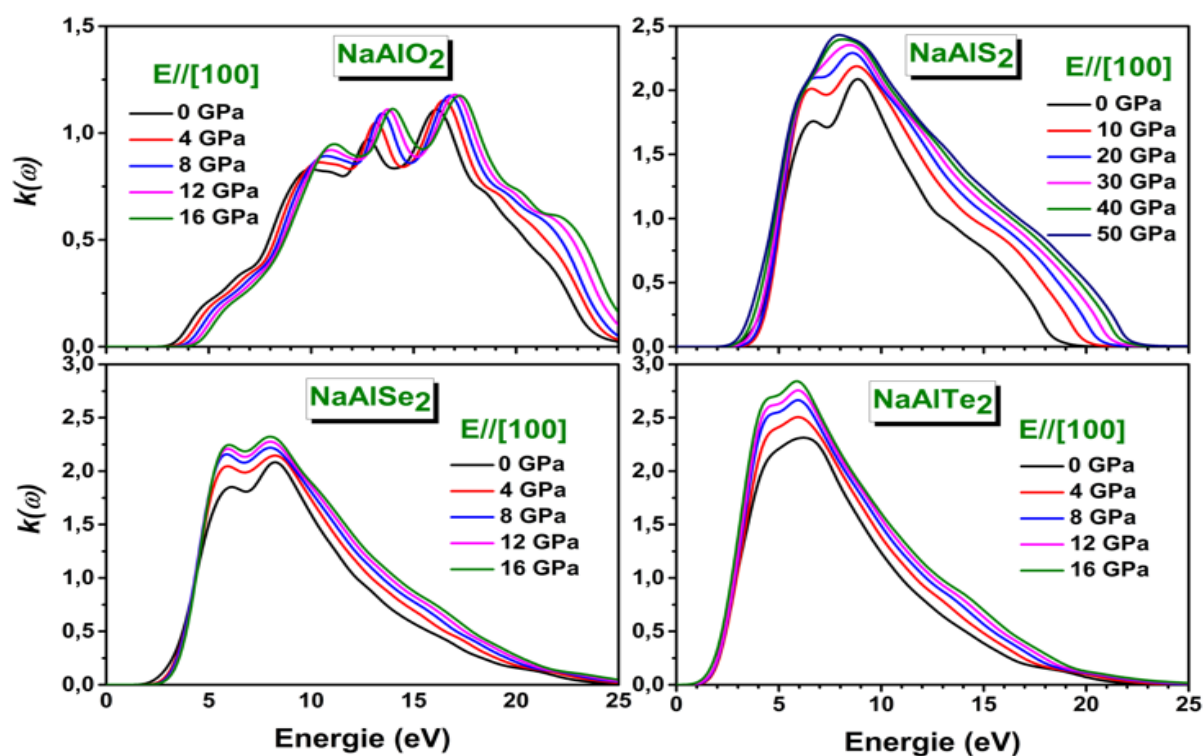


Figure (III.2.26) : Evolution du coefficient d'extinction  $k(\omega)$  avec l'énergie des photons incidents pour différentes valeurs de la pression pour les composés  $\text{NaAlX}_2$ .

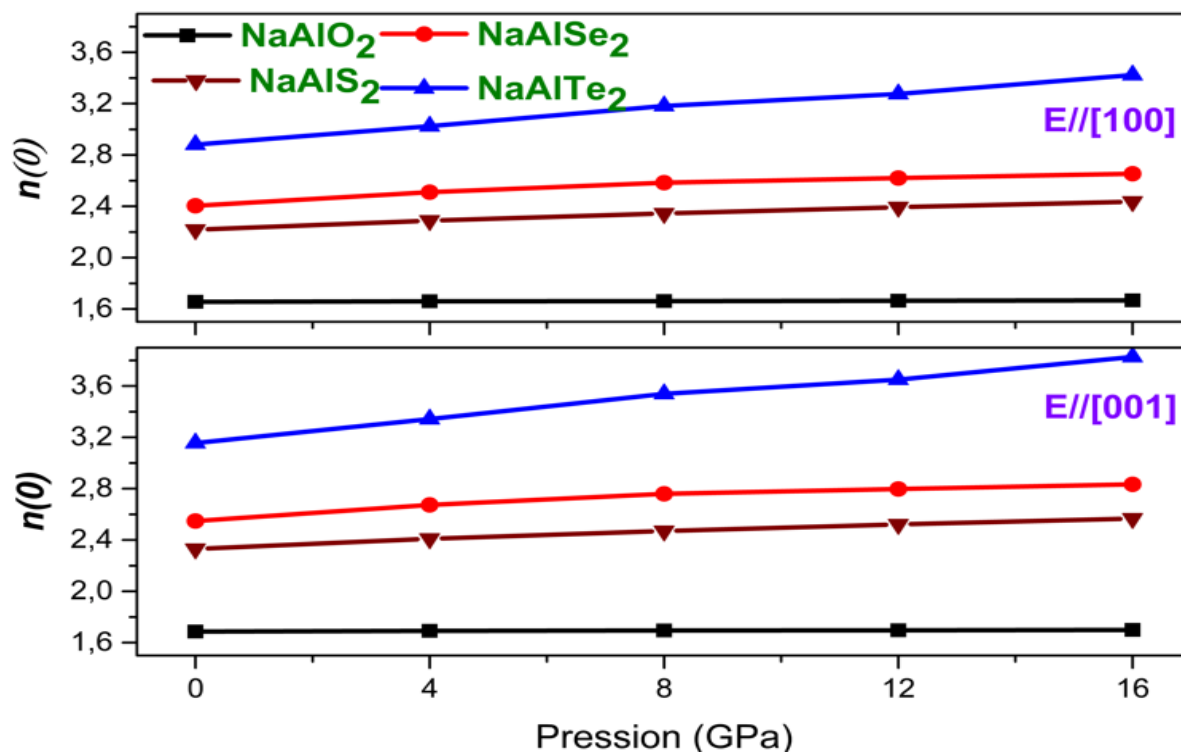


Figure (III.2.27) : Variation de l'indice de réfraction statique  $n(0)$  en fonction de la pression, calculer avec GGA-PBE pour les composés  $\text{NaAlX}_2$ .

### III.2.5.3. Effet de la pression sur l'absorption des composés $\text{NaAlX}_2$

Les courbes de l'évolution du coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  en fonction de l'énergie des photons incidents dans la direction de polarisation  $[100]$  pour différentes valeurs de la pression hydrostatique pour les composés ternaires tétraonaux  $\text{NaAlX}_2$  sont tracées dans la **Figure (III.2.28)**. A partir des courbes présentées dans la **Figure (III.2.28)**, on constate que les spectres du coefficient d'absorption tracés pour les différentes pressions possèdent la même allure. Pour les quatre composés, les courbes montrent un déplacement des pics d'absorption vers les énergies les plus élevées lorsque la pression appliquée sur la structure augmente. Pour les mêmes valeurs d'énergie des photons incidents, on constate une augmentation de l'absorption avec l'augmentation de la pression appliquée pour les composés tétraonaux  $\text{NaAlX}_2$ . Généralement, dans les quatre composés  $\text{NaAlX}_2$ , l'absorption reste toujours importante dans le domaine du spectre UV de l'onde électromagnétique pour les différentes valeurs de la pression appliquée.

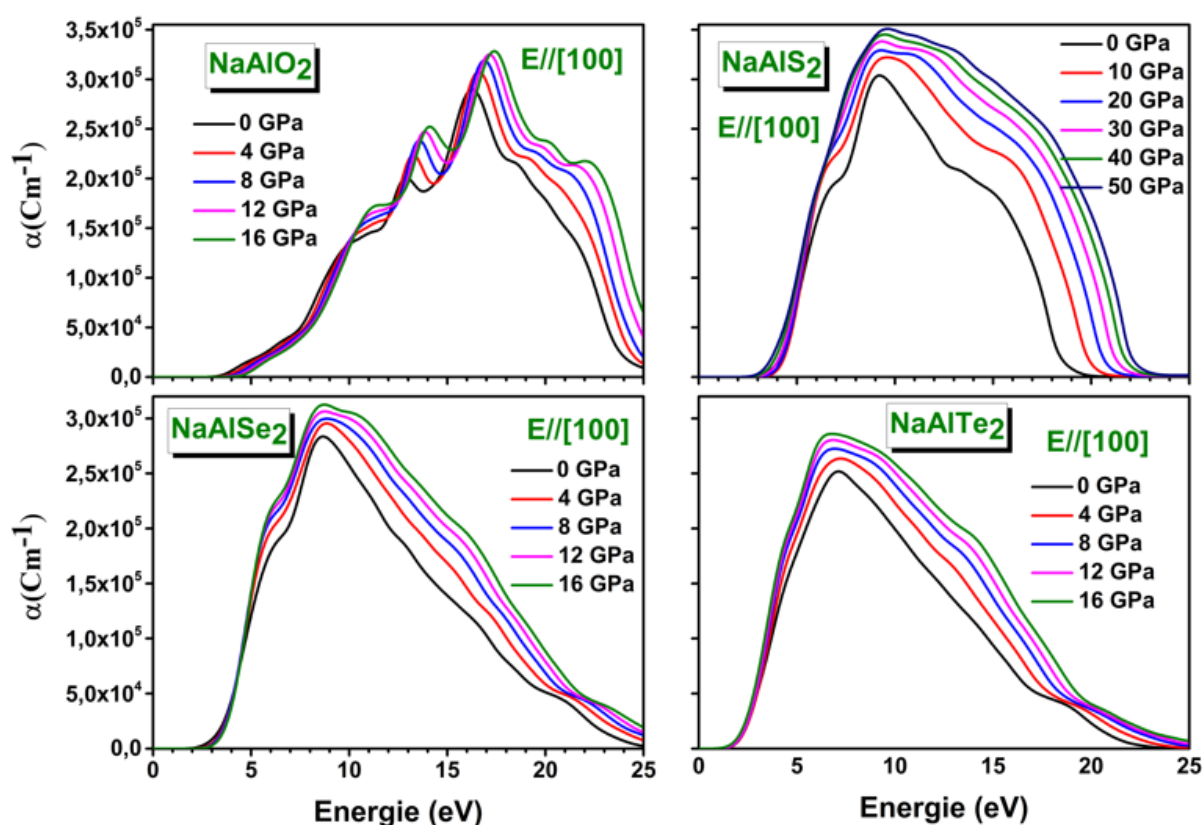


**Figure (III.2.28) :** Evolution du coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  en fonction de l'énergie des photons incidents polarisés dans la direction  $[100]$  pour différentes valeurs de la pression, calculée avec la GGA-PBE pour les structures  $\text{NaAlX}_2$ .

### III.2.5.4. Effet de la pression sur la fonction de perte d'énergie des électrons ELF

Les variations de la fonction de perte d'énergie des électrons ELF dans les composés ternaires tétragonaux  $\text{NaAlX}_2$  en fonction de l'énergie des photons incidents dans l'intervalle d'énergie de [0 eV, 25 eV] tracées pour différentes pressions appliquées sont représentées dans la **Figure (III.2.29)**.

