

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمار ثليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : Physique de matériaux

Présenté par :

TOUAMDIA Nassir

THEME

**Étude théorique des propriétés structurale, électronique,
élastique et optique de composé
KBT_e2 (B = Al, In)**

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

<i>Mr. HALIT Mohamed</i>	<i>M.C.A</i>	<i>Président</i>
<i>Mr. MEBARKI Hanifi</i>	<i>M.A.A</i>	<i>Examinateur</i>
<i>Mr. BENMAKHOUF.A</i>	<i>M.C.B</i>	<i>Examinateur</i>
<i>Mr. BOUCHENAFI Mohamed</i>	<i>M.A.A</i>	<i>Encadreur</i>

Année Universitaire 2017- 2018

Dédicace

- ✦ Je dédie ce modeste travail La mémoire de mon père qui reste toujours à mon cœur.*
- ✦ A celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, Qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère.*
- ✦ A mes frères Bachir, Hossine, Messaoud, Mustapha, Aïssa et à ma sœur Messaouda,*
- ✦ A tous les membres de ma famille.*
- ✦ A tous les membres de ma promotion.*
- ✦ A mes amis, Hicham, Fodeili, Othmane , Lamén, Mohammed, Hadbi, Elhawasse, Fayçal, Hellouka et Ben ziane.*
- ✦ A tous mes professeurs.*

N. Touamdia

Remerciement

Avant toute chose, Nous remercierons ALLAH le tout puissant, de nous avoir donnée la force et la patience pour mener à terme ce travail

Ma reconnaissance va à monsieur BOUCHENAFÀ Mohamed Maître Assistant-A à l'université de Laghouat .pour avoir bien m'y accueillir et pour l'intérêt qu'il a porté à ce sujet au cours de fructueuses discussion lors de la réduction de ce mémoire.

Qu'il veuille bien accepter l'expression de mes sincères remerciements pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail en acceptant d'en être rapporteur.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble des membres du jury. J'adresse toute ma reconnaissance à Monsieur HALIT Mohamed M.C.A à l'université de Laghouat, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur MEBARKI Hanifi et monsieur BENMAKHLOUF A M.C.B à l'Université de Laghouat d'avoir accepté d'être examinateur de ce travail.

Mes plus sincères remerciements vont également à monsieur, Medjadi Jalloul, MAABED Saïd et monsieur, BOUCHENAFÀ Mohamed et monsieur HALIT Mohamed et monsieur BENMAMAKHLOUF .A pour leurs aides.

Je remercie également tous mes collègues et mes amis surtout KHEMLOUL Fakhereddine et TOUIL Dalal Radhia pour leur soutien, leur présence, et leur encouragement.

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Table des Matières

Liste des figures.....	iii
Liste des Tableaux.....	iv
Introduction générale.....	1
<u>Chapitre I : Cadre théorique la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</u>	
I.1. La théorie de la fonction de la densité DFT.....	3
I.1.1.Introduction	3
I.1.2. Equation de Schrödinger.....	3
I.1.3. Approximation de Born-Oppenheimer.....	5
I.1.4. L'approximation de Hartree.....	5
I.1.5. Approximation de Hartree-Fock.....	7
I.1.6 théorème de Hohenberg et kohn.....	7
I.1.7. les équations de Kohn et Sham.....	9
I.1.8. L'Approximation de la densité locale (LDA).....	9
I.1.9. L'Approximation du gradient généralisé (GGA).....	10
I.1.10. solution de l'équation de Kohn et Sham.....	10
I.1.11. Le cycle auto-cohérent.....	11
I.1.12. Méthode des ondes planes.....	11
I.1.12.1 L'énergie de coupure.....	12
I.1.13. Code de calcul : CASTEP.....	13
I.2. Propriétés électroniques.....	13
I.3. Les propriétés élastiques.....	14
I.3.1. Tenseur de contrainte et de formation.....	14
I.3.2. Les conditions de stabilité mécanique de born.....	15
I.3.3. Les grandeurs élastiques des solides.....	15
I.4.Les propriétés optiques.....	16
I.4.1. La fonction diélectrique.....	17
I.4.2. L'indice de réfraction.....	17

I.4.3. Le coefficient d'absorption.....	17
I.14.4. La réflectivité.....	17

Chapitre II : Généralité sur la famille chalcogénure ABC₂

II.1. Introduction.....	19
II.2. La classification cristallographique des composés du type A ^I -B ^{III} -C ₂ ^{VI}	19
II.3. Les types de structures	20
II.3.1. La structure du type ZnS	21
II.3.2. La structure du type NaCl	21
II.3.3. La structure des composés produits à partir de TlSe ₂	22
II.4. Les structures cristallines des A ^I B ^{III} C ₂ ^{VI}	24
II.5. Les propriétés électroniques et optiques	25
II.6. les propriétés structurales de KAlTe ₂ et KInTe ₂	26