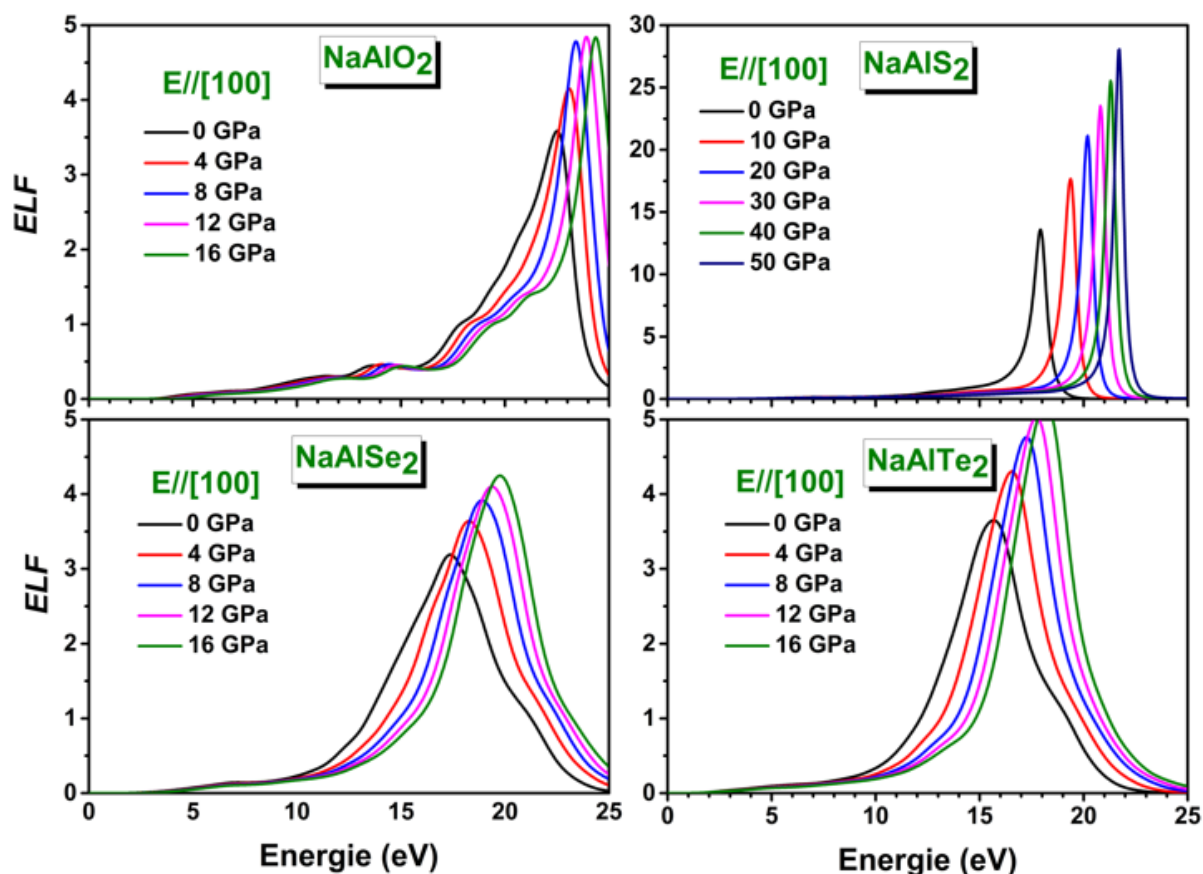


**Figure (III.2.29) :** Evolution la fonction de perte d'énergie de l'électron ELF en fonction de l'énergie des photons incidents polarisés dans la direction [100] pour différentes valeurs de la pression, calculée avec la GGA-PBE pour les structures  $\text{NaAlX}_2$ .

Ces spectres montrent clairement une dépendance directe entre la fonction ELF et la pression hydrostatique appliquée sur les composés étudiés avec un déplacement des pics associés à l'excitation collective des électrons dans le composé, vers des énergies plus élevées. Les courbes ELF à des pressions élevées sont similaires à ceux aux pressions ambiantes. Nous savons que le pic principal dans la courbe de la fonction ELF est associé à la résonance du plasma, et la fréquence correspondante représente la fréquence du plasma. Ces courbes montrent clairement une augmentation de la fréquence du plasma  $\omega_p$  et l'énergie du plasmon  $E_p$  en fonction de l'augmentation de la pression hydrostatique. Les valeurs calculées de

l'énergie du plasmon  $E_p$  sous l'effet de la pression hydrostatique sont listées dans le **Tableau (III.2.2)**, pour les différentes polarisations de la lumière. Du tableau, on constate qu'il y'a une augmentation de l'énergie du plasmon avec l'augmentation de la pression dans les composés tétraonaux  $\text{NaAlX}_2$ .

**Tableau (III.2.2) :** Valeurs calculées de l'énergie du plasmon  $E_p$  pour les différentes polarisations de la lumière incidente, sous l'effet de différentes pressions, dans les composés tétraonaux  $\text{NaAlX}_2$ .

| NaAlO <sub>2</sub> | Pression (GPa)             | 0      | 4      | 8      | 12     | 16     |
|--------------------|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                    | $E_p^{  }(\omega)$ (eV)    | 22,504 | 23,095 | 23,400 | 23,920 | 24,358 |
|                    | $E_p^{\perp}(\omega)$ (eV) | 22,169 | 23,021 | 23,548 | 24,107 | 24,583 |

| NaAlS <sub>2</sub> | Pression (GPa)             | 0      | 10     | 20     | 30     | 40     | 50     |
|--------------------|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                    | $E_p^{  }(\omega)$ (eV)    | 17,919 | 19,374 | 20,194 | 20,801 | 21,294 | 21,716 |
|                    | $E_p^{\perp}(\omega)$ (eV) | 17,885 | 19,202 | 19,986 | 20,627 | 21,119 | 21,506 |

| NaAlSe <sub>2</sub> | Pression (GPa)             | 0      | 4      | 8      | 12     | 16     |
|---------------------|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                     | $E_p^{  }(\omega)$ (eV)    | 17,388 | 18,268 | 18,904 | 19,388 | 19,752 |
|                     | $E_p^{\perp}(\omega)$ (eV) | 17,275 | 18,193 | 18,790 | 19,160 | 19,523 |

| NaAlTe <sub>2</sub> | Pression (GPa)             | 0      | 4      | 8      | 12     | 16     |
|---------------------|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                     | $E_p^{  }(\omega)$ (eV)    | 15,691 | 16,539 | 17,240 | 17,737 | 18,156 |
|                     | $E_p^{\perp}(\omega)$ (eV) | 15,728 | 16,501 | 17,127 | 17,511 | 17,855 |

### III.2.6. Conclusion

Nous avons effectué une étude de l'effet de pression sur les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des quatre composés ternaires tétraonaux  $\text{NaAlX}_2$  ( $X = \text{O, S, Se, Te}$ ).

Les résultats obtenus peuvent être résumés dans les points suivants :

- L'effet de pression sur les paramètres structuraux  $a$  et  $c$  ainsi que le volume de la maille conventionnelle  $V$  des structures tétraonales des quatre composés ciblés dans ce travail, montrent une diminution quadratique de ces paramètres avec l'augmentation de la pression.

- L'effet de pression sur l'énergie du gap  $E_g$  calculée avec les deux approximations GGA-PBE et la HSE06 montre une variation de forme quadratique pour le composé  $\text{NaAlO}_2$  avec l'augmentation de la pression hydrostatique.
- Les constants élastiques  $C_{ij}$  des quatre composés tétraonaux  $\text{NaAlX}_2$  ( $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) sous l'effet de la pression sont calculés et discutés pour la première fois.
- Les variations des modules de compression  $B_H$ , cisaillement  $G_H$  et le module de Young  $E_H$  sous l'effet de pression sont calculées et discutées.
- L'étude de la stabilité mécanique de la structure tétraonale sous l'effet de pression nous a permis de prédire des changements de phase pour une pression égale à environ 10 GPa, 42 GPa et 12,3 GPa pour les composés  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{NaAlS}_2$  et  $\text{NaAlSe}_2$ , respectivement. Les résultats prédisent un changement de phase réversible à des pressions respectives, égale à 10,60 GPa et 12,65 GPa pour le composé tétraonale  $\text{NaAlTe}_2$ .
- Les courbes de l'évolution des fonctions optiques avec les rayonnements incidents pour les différentes pressions hydrostatiques appliquées sont très similaires. Généralement, ces courbes sont caractérisées par un décalage des pics vers des énergies plus élevées dans les deux composés  $\text{NaAlO}_2$  et  $\text{NaAlSe}_2$  due à l'augmentation du gap dans ces deux composés en fonction de l'augmentation de la pression. D'autre part, ce décalage des pics est dirigé vers des énergies plus basses dans les deux composés tétraonaux  $\text{NaAlS}_2$  et  $\text{NaAlTe}_2$  due à la diminution du gap avec l'augmentation de la pression.
- La variation de la constante diélectrique statiques et l'indice de réfraction statique avec la pression devient importante lorsque l'atome  $X$  du composé  $\text{NaAlX}_2$  passe de l'atome d'oxygène vers l'atome de tellure dans le tableau périodique.
- Les courbes de la fonction de perte d'énergie des électrons ELF obtenues sous l'effet des pressions dans les quatre composés tétraonaux  $\text{NaAlX}_2$  ( $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) possèdent des formes semblables, avec un déplacement des pics principales qui correspondent à la résonance du plasma vers des énergies plus élevées, avec une augmentation de l'énergie du plasmon  $E_p$  en fonction de l'augmentation de la pression.

### III.3. Changement de phase mono-tétra du composé NaAlSe<sub>2</sub> sous pression

#### III.3.1. Introduction

En 1976, Weis et al. [1] ont établi que le composé synthétisé NaAlSe<sub>2</sub> cristallise dans une structure ayant une symétrie tétragonale de groupe d'espace I4/mcm (no. 140). Dans une nouvelle étude apparue en 1991, B. Eisenmann et *al.* ont réussi la synthèse d'une nouvelle phase monoclinique du composé chalcogénure NaAlSe<sub>2</sub> qui appartient au groupe d'espace (C12/c 1) (numéro 15) avec un nombre de molécule par maille conventionnelle Z=16 [2] (Voir Figure (III.3.1)). Dans un travail théorique apparue récemment [3], nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques du composé NaAlSe<sub>2</sub> dans la phase tétragonale. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux de Weis et confirme la stabilité mécanique du cristal NaAlSe<sub>2</sub> dans cette phase. Hormis, les résultats de mesure des propriétés structurales du composé NaAlSe<sub>2</sub> dans la phase monoclinique proposé par Eisenmann, notre étude bibliographique révèle l'absence totale des résultats (expérimentale ou théorique) sur les propriétés électroniques, élastiques et optique du composé NaAlSe<sub>2</sub> dans cette phase. En conséquence, une compréhension précise des propriétés physiques du composé NaAlSe<sub>2</sub> dans la phase monoclinique est nécessaire pour découvrir ces applications technologiques potentielles.

Ce travail offre une occasion pour obtenir des informations entre les deux structures tétragonale et monoclinique du composé étudié. Ainsi, cette partie est organisée en deux étapes ; dans la première étape on a effectué une étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques, et optiques du composé monoclinique NaAlSe<sub>2</sub> à pression nulle [2]. Les calculs ont été effectués à l'aide du code CASTEP [4] qui adopte la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, combinée avec la méthode des pseudopotentiels ultrasoft [5]. Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé à l'aide de l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE [6]. Les deux critères de convergence (énergie de coupure, Nkpt) sont fixés aux valeurs suivantes : Ecut = 750 eV et Nkpt = 6×6×3. Pour le calcul des propriétés électroniques et optiques nous avons utilisé une grille d'échantillonnage de la première zone de Brillouin Nkpt= 13×13×7 et Nkpt= 17×17×9, respectivement.

Dans une deuxième étape, nous avons étudié la stabilité structurale du composé NaAlSe<sub>2</sub> dans les deux phases tétragonale et monoclinique sous l'effet de pression hydrostatique externe comprise entre 0 GPa et 4 GPa.

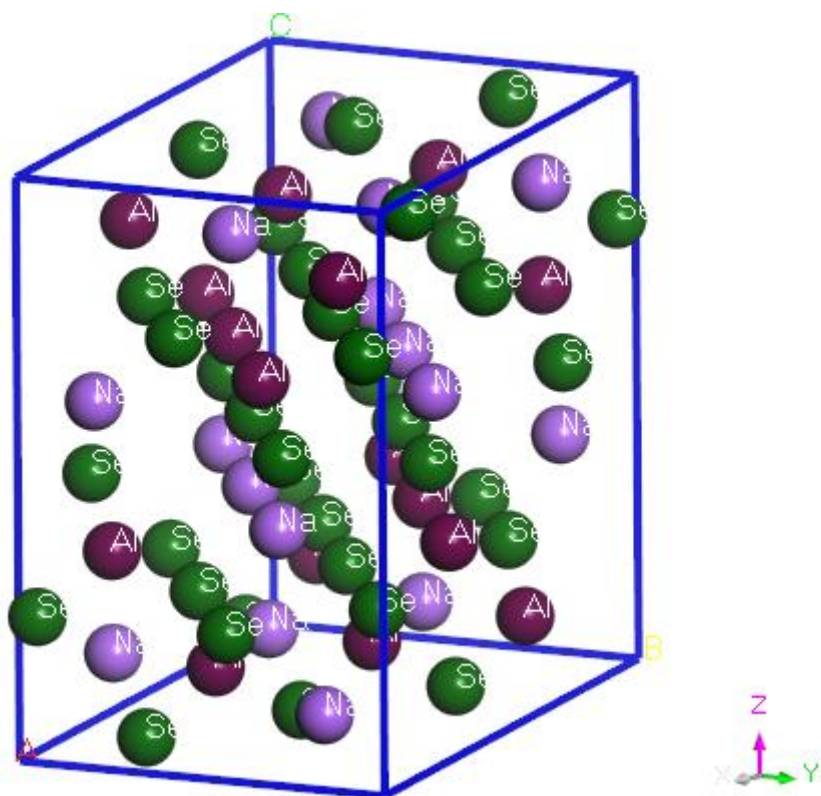


**Figure (III.3.1) :** La maille conventionnelle de la phase monoclinique du composé ternaire chalcogénure  $\text{NaAlSe}_2$  tracée à l'aide du code CASTEP.

### III.3.2. Propriété physiques du composé monoclinique $\text{NaAlSe}_2$ à pression nulle

Dans cette partie, des calculs DFT utilisant le code CASTEP ont été réalisés sur les différentes propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques du composé  $\text{NaAlSe}_2$  dans la phase monoclinique à l'équilibre (Pression nulle).

#### III.3.2.1. Propriétés structurales

Dans le but de faire l'optimisation de la géométrie de la phase monoclinique du composé  $\text{NaAlSe}_2$  on a utilisé la méthode de minimisation notée BFGS [7], (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno), et on a fixé les critères de convergence suivants :

- L'énergie totale des composés étudiés converge à  $5 \times 10^{-6} \text{ eV/atome}$ .
- La force maximale appliquée pour déplacer chaque atome soit inférieur à  $0,01 \text{ eV / \AA}$ .
- Le déplacement maximal de l'atome entre deux itération successive du calcul soit inférieur à  $5 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ .

Les paramètres de la maille conventionnelle dans la structure monoclinique du composé ternaire  $\text{NaAlSe}_2$  calculés à l'aide de l'approximation GGA-PBE à pression nulle sont listés dans le **Tableau (III.3.1)** comparés avec les résultats expérimentaux disponible dans la littérature [2].

**Tableau (III.3.1) :** Paramètres de maille  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , l'angle  $\beta$ , et le volume  $V$  de la maille conventionnelle du composé monoclinique  $\text{NaAlSe}_2$  calculés à l'aide de l'approximation GGA-PBE à 0 GPa comparé à d'autres résultats expérimentaux.

| Composé             | $a$ (Å)             | $b$ (Å)             | $c$ (Å)             | $\beta$ (°)         | $V$ (Å <sup>3</sup> ) |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|
| NaAlSe <sub>2</sub> | 10,762              | 10,745              | 14,266              | 101,27              | 1 649,71              |
|                     | 10,720 <sup>a</sup> | 10,708 <sup>a</sup> | 14,126 <sup>a</sup> | 100,90 <sup>a</sup> | 1592,27 <sup>a</sup>  |

<sup>a</sup> Exp [2]

Les déviations entre nos résultats de calcul et les données expérimentales concernant le paramètre de maille sont,  $a$  (0,39%),  $b$  (0,34%),  $c$  (0,99%). Concernant le volume de la maille conventionnelle  $V$  cette déviation par rapport au résultat expérimentale est de l'ordre de 3.6%. D'autre part une comparaison entre les positions atomiques calculées et expérimentales [2] montre un très bon accord entre les deux, comme il est montré dans le **Tableau (III.3.2)**.

**Tableau (III.3.2) :** Positions atomiques calculées et expérimentales de composé monoclinique  $\text{NaAlSe}_2$ .

| Composé             | W.P |    | x      |        | y      |        | z      |        |
|---------------------|-----|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                     |     |    | Cal    | Exp    | Cal    | Exp    | Cal    | Exp    |
| NaAlSe <sub>2</sub> | Na1 | 8f | 0,4678 | 0,4664 | 0,3124 | 0,3128 | 0,1179 | 0,1195 |
|                     | Na2 | 8f | 0,2789 | 0,2825 | 0,0635 | 0,0610 | 0,3747 | 0,3780 |
|                     | Al1 | 8f | 0,0966 | 0,0992 | 0,1915 | 0,1877 | 0,1528 | 0,1520 |
|                     | Al2 | 8f | 0,1493 | 0,1478 | 0,4394 | 0,4357 | 0,3463 | 0,3480 |
|                     | Se1 | 4e | 0      | 0      | 0,0556 | 0,0510 | 0,25   | 0,25   |
|                     | Se2 | 4e | 0      | 0      | 0,5743 | 0,5679 | 0,25   | 0,25   |
|                     | Se3 | 8f | 0,1975 | 0,2000 | 0,0648 | 0,0627 | 0,0526 | 0,0504 |
|                     | Se4 | 8f | 0,2568 | 0,2563 | 0,3150 | 0,3148 | 0,2489 | 0,2502 |
|                     | Se5 | 8f | 0,0559 | 0,0505 | 0,3140 | 0,3119 | 0,4507 | 0,4528 |

### III.3.2.2. Propriétés électroniques du composé monoclinique $\text{NaAlSe}_2$

#### III.3.2.2.1. Structure des bandes d'énergie

La structure des bandes d'énergie du composé monoclinique  $\text{NaAlSe}_2$  calculée à une pression nulle à l'aide de l'approximation du gradient généralisée GGA-PBE, est représentée dans la **Figure (III.3.2)**. Cette figure montre clairement la nature semi-conductrice de ce composé. D'autre part, on constate que le maximum de la bande de valence (VBM) est situé au point V de la zone de Brillouin, et le minimum de la bande de conduction (CBM) est localisé au point  $\Gamma$ , et par conséquent ce composé a un gap d'énergie indirect de type (V-  $\Gamma$ ) avec une énergie du gap  $E_g = 2,417$  eV. Il convient de rappeler que la fonctionnelle GGA-PBE tend à sous-estimer considérablement la bande interdite. Pour améliorer la valeur du gap, souvent on utilise la fonctionnelle hybride HSE06 qui semble capable d'estimer une valeur du gap très proche de celle donnée par la mesure. La structure de bande obtenue est représentée dans la **Figure**

(III.3.3). On peut noter que cette figure montre aussi la nature semi-conductrice du composé monoclinique NaAlSe<sub>2</sub> avec un gap indirect de type (V-  $\Gamma$ ) et une énergie  $E_g = 3,526$  eV. En vue de l'absence des résultats expérimentaux ou théoriques sur la valeur du gap, nous considérons notre valeur calculer avec HSE06 comme une meilleure estimation de la valeur réelle de la bande interdite du semi-conducteur NaAlSe<sub>2</sub> dans la phase monoclinique à pression nulle.

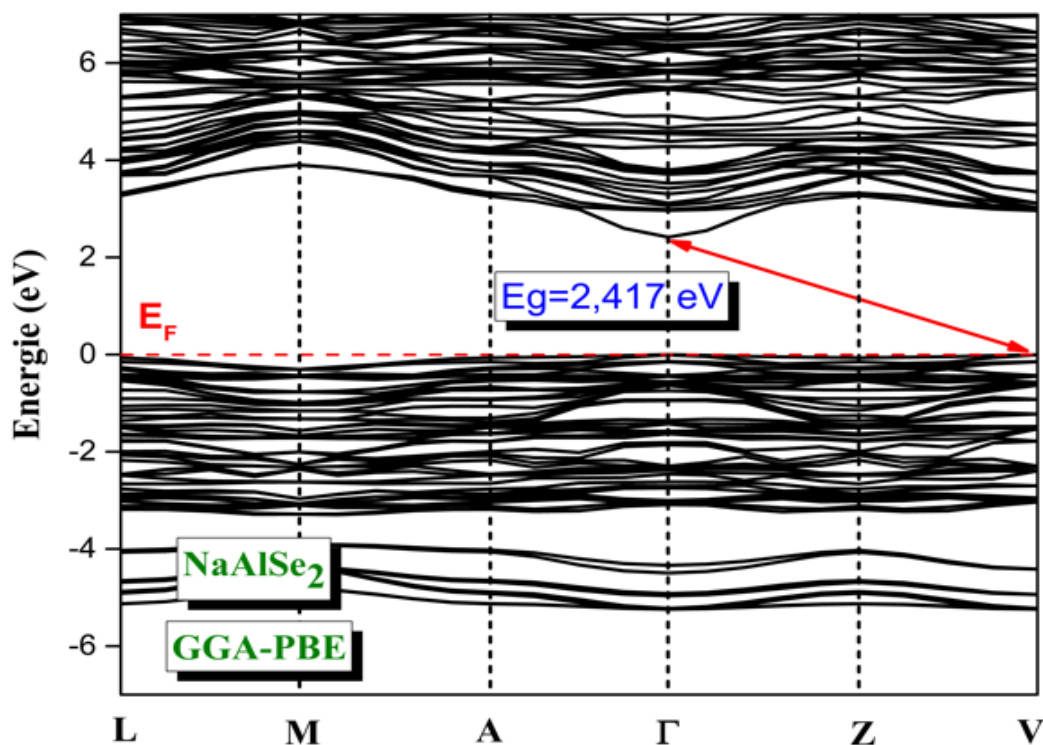


**Figure (III.3.2) :** Structure des bandes d'énergie du composé monoclinique NaAlSe<sub>2</sub>, selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin calculée avec l'approximation GGA-PBE.