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction.....	29
III.2. Détails du calcul.....	29
III.2.1. Choix de paramètres de convergence Ecut et Nkpt.....	29
III.2.1.1. Pour le composé KAlTe ₂	29
III.2.1.2. Pour le composé KInTe ₂	31
III.3. Propriétés structurales.....	32
III.4. Propriétés électroniques.....	33
III.4.1. Diagrammes des bandes d'énergie.....	34
III.4.2. Densité d'état électronique.....	36
III.5. Les propriétés élastiques des cristaux.....	37
III.5.1. Constantes élastiques C _{ij}	37
III.5.2. Les grandeurs élastiques des solides.....	38
III.6. Les propriétés optiques.....	40
III.6.1. La fonction diélectrique	40
III.6.2. Le coefficient d'absorption.....	42
III.6.3. L'indice de réfraction.....	43
III.6.4. La réflectivité	44
CONCLUSION GENERALE.....	46

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1	Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham	11
Figure I.2	Structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct	14

Chapitre II

Figure II.1	Structure ZnS	20
Figure II.2	Structure NaCl	20
Figure II.3	Structure TlSe	20
Figure II.4	Les structures cristallines des composés de ZnS , NaCl et TlSe .	21
Figure II.5	Structure cristallin de $A^I B^{III} C_2^{VI}$ (A = Cu, Ag B = In, Ga et Tl C^{VI} = S, Se, Te)	21
Figure II.6	Structure cristallin de NaInS₂	22
Figure II.7	Structure cristallin de TlSe	23
Figure II.8	Les spectres de structure de bande calculés le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin pour KAlSe₂ et KAlTe₂ . Le niveau de Fermi, ligne pointillée rouge horizontale, est mis à zéro énergie	26
Figure II.9	La maille élémentaire de KBTe₂ (B =In ; Al)	27

Chapitre III

Figure III.1	Convergence de l'énergie totale de KAlTe₂ en fonction de l'énergie De coupure (Ecut) pour Nkpoints (667).	30
Figure III.2	Convergence de L'énergie totale de KAlTe₂ en fonction du nombre de Kpoint pour Ecut =700eV.	30
Figure III.3	Convergence de l'énergie totale de KInTe₂ en fonction l'énergie découpure (Ecut) pour Nkpoints (667).	31
Figure III.4	Convergence de L'énergie totale de KInTe₂ en fonction du nombre de Kpoint pour Ecut =700eV.	31
Figure III.5	La structure de la phase tétragonal des chalcogénure KBTe₂ (B =Al, In).	33
Figure III.6	La première zone de Brillouin	34
Figure III.7	Structure des bandes d'énergie du kInTe₂ et KAlTe₂ calculée par GGA-PBE.	35

Figure III.8	Structure des bandes d'énergie du kInTe_2 et KAlTe_2 calculée par HSE06.	35
Figure III.9	La densité total et partielle du KAlTe_2 dans l'approximation « GGA-PBE ».	37
Figure III.10	La densité total et partielle du KInTe_2 dans l'approximation « GGA-PBE ».	37
Figure III.11	La partie $\varepsilon_1(\omega)$ de fonction diélectrique pour KAlTe_2 et KInTe_2	41
Figure III.12	La partie $\varepsilon_2(\omega)$ de fonction diélectrique pour KAlTe_2 et KInTe_2	42
Figure III.13	Le spectre d'absorption de KAlTe_2 et KInTe_2	43
Figure III.14	Le spectre d'indice de réfraction $n(\omega)$ de KAlTe_2 et KInTe_2	43
Figure III.15	Spectre de la réflexion $R(\omega)$ de KAlTe_2 et KInTe_2	44

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I.1	Unité atomiques utilisée en DFT et leurs équivalent dans le système international (SI).	04
--------------------	---	-----------

Chapitre II

Tableau II.1	Tableau (II.1). Données cristallographiques sur les composés de type $A^I B^{III} C^{VI}$ [3]	25
---------------------	---	-----------

Tableau II.2	Interfaces de bande calculées et indice de réfraction n^\perp et n^\parallel pour les composés KAlSe₂ et KAlTe₂ ainsi que leurs données expérimentales correspondantes pour certains iso structuraux composés.	26
---------------------	--	-----------

Tableau II.3	Les valeurs des propriétés physiques du KBTe₂	27
---------------------	---	-----------

Chapitre III

Tableau III.1	Détermination de la convergence de l'énergie de coupure et du nombre de kpoint.	32
----------------------	---	-----------

Tableau III.2	Les propriétés structurales des KBTe ₂ (B= Al, In)	33
----------------------	---	-----------

Tableau III.3	Gaps calculé par les deux approches GGA-PBE et HSE06, et comparé avec les résultats expérimentaux disponibles.	36
----------------------	--	-----------

Tableau III.4	Les constants élastiques C_{ij} du KAlTe ₂ et KInTe ₂ dans GGA	38
----------------------	--	-----------