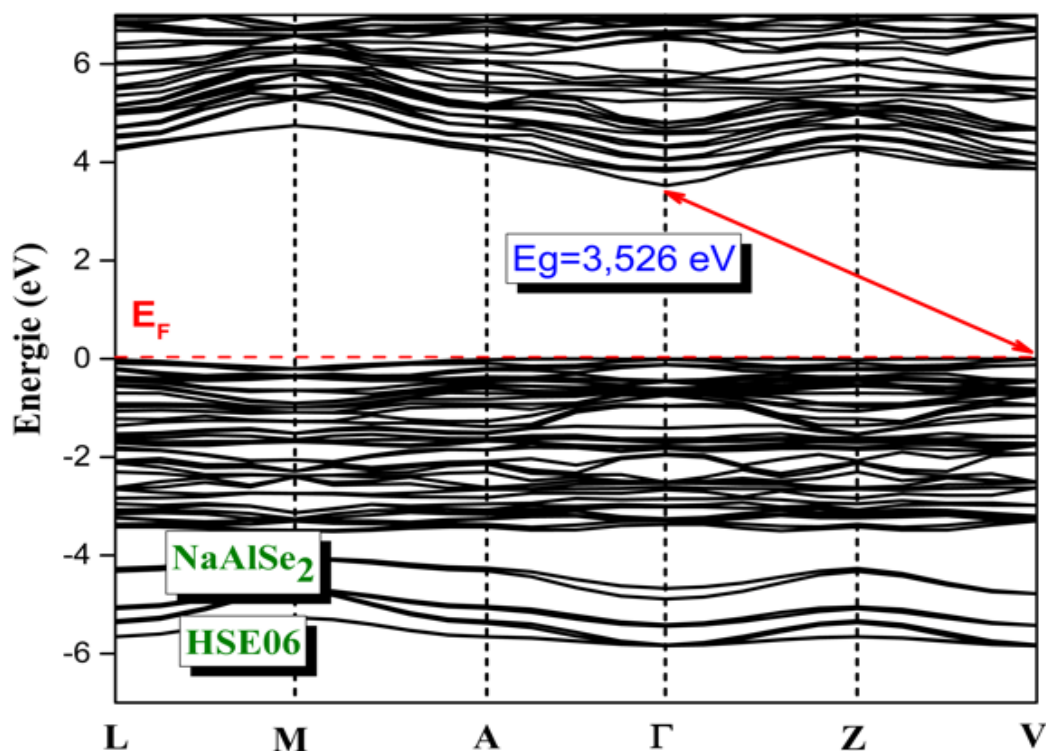


**Figure (III.3.3) :** Structure des bandes d'énergie du composé monoclinique  $\text{NaAlSe}_2$ , selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin calculée avec l'approximation HSE06.

### III.3.2.2.2 Densité d'états électronique

Pour mettre en évidence la contribution des orbitales dans la structure des bandes d'énergie, nous avons calculé la densité d'états totale (TDOS) et les densités d'états partielles (PDOS) pour le composé monoclinique étudié  $\text{NaAlSe}_2$  à l'aide de l'approximation du gradient généralisée GGA-PBE. Les diagrammes DOS sont représentés dans la **Figure (III.3.4)** dans un intervalle d'énergie de  $[-15\text{eV}, +15\text{eV}]$ .

La **Figure (III.3.4)** montre que la densité d'états au niveau de Fermi résulte principalement d'états occupés Se-p avec une contribution significative des états Al-p et une très faible contribution des états Na-p. En dessous du niveau de Fermi à environ  $-5\text{eV}$ , on peut voir un chevauchement significatif entre les orbitales Se-p et Al-s, indiquant une forte hybridation s-p. Cette remarque montre que la liaison Al-Se présente un caractère covalent. D'autre part une autre bande de valence est située à environ  $-12\text{eV}$  vient principalement des états Se-s avec une importante contribution des états occupés Al-s et Al-p, plus une faible contribution des états Na-s et Na-p. Le DOS au-dessus du niveau de Fermi dans la bande de conduction est dérivé des

états électroniques inoccupés des atomes de Na et Al avec une contribution inférieure de l'atome du Sélénium Se. Il est important de signaler que l'atome de sodium Na a une très faible contribution dans les bandes de valence par contre cette contribution devienne très importante dans la bande de conduction. Le maximum de la bande de valence est associé principalement aux états Se-p et le minimum de la bande de conduction vient des états inoccupés Na-s.

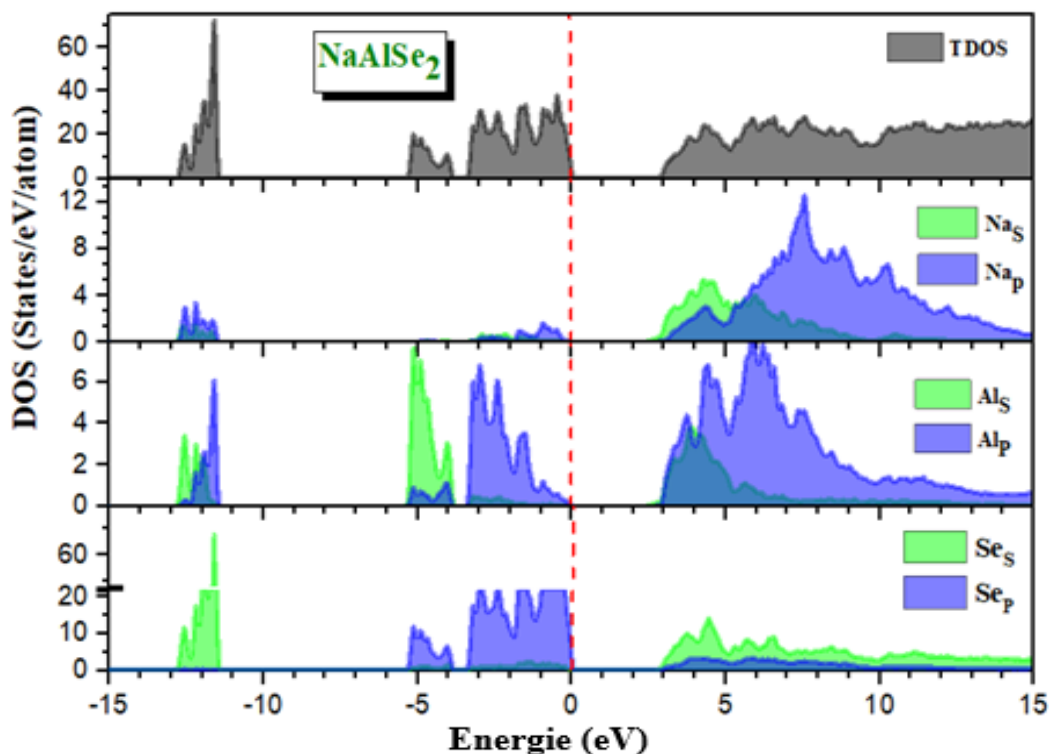


**Figure (III.3.4) :** Diagrammes de la densité d'états électroniques pour le composé monoclinique  $\text{NaAlSe}_2$ , calculé à l'aide de l'approximation (GGA-PBE).

### III.3.2.3. Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques d'un cristal avec une symétrie monoclinique sont décrites par le tenseur d'élasticité  $C_{ij}$  composé de 13 éléments des constantes élastiques indépendantes:  $C_{11}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{55}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{15}$ ,  $C_{23}$ ,  $C_{25}$ ,  $C_{35}$ , and  $C_{46}$  [8]. Les valeurs obtenues à l'aide de l'approximation du gradient généralisée GGA-PBE, sont présentées dans le [Tableau \(III.3.3\)](#).

A partir de ce tableau on constate que la valeur de la constante  $C_{33}$  est supérieure aux autres constantes élastiques suivies de  $C_{22}$ ,  $C_{11}$  ce qui suggère que la résistance du composé  $\text{NaAlSe}_2$  aux déformations de compressions suivant la direction  $[001]$  est plus importante que celle enregistrée dans les directions  $[100]$  et  $[010]$ . Les valeurs obtenues des  $C_{ij}$  vérifient les critères de stabilité pour une structure monoclinique (Voir chapitre I) :

Ces résultats, confirment la stabilité mécanique de la structure monoclinique  $\text{NaAlSe}_2$  à pression nulle.

**Tableau (III.3.3) :** Valeurs calculées des constantes élastiques  $C_{ij}$ , de la phase monoclinique du composé  $\text{NaAlSe}_2$  à pression nulle, en utilisant l'approximation GGA-PBE.

| Composé             | Constants élastiques (GPa) |        |
|---------------------|----------------------------|--------|
| NaAlSe <sub>2</sub> | $C_{11}$                   | 59,577 |
|                     | $C_{22}$                   | 60,863 |
|                     | $C_{33}$                   | 68,619 |
|                     | $C_{44}$                   | 23,851 |
|                     | $C_{55}$                   | 20,359 |
|                     | $C_{66}$                   | 15,312 |
|                     | $C_{12}$                   | 39,354 |
|                     | $C_{13}$                   | 25,552 |
|                     | $C_{15}$                   | 3,267  |
|                     | $C_{23}$                   | 27,634 |
|                     | $C_{25}$                   | -1,561 |
|                     | $C_{35}$                   | 1,128  |
|                     | $C_{46}$                   | -6,281 |

Les valeurs calculées du module de compression  $B$ , module de cisaillement  $G$ , module de Young  $E$ , rapport de poisson  $\nu$ , dureté Vickers  $H_V$ , le facteur d'anisotropie universel  $A^U$ , température de Debye  $\theta_D$  et la vitesse moyenne de l'onde élastique  $v_m$  de la phase monoclinique du composé  $\text{NaAlSe}_2$  à pression nulle sont listés dans le **Tableau (III.3.4)**.

La valeur calculée du module de compression  $B_H$  est supérieure que celle du module de cisaillement  $G_H$  ce qui signifie que la résistance du matériau contre les déformations de compression est plus grande que sa résistance aux déformations de formes. D'autre part, la valeur calculée du rapport de Pugh  $B_H/G_H$  est supérieure à la valeur critique de 1,75 qui sépare entre les matériaux ductiles et fragiles, montre que le composé monoclinique  $\text{NaAlSe}_2$  est ductile (malléable) à pression nulle. L'anisotropie élastique peut avoir des effets considérables sur la durabilité du matériel par la formation des microfissures, donc ce paramètre joue un rôle pratique important pas moins que les autres paramètres [9]. La petite déviation du facteur

d'anisotropie universel  $A^U$  par rapport au zéro montre la présence d'une faible anisotropie élastique dans le composé monoclinique  $\text{NaAlSe}_2$  à l'équilibre.

Il est important à noter ici qu'il n'y a aucun résultats théoriques ou expérimentaux trouvés dans la littérature concernant les constants élastiques  $C_{ij}$  ou les modules d'élasticité, pour les comparés avec les résultats obtenues dans cette étude. Par conséquent, nous considérons les résultats obtenus comme la première estimation des propriétés élastiques du composé monoclinique  $\text{NaAlSe}_2$  qui attendent toujours une confirmation expérimentale.

**Tableau (III.3.4) :** Valeurs calculées avec l'approximation GGA-PBE, de module de compression  $B$ , module de cisaillement  $G$ , module de Young  $E$ , rapport de poisson  $\nu$ , dureté de Vickers  $H_V$ , le facteur d'anisotropie universel  $A^U$ , température de Debye  $\theta_D$  et la vitesse moyenne de l'onde élastique  $v_m$  du composé monoclinique  $\text{NaAlSe}_2$  à pression nulle.

| Composé           | Modules élastiques (GPa) |          |
|-------------------|--------------------------|----------|
| $\text{NaAlSe}_2$ | $B_H$                    | 41,509   |
|                   | $B_V$                    | 41,571   |
|                   | $B_R$                    | 41,447   |
|                   | $G_H$                    | 17,090   |
|                   | $G_V$                    | 18,339   |
|                   | $G_R$                    | 15,841   |
|                   | $B_H/G_H$                | 2,428    |
|                   | $E_H$                    | 45,083   |
|                   | $\nu$                    | 0,319    |
|                   | $A^U$                    | 0,791    |
|                   | $H_V$                    | 2,502    |
|                   | $\theta_D$               | 251,420  |
|                   | $v_m$                    | 2478,407 |

### III.3.2.4. Propriétés optiques

#### III.3.2.4.1. La fonction diélectrique

Les variations de la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  et imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique à l'équilibre dans le composé monoclinique  $\text{NaAlSe}_2$  en fonction de l'énergie des photons incidents pour un intervalle d'énergie de [0 eV, 20 eV], avec différentes polarisations de la lumière incidente selon les trois directions [100], [010] et [001] sont calculées à l'aide de l'approximation du gradient généralisée GGA-PBE, et sont représentées dans la **Figure (III.3.5)**. A partir de cette figure, on peut remarquer que les courbes de la fonction diélectrique (partie réelle et imaginaire), des rayonnements incidents avec les deux polarisations  $\vec{E} // [100]$  et  $\vec{E} // [010]$  se différencient légèrement, ce qui montre la présence d'une faible anisotropie optique selon ces deux directions, mais cette différence des courbes optiques est beaucoup plus évidente

dans la 3<sup>ème</sup> direction de polarisations de l'onde incidente pour  $\vec{E} // [001]$ , cela suggère la présence d'une anisotropie optique dans le composé monoclinique NaAlSe<sub>2</sub>. La constante diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$ , peut être calculé à partir de la courbe de la partie réelle de la fonction diélectrique. Les valeurs calculées de  $\epsilon_1(0)$  pour les rayonnements incidents polarisés le long des directions [100], [010] et [001] sont respectivement : 5,388, 5,390 et 5,259. D'autre part, on constate que la courbe de la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  augmente en fonction de l'augmentation de l'énergie du photon incident pour atteindre sa valeur maximale à environ 4,02 eV et 4,169 eV respectivement pour les polarisations de la lumière incidente  $\vec{E} // [100]$  ( $\vec{E} // [010]$ ) et  $\vec{E} // [001]$ . La courbe de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  nous donne une bonne idée sur le phénomène d'absorption dans le composé. Selon la courbe  $\epsilon_2(\omega)$ , on constate que l'absorption dans le composé monoclinique NaAlSe<sub>2</sub> est très faible dans le domaine de la lumière visible, mais elle prend son importance dans le domaine du spectre ultraviolet de l'onde électromagnétique.

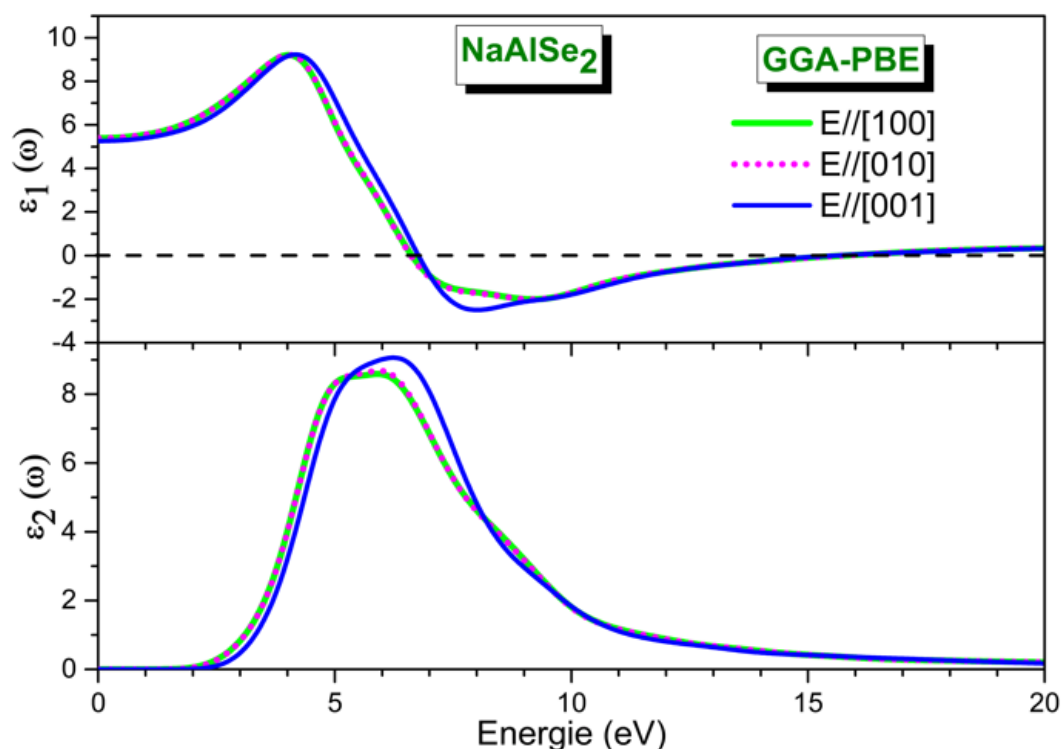


**Figure (III.3.5) :** Variations de la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique du composé monoclinique NaAlSe<sub>2</sub> en fonction de l'énergie du photon incident pour différentes polarisations de la lumière incidente. Calculée avec la GGA-PBE.

#### III.3.2.4.2. L'indice de réfraction complexe

La variation de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  dans le composé monoclinique NaAlSe<sub>2</sub> en fonction de l'énergie des photons incidents pour différentes

polarisations de la lumière incidente, est calculée à l'aide de l'approximation GGA-PBE, est montrée dans la **Figure (III.3.6)**. Ces courbes exposent une très faible anisotropie optiques suivants les deux directions [100] et [010], mais cette anisotropie devienne plus importante selon la direction [001]. L'augmentation de l'énergie des photons incidents est accompagnée par une augmentation de l'indice de réfraction, jusqu'à une valeur maximale de  $n(\omega)$  à environ 4,244 eV pour les deux polarisations selon les deux directions [100] et [010], et pour une énergie d'environ 4,392 eV selon la direction de polarisation [001]. Les valeurs calculées de l'indice de réfraction statiques  $n(0)$  sont respectivement 2,320, 2,322, 2,293 selon les trois directions de polarisations [100], [010] et [001].

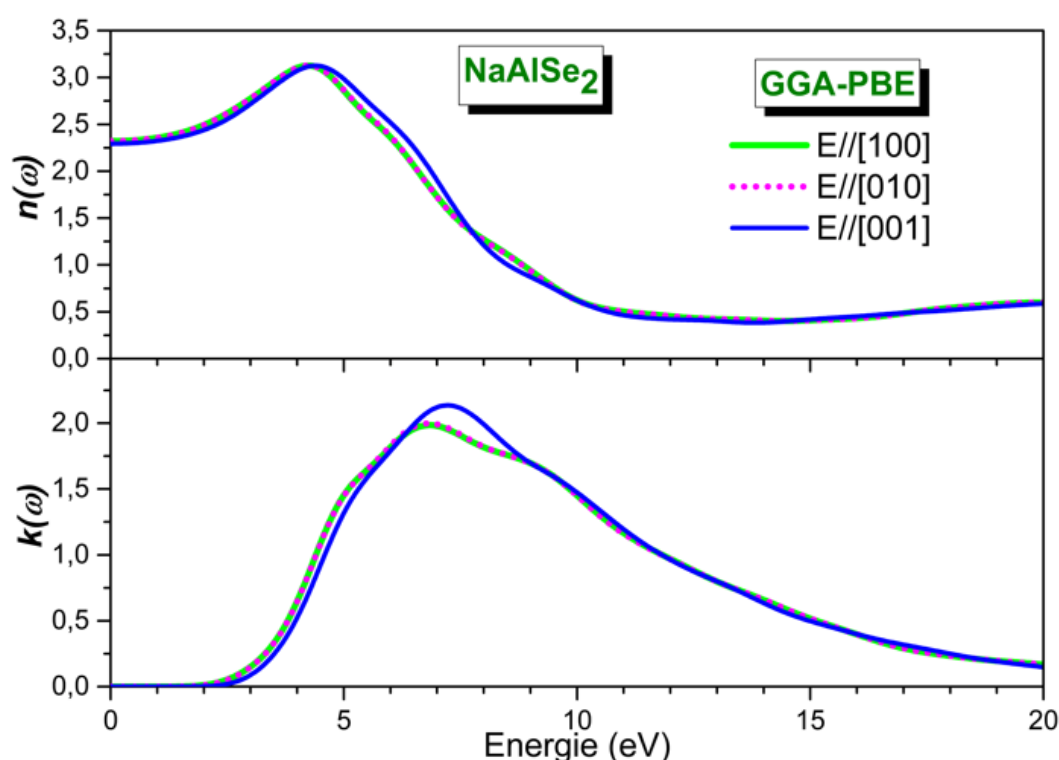


**Figure (III.3.6) :** Evolution de l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  du composé monoclinique NaAlSe<sub>2</sub> en fonction de l'énergie du photon incident, pour différentes polarisations de la lumière, calculée avec la GGA-PBE.

#### III.3.2.4.3. Le coefficient d'absorption

L'évolution du coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  à pression nulle dans le composé monoclinique NaAlSe<sub>2</sub>, est calculée à l'aide de l'approximation GGA-PBE, en fonction de l'énergie des photons incidents pour les trois polarisations de la lumière incidente selon les trois directions principales [100], [010] et [001], est illustrée sur la **Figure (III.3.7)**. Cette figure montre clairement une faible absorption dans le composé monoclinique NaAlSe<sub>2</sub> de la lumière dans le domaine du visible déterminé dans la figure par les lignes pointillées marrons verticales. Cette

absorption augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons incidents, elle atteint sa valeur maximale dans le domaine du spectre ultraviolet à environ 9,146 eV et 7,772 eV, respectivement, pour les polarisations de la lumière le long des directions [100] ([010]) et [001], puis elle diminue de façon continue avec l'augmentation de l'énergie du photon incident.

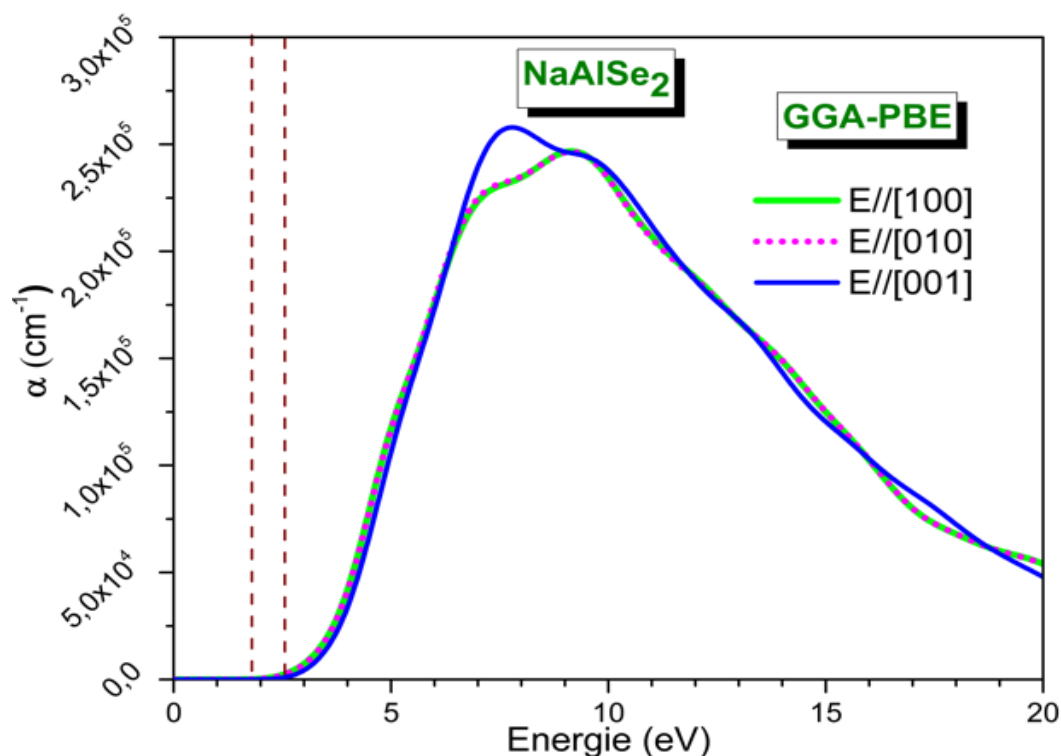


**Figure (III.3.7) :** Evolutions de coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  du composé monoclinique  $\text{NaAlSe}_2$  en fonction de l'énergie du photon incident pour différentes polarisations de la lumière incidente, calculée avec la GGA-PBE. Les lignes pointillées marrons verticales déterminent les frontières du spectre visible.

#### III.3.2.4.4. La fonction de perte d'énergie de l'électron ELF

Les variations de la fonction de perte d'énergie de l'électron  $L(\omega)$  à l'équilibre dans le composé monoclinique  $\text{NaAlSe}_2$  en fonction de l'énergie des photons incidents pour différentes polarisations de la lumière incidente selon les trois directions [100], [010] et [001] sont calculées et montrées dans la **Figure (III.3.8)**. Nous savons que le pic principal de la fonction de perte d'énergie de l'électron correspond à une excitation collective des électrons dans le matériau dans laquelle ils transfèrent l'énergie au milieu, ce phénomène est appelé la résonance du plasma, et la fréquence correspondante est appelée la fréquence de plasma. Les pics principaux pour la polarisation de la lumière selon les deux directions [100] et [010] sont situés à presque la même énergie du photon incident, égale 16,425 eV qui représente l'énergie du plasmon  $E_p$ , par contre, ce pic maximum est situé à environ  $E_p = 16,35$  eV pour la direction de polarisation de la lumière incidente [001].

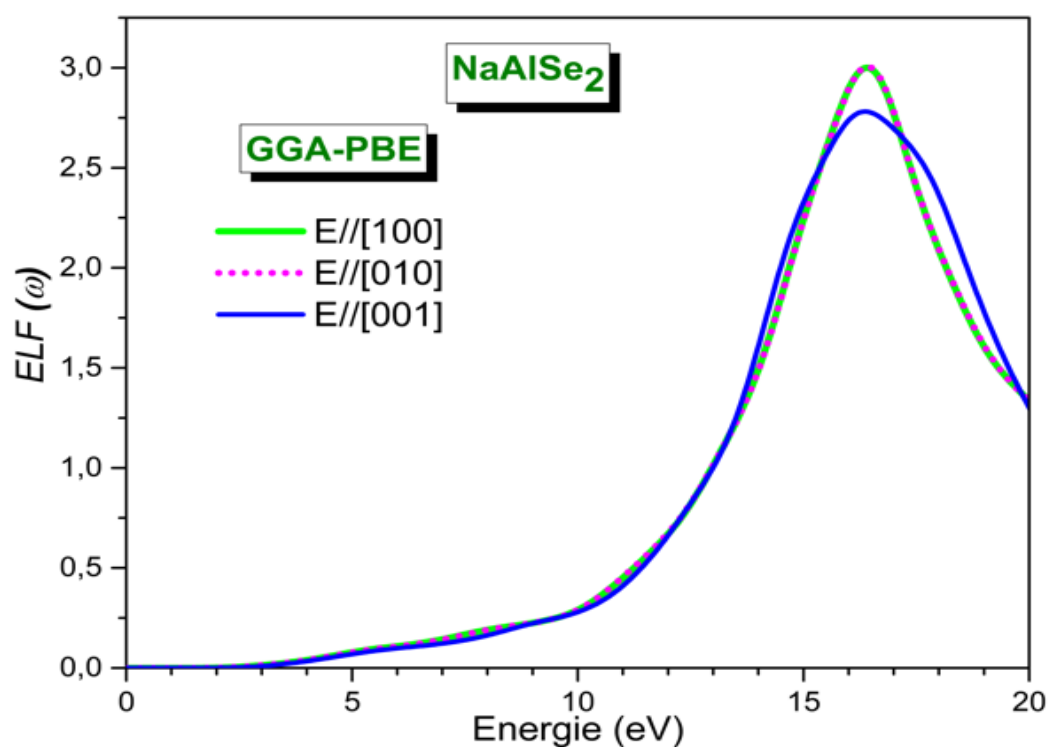


**Figure (III.3.8) :** Evolution de la fonction de perte d'énergie de l'électron  $ELF(\omega)$  dans le composé monoclinique  $NaAlSe_2$  en fonction de l'énergie du photon incident, pour différentes polarisations de la lumière, calculée avec la GGA-PBE.

#### III.3.2.4.5. La réflectivité

L'évolution de la réflectivité  $R(\omega)$  dans le composé monoclinique  $NaAlSe_2$  à pression nulle, est calculée à l'aide de l'approximation GGA-PBE, en fonction de l'énergie des photons incidents pour les trois polarisations de la lumière incidente selon les trois directions principales [100], [010] et [001], est représentée dans la [Figure \(III.3.9\)](#). Les courbes de la réflectivité montrent au début une augmentation de  $R(\omega)$  avec l'augmentation de l'énergie du photon incident jusqu'à une valeur maximale située à environ 10,07 eV et 10,44 eV pour les polarisations de la lumière incidente suivant les directions [100] ([010]) et [001]. Une très faible anisotropie est remarquée entre les courbes des deux directions de polarisations [100] et [010].

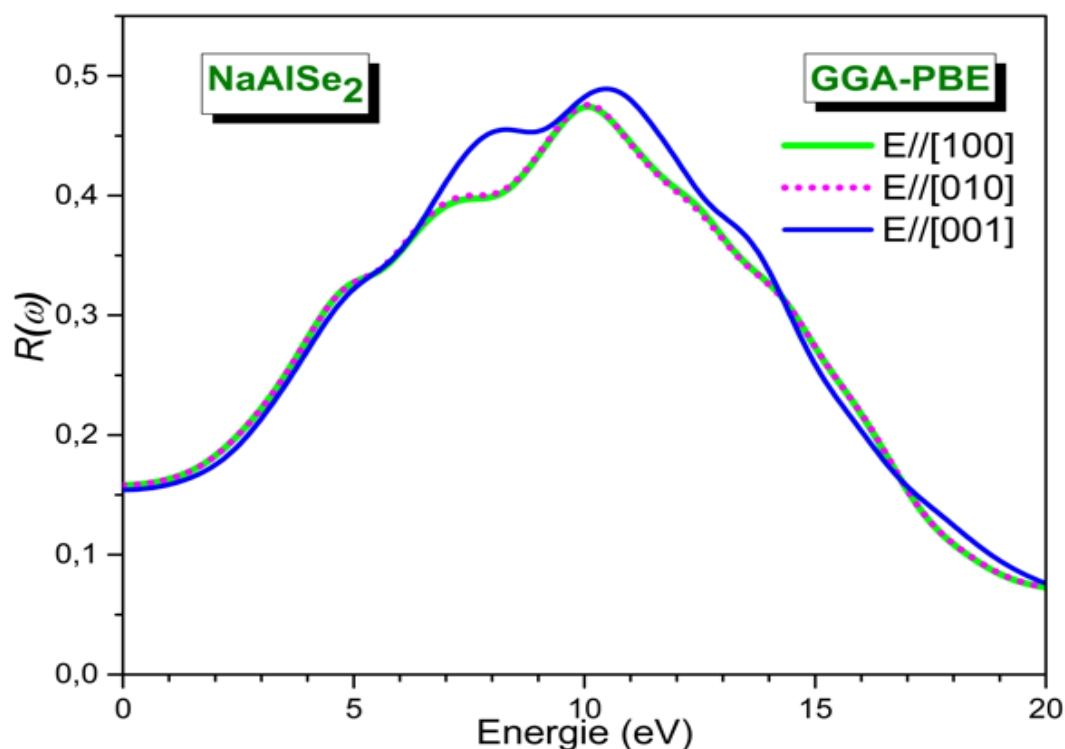


**Figure (III.3.9) :** Evolution de la réflectivité  $R(\omega)$  dans le composé monoclinique  $\text{NaAlSe}_2$  en fonction de l'énergie du photon incident, pour différentes polarisations de la lumière calculée avec la GGA-PBE.

### III.3.3. Changement de phase mono-tétra du composé $\text{NaAlSe}_2$

La littérature rapporte l'existence de deux polymorphes du composé  $\text{NaAlSe}_2$ . Dans les conditions de pression nulle, le composé peut cristalliser dans la structure tétragonale [1] ou monoclinique [2]. Dans cette partie, nous avons étudié l'évolution de l'énergie totale du composé  $\text{NaAlSe}_2$  dans les deux phases en fonction de la pression. Nous avons appliqué des pressions variant de 0 GPa jusqu'à 4 GPa avec un pas de 1 GPa. La variation de la fonction de l'enthalpie  $H$  du composé  $\text{NaAlSe}_2$  dans les deux phases est illustrée sur la Figure (III.3.10).

Nous savons que la structure la plus stable possède l'énergie la plus basse, donc à partir de cette figure nous pouvons dire que la structure la plus stable du composé ternaire chalcogénure  $\text{NaAlSe}_2$  à pression nulle est la phase monoclinique. D'autre part cette figure montre une intersection entre les deux enthalpies  $H$  à une pression d'environ 2 GPa. Après cette pression la phase tétragonale devient la plus stable. Ce résultat prédit un changement de phase monoclinique-tétragonale du composé ternaire chalcogénure  $\text{NaAlSe}_2$  à une pression d'environ 2 GPa.

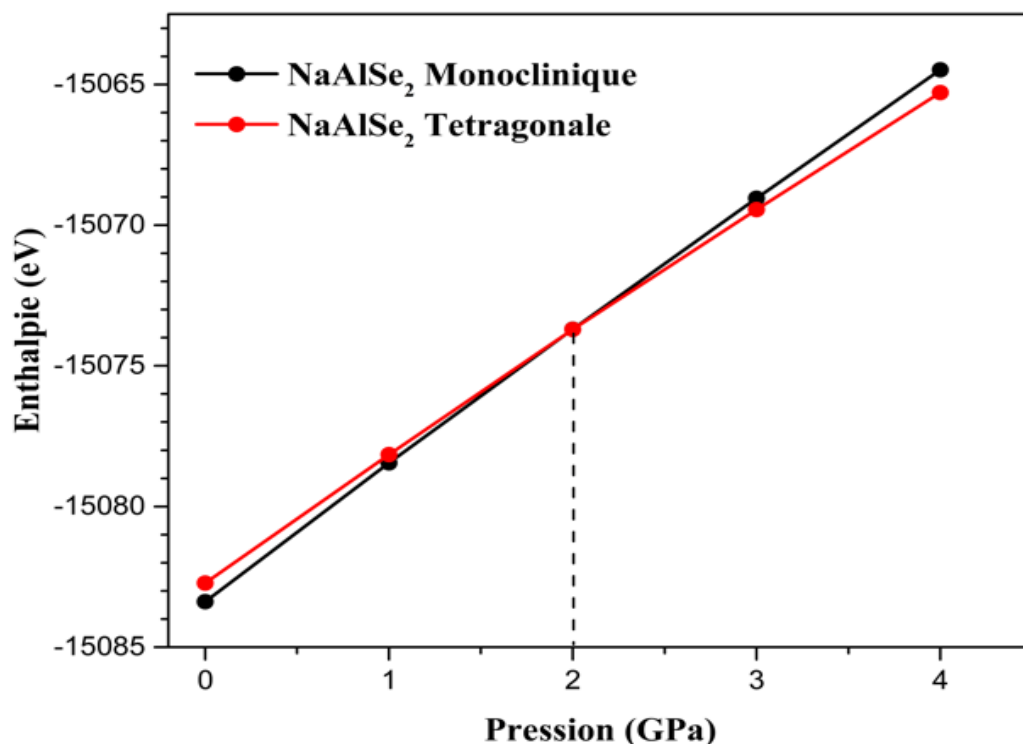


**Figure (III.3.10) :** Variations de l'enthalpie  $H$  des deux phases tétragonale et monoclinique du composé  $\text{NaAlSe}_2$ , sous l'effet de différentes pressions.

### III.3.4. Conclusion

Nous avons réalisé une étude ab-initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques, et optiques du composé ternaire monoclinique  $\text{NaAlSe}_2$  à pression nulle. Les calculs sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, combinée avec la méthode des pseudopotentiels ultrasoft et la fonctionnelle GGA-PBE. Nous pouvons résumer les résultats obtenues dans les points suivants :

- Les paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  et les positions atomiques calculées à l'aide de l'approximation GGA-PBE pour la structure monoclinique  $\text{NaAlSe}_2$  sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles dans la littérature.
- Les deux structures des bandes d'énergie calculées avec les deux approches GGA-PBE et HSE06 montrent la nature semi-conductrice du composé ternaire monoclinique  $\text{NaAlSe}_2$ , qui possède un gap indirect de type (V-  $\Gamma$ ).
- Les constantes élastiques et les modules d'élasticités sont calculés pour la première fois. Les valeurs obtenues des  $C_{ij}$ , confirment la stabilité mécanique de la phase monoclinique  $\text{NaAlSe}_2$  à pression nulle. La valeur calculée du rapport de Pugh montre le comportement ductile du composé monoclinique  $\text{NaAlSe}_2$ .

- La valeur calculée du facteur d'anisotropie universel  $A^U$  montre la présence d'une faible anisotropie élastique dans le composé monoclinique étudié à l'équilibre.
- Toutes les propriétés optiques (fonction diélectrique, absorption, indice de réfraction complexe, fonction de perte d'énergie de l'électron ELF, la réflectivité) de la phase monoclinique du composé ternaire chalcogénure  $\text{NaAlSe}_2$ , sont évalués et discutés.
- Toutes les courbes des propriétés optiques montrent une faible anisotropie optique pour les deux polarisations de la lumière incidente selon les deux directions [100] et [010]. Avec plus d'anisotropie optique dans la 3<sup>ème</sup> direction [001].
- Les courbes obtenues de l'absorption selon les différentes polarisations de la lumière incidente à pression nulle, montrent que le composé monoclinique  $\text{NaAlSe}_2$  possède une faible absorption de la lumière dans le domaine du spectre visible, mais cette absorption devient plus importante dans le domaine ultraviolet du spectre de l'onde électromagnétique.
- A partir de la courbe de la fonction de perte d'énergie de l'électron ELF nous avons calculé l'énergie du plasmon  $E_p$  correspondante à la résonance du plasma dans le composé monoclinique  $\text{NaAlSe}_2$ .
- En appliquant des pressions hydrostatiques externes sur les deux phases, monoclinique et tétragonale du composé ternaire  $\text{NaAlSe}_2$  et par le calcul de l'enthalpie, on a prédit l'existence d'un changement de phase monoclinique-tétragonale pour le composé ternaire chalcogénure  $\text{NaAlSe}_2$  à une pression d'environ 2 GPa.

**Bibliographie :**

- [1] J. Weis, H. Schäfer, and G. Schön, *Neue ternäre Telluride und Selenide der Alkalimetalle mit Elementen der 3. Hauptgruppe.: New Ternary Element (I)/Element (III)-Tellurides and Selenides*. Zeitschrift für Naturforschung B, 1976. **31**(10): p. 1336-1340.
- [2] B. Eisenmann, A. Hofmann, *Crystal structure of sodium phyllo-di-selenidoaluminate, NaAlSe<sub>2</sub>*, Zeitschrift für Kristallographie 197, 171-172 (1991).
- [3] T. Helaimia, A. Benmakhlouf, et al. *A comprehensive study of the structural, elastic, electronic, and optical properties of the tetragonal sodium chalcogenides NaAlX<sub>2</sub> (X= O, S, Se, Te)*, Philosophical Magazine. 2021.
- [4] S.J. Clark, et al., *First principles methods using CASTEP*. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 2005. 220(5-6): p. 567-570.
- [5] D. Vanderbilt, *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. Physical review B, 1990. 41(11): p. 7892.
- [6] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*. Physical review letters, 1996. 77(18): p. 3865.
- [7] T.H. Fischer, and J. Almlof, *General methods for geometry and wave function optimization*. The Journal of Physical Chemistry, 1992. 96(24): p. 9768-9774.
- [8] C. Zener, *Elasticity and Anelasticity of Metals*, p. 14. Univ. Of Chicago Press (1948).
- [9] Š. Masys, V. Jonauskas, *Elastic properties of rhombohedral, cubic, and monoclinic phases of LaNiO<sub>3</sub> by first principles calculations*. Computational Materials Science, 108 (2015) 153-159.

### Conclusion générale

Dans ce travail nous avons effectué une investigation des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des quatre composés tétraonaux ternaires chalcogénures  $\text{NaAlX}_2$  ( $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) à pression nulle dans la première partie, et ensuite sous l'effet de la pression hydrostatique. Le calcul ab-initio réalisé est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, combiné avec la méthode des pseudopotentiel ultrasoft, l'énergie d'échange et de corrélation est calculée principalement à l'aide de l'approximation du gradient généralisée GGA-PBE, et dans certaine partie nous avons utilisé la fonctionnelle hybride HSE06 pour la comparaison entre les résultats des deux méthodes à cause de l'absence des données expérimentales ou théoriques dans la littérature. Ce calcul est exécuté à l'aide du code CASTEP.

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

- Les paramètres structuraux  $a$  et  $c$  de la maille conventionnelle de la structure tétraonale calculés des deux composés synthétisés  $\text{NaAlSe}_2$  et  $\text{NaAlTe}_2$  sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature.
- Les positions atomiques calculées pour les deux composés synthétisés  $\text{NaAlSe}_2$  et  $\text{NaAlTe}_2$  sont en excellent accord avec les données expérimentales disponibles dans la littérature.
- Nous avons calculé les paramètres de maille  $a$  et  $c$ , et les positions atomiques des deux composés prédictibles  $\text{NaAlO}_2$  et  $\text{NaAlS}_2$ .
- L'étude des propriétés électroniques des quatre composés tétraonaux  $\text{NaAlX}_2$  ( $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) à pression nulle, montre la nature semi-conductrice de ces composés.
- Les trois premiers composés tétraonaux  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{NaAlS}_2$ ,  $\text{NaAlSe}_2$  possèdent des gaps indirects de type  $Z-\Gamma$ , par contre le quatrième composé  $\text{NaAlTe}_2$  à un gap direct de type  $Z-Z$ .
- Il y'a une diminution des valeurs calculées des gaps dans les composés en allant de :  $\text{O} \longrightarrow \text{S} \longrightarrow \text{Se} \longrightarrow \text{Te}$ .
- Les constants élastiques  $C_{ij}$ , les différents modules d'élasticité sont calculés à pression nulle pour les quatre composés  $\text{NaAlX}_2$  ( $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ).
- L'application des critères de stabilité mécanique de la phase tétraonale montrent clairement la stabilité mécanique des quatre composés tétraonaux étudiés.
- Les énergies de cohésions calculées pour les quatre composés à pression nulle ont des valeurs négatives, ce qui montrent la stabilité chimique de ces composés.
- L'étude des propriétés optiques des quatre composés tétraonaux  $\text{NaAlX}_2$  ( $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) montrent clairement la présence de l'anisotropie optiques dans ces composés.
- Les constants diélectriques statiques  $\epsilon_1(0)$  et les indices de réfraction statiques  $n(0)$  sont calculés pour les quatre composés tétraonaux.
- Les courbes tracées du coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  pour les quatre composés montrent clairement que ces composés possèdent une faible absorption de la lumière visible, mais cette absorption devienne très importante dans le domaine du spectre de l'ultraviolet.
- Les courbes de la fonction de perte d'énergie de l'électron sont calculées et tracées, et les énergies du plasmon correspondantes à la résonance du plasma sont déterminées.
- Le calcul de la biréfringence  $\Delta n(\omega)$  montre une large anisotropie optique dans les quatre composés tétraonaux  $\text{NaAlX}_2$  ( $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ).

Dans la deuxième partie de cette étude nous avons étudié l'effet de la pression hydrostatique sur les différentes propriétés physiques des quatre composés tétraonaux  $\text{NaAlX}_2$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ). On note ici que cette étude est basée principalement sur les critères de stabilité mécanique de la phase tétraonale sous l'effet de pression hydrostatique. Selon ces conditions les intervalles de pression hydrostatique appliquée sur les différents composés sont choisis comme le suivant :

- Pour les trois composés tétraonaux  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{NaAlSe}_2$  et  $\text{NaAlTe}_2$ , ces intervalles de pression sont de 0 GPa à 16 GPa, avec un pas de 4 GPa.
- Pour le composé tétraonale  $\text{NaAlS}_2$ , cet intervalle de pression est de 0 GPa à 50 GPa, avec un pas de 10 GPa.

On peut faire un petit résumé des résultats obtenus dans cette partie de l'étude dans les points suivants :

- Il y'a une diminution quadratique des deux paramètres de maille  $a$  et  $c$ , ainsi que le volume  $V$  de la maille conventionnelle en fonction de la croissance de la pression hydrostatique.
- Il y'a une variation quadratique de l'énergie du gap  $E_g$  calculé avec l'approximation GGA-PBE, et la HSE06 dans le composé tétraonale  $\text{NaAlO}_2$  en fonction de l'augmentation de la pression.
- Les constants élastiques  $C_{ij}$  et les différents modules d'élasticité sont calculés sous l'effet de pression pour les quatre composés tétraonaux  $\text{NaAlX}_2$ .
- En basant sur les critères de stabilité mécanique de la phase tétraonale sous l'effet de pression, on a prédit des changements de phase pour les trois premiers composés  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{NaAlS}_2$ , et  $\text{NaAlSe}_2$  à des pressions critiques sont 10 GPa, 42 GPa, 12,3 GPa respectivement. Pour le dernier composé tétraonale  $\text{NaAlTe}_2$  on a prédit un changement de phase réversible à les deux pressions suivantes 10,60 GPa et 12,65 GPa.
- Les courbes des deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, ainsi que les courbes de l'absorption et l'indice de réfraction ont des formes similaires en fonction de l'augmentation de la pression.
- Dans les quatre composés tétraonaux  $\text{NaAlX}_2$  il y'a une augmentation de la valeur de l'indice de réfraction avec l'augmentation de la pression.
- Dans les quatre composés tétraonaux  $\text{NaAlX}_2$  il y'a un décalage des pics principaux dans les courbes de la fonction de perte d'énergie des électrons ELF associés à la résonance du plasma vers des énergies plus élevées, avec l'augmentation de la pression.
- Généralement il y'a une augmentation de l'absorption dans les quatre composés tétraonaux  $\text{NaAlX}_2$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) avec l'augmentation de la pression.
- L'absorption dans les quatre composés tétraonaux  $\text{NaAlX}_2$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) sous l'effet de la pression, reste toujours importante dans le domaine de l'ultraviolet.

La troisième partie de cette étude est réservée à la recherche d'un changement de phase entre les deux phases tétraonale et monoclinique du composé ternaire chalcogénure  $\text{NaAlSe}_2$ . Au début on a étudié les différentes propriétés structurales, électroniques, élastiques, et optiques du composé monoclinique  $\text{NaAlSe}_2$  à pression nulle, et on résume les résultats obtenus dans les points suivants :

- Les paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  de la structure monoclinique et les positions atomiques calculées avec l'approximation GGA-PBE sont en très bon accord avec les données expérimentales disponibles dans la littérature.
- Les deux structures des bandes d'énergie du composé monoclinique  $\text{NaAlSe}_2$  calculées avec les deux approches GGA-PBE et la HSE06, montrent formellement la nature semi-conductrice de ce composé, qui possède un gap indirect de type (V-  $\Gamma$ ).
- Les constants élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{55}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{15}$ ,  $C_{23}$ ,  $C_{25}$ ,  $C_{35}$ , et  $C_{46}$  de la phase monoclinique du composé  $\text{NaAlSe}_2$  à pression nulle sont calculés.
- Les différents modules d'élasticités sont aussi calculés à pression nulle.
- Toutes les propriétés optiques (fonction diélectrique, absorption, indice de réfraction, la fonction de perte d'énergie de l'électron ELF) sont calculées et discutées à pression nulle.
- Les différentes courbes optiques calculées avec la GGA-PBE et tracées montrent l'existence d'une anisotropie optique dans le matériau.
- La courbe de l'absorption montre que le composé monoclinique  $\text{NaAlSe}_2$  possède une faible absorption de la lumière dans le visible, mais cette absorption devient plus importante dans le domaine de l'ultraviolet.

Finalement et dans le but de chercher un changement de phase entre les deux phases monoclinique et tétragonale du composé ternaire  $\text{NaAlSe}_2$ , on a appliqué des pressions entre 0 GPa et 4 GPa, et on a tracé les courbes des deux enthalpies. A partir de cette courbe on a prédit l'existence d'un changement de phase monoclinique-tétragonale pour le composé ternaire chalcogénure  $\text{NaAlSe}_2$  à une pression d'environ 2 GPa.

On note ici qu'on a publié en octobre 2021, un article international, dans un journal international (Philosophical Magazine), sur la partie de l'étude des propriétés physiques des composés  $\text{NaAlX}_2$  ( $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) à pression nulle, intitulé : *A comprehensive study of the structural, elastic, electronic, and optical properties of the tetragonal sodium chalcogenides  $\text{NaAlX}_2$  ( $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ).*

Philosophical Magazine, DOI: 10.1080/14786435.2021.1980834.

D'autre part, on a fait une communication internationale intitulée : *Pressure-induced phase transition of  $\text{NaAlSe}_2$  crystal: A DFT study*, avec la dernière partie de cette étude concernant le changement de phase mono-tétra du composé  $\text{NaAlSe}_2$  sous l'effet de pression, dans la conférence internationale : 1<sup>st</sup> International Conference on Sustainable Energy and Advanced Materials. IC-SEAM'21 April 21-22, 2021, Ouargla, Algeria.

## **Abstract :**

In this work we have, first, studied the structural, electronic, elastic and optical properties of ternary chalcogenide compounds  $\text{NaAlX}_2$  ( $X = \text{O, S, Se, Te}$ ) at zero pressure. All calculations are performed using the density functional theory, combined with the pseudopotential method, the plane wave approach and the GGA-PBE approximation. The structural calculation results at zero pressure are in good agreement with the experimental data. The electronic properties show the semiconducting nature of the studied compounds. The optical properties reveal a high absorption of light in the ultraviolet region, with a large optical anisotropy of these structures. We have also studied the effect of pressure on the structural, electronic, elastic and optical properties of the  $\text{NaAlX}_2$  compounds in pressure ranges chosen based on the criteria of the mechanical stability of the tetragonal phase. The absorption in the four compounds increases with increasing of hydrostatic pressure and always remains significant in the ultraviolet range. The calculation electronic properties of the monoclinic phase of the  $\text{NaAlSe}_2$  compound at zero pressure shows the semiconducting nature of this compound. We predict the occurrence of phase transition under pressure from monoclinic to tetragonal system of the  $\text{NaAlSe}_2$  compound at 2 GPa.

**Key words:** DFT, Structural properties, Elastic properties, Electronic Properties, Optical properties.

## **Résumé :**

Dans ce travail, nous avons, d'abord, étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés ternaires chalcogénures  $\text{NaAlX}_2$  ( $X = \text{O, S, Se, Te}$ ) à pression nulle. Tous les calculs sont effectués en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité, combinée avec la méthode du pseudopotentiel, l'approche des ondes planes et l'approximation GGA-PBE. Les résultats de calcul des propriétés structurales à pression nulle sont en bon accord avec les données expérimentales. Les propriétés électroniques montrent la nature semi-conductrice des composés étudiés. Les propriétés optiques révèlent une forte absorption de la lumière dans le domaine ultraviolet, avec une grande anisotropie optique de ces structures. Nous avons également étudié l'effet de pression sur les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés  $\text{NaAlX}_2$  dans un intervalle de pression choisis en fonction des critères de stabilité mécanique de la phase tétragonale. L'absorption dans les quatre composés augmente avec l'augmentation de la pression hydrostatique et reste toujours significative dans le domaine ultraviolet. Le calcul des propriétés électroniques de la phase monoclinique du composé  $\text{NaAlSe}_2$  à pression nulle montre le caractère semi-conducteur de ce composé. Nous avons prédit l'apparition d'une transition de phase sous pression du système monoclinique au système tétragonal du composé  $\text{NaAlSe}_2$  à 2 GPa.

**Mots-clés :** DFT, Propriétés structurales, Propriétés élastiques, Propriétés électroniques, Propriétés optiques.

## **ملخص :**

درسنا في هذا العمل الخصائص البنيوية والإلكترونية والمرونية والبصرية لمركبات الكالوجينيد الثلاثية  $\text{NaAlX}_2$  ( $X = \text{O, S, Se, Te}$ ) عند ضغط معدوم. كل الحسابات أجريت باستخدام نظرية الكثافة الدالية وطريقة أشباه الكمونات وكذا نظرية الأمواج المستوية وتقريب التدرج المعمم GGA-PBE. نتائج حساب الخصائص البنيوية عند ضغط معدوم جد متوافقة مع النتائج التجريبية. الخصائص الإلكترونية تبين الطبيعة شبه الناقلة للمركبات المدروسة. الخصائص البصرية تظهر امتصاص قوي للضوء في المجال فوق البنفسجي. مع تباين بصري كبير في هذه البنيات. كما درسنا أيضا أثر الضغط على الخصائص البنيوية والإلكترونية والمرونية والبصرية لمركبات  $\text{NaAlX}_2$  في مجالات ضغط اختبرت اعتمادا على معايير الاستقرار الميكانيكي للبنية الرباعية الزوايا. يزداد الامتصاص في المركبات الأربعة مع زيادة الضغط الهيدروستاتيكي ويبقى ذو أهمية في مجال الضوء فوق البنفسجي. حساب الخصائص الإلكترونية للطور احادي الميل للمركب  $\text{NaAlSe}_2$  عند ضغط معدوم يظهر الطبيعة شبه الناقلة لهذا المركب. تم توقع تغير في الطور تحت تأثير الضغط من النظام احادي الميل الى النظام رباعي الزوايا للمركب  $\text{NaAlSe}_2$  عند ضغط 2 جيجاباسكال.

**الكلمات المفتاحية :** نظرية الكثافة الدالية DFT. الخصائص البنيوية. الخصائص المرونية. الخصائص الإلكترونية. الخصائص البصرية.