Tableau III.5	le module de cisaillement, le module de Young, module de compressibilité et le coefficient de poisson	40
----------------------	---	-----------

Tableau III.6	Les valeurs la partie réelle de $\epsilon(\theta)$ pour les composés KAlTe ₂ et KInTe ₂	42
----------------------	---	-----------

Tableau III.7	les valeurs des indices de réfraction n_0	44
----------------------	---	-----------

Introduction générale

Introduction générale

Les calculs de structures électroniques effectués par les physiciens du solide ont d'abord constitué un outil très efficace de compréhension des relations existant entre structures cristallographiques et propriétés physico-chimiques[1]. Les mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses[2], et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil incontournable dans le calcul des propriétés structurales, électroniques et élastiques des systèmes les plus complexes ainsi leur propriétés physique[3]. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire. Les composés ternaires avec la formule générale $A^I B^{III} C^{VI}$, qui sont définis, généralement, comme des semi-conducteurs avec un gap variant entre 0,9 eV et 4 eV[4, 5], ont montré un large éventail d'application dans différents dispositifs optoélectronique notamment les convertisseurs d'énergie solaire et les diodes électroluminescentes (LED)

Le but de ce travail est de calculer les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des composés $KBTe_2$ (B=Al, In). Cette simulation a été effectuée par le code CASTEP (Cambridge serial total Ennery Package). Le manuscrit est composé de trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous rappelons le principe de la théorie densité de la théorie (DFT) [3] qui regarde la densité électronique comme variable fondamentale et toutes les propriétés physiques, notamment l'énergie totale du système d'électrons, peuvent être exprimés comme une fonction de celle-ci. Cette densité peut être obtenue par la résolution des équations de Kohn et Sham[6], pour un système d'équation de Schrödinger mono électroniques par d'approximation dite GGA [7].

Le deuxième chapitre représente une description de la structure chalcogénure et les deux matériaux $KBTe_2$ (B=Al, In).

Le troisième chapitre a été consacré à la présentation des résultats de nos calculs avec une comparaison avec des résultats d'autres travaux expérimentaux et théoriques disponibles.

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

Références

- [1]. M. Segall, P.J. Lindan, M.a. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S. Clark, M. Payne, First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code, *Journal of Physics: Condensed Matter* 14 (2002) 2717.
- [2]. D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Physical Review B* 41 (1990) 7892.
- [3]. R.G. Parr, A. Berk, The bare-nuclear potential as harbinger for the electron density in a molecule, *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials*, Springer 1981, pp. 51-62.
- [4]. A. Reshak, W. Khan, The density functional study of electronic structure, electronic charge density, linear and nonlinear optical properties of single crystal α -LiAlTe₂, *Journal of Alloys and Compounds* 592 (2014) 92-99.
- [5]. J. Kim, T. Hughbanks, Synthesis and structures of new ternary aluminum chalcogenides: LiAlSe₂, α -LiAlTe₂, and β -LiAlTe₂, *Inorganic chemistry* 39 (2000) 3092-3097.
- [6]. M.L. Chabinyc, R.A. Street, J.E. Northrup, Effects of molecular oxygen and ozone on polythiophene-based thin-film transistors, *Applied physics letters* 90 (2007) 123508.
- [7]. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical review letters* 77 (1996) 3865.

Chapitre I
Cadre Théorique
La Théorie de la Fonctionnelle
De la Densité (DFT)

Chapitre I : Cadre théorique (DFT)

I.1. La théorie de la fonction de la densité DFT

I.1.1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une des méthodes quantiques les plus couramment employées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination des grandeurs physiques et quantiques d'un système (et particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons), telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation ... etc. C'est une méthode dite de premier principe. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées. Pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience. Les méthodes ab initio qui reposent sur la DFT permettent de modéliser les matériaux de manière fiable et quantitative et de traiter des systèmes de taille importante. Elles autorisent de ce fait la comparaison avec les résultats expérimentaux.

Dans ce chapitre, nous exposerons les bases sur lesquels repose la DFT, en discutant les différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger [1].

I.1.2. Equation de Schrödinger

Considérons un corps solide constitué de N noyaux et Ne électrons. L'équation qui décrit ce système quantique complexe dans son état fondamental est l'équation de Schrödinger (II.01) indépendante du temps [2,3]:

$$H\psi = E\psi \quad (\text{I.01})$$

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

$$H_{tot} = T_N + T_e + V_{ee} + V_{Ne} + V_{NN} \quad (\text{I.02})$$

Avec:

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

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

$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: L'énergie potentielle d'interaction électron-électron.

$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|}$: L'énergie potentielle d'interaction noyau-noyau.

$V_{Ne} = \sum_{i,k} u_{ik} = - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|}$: L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

e : la charge de l'électron.

m : Masse de l'électron.

M : Masse du noyau.

r_i, r_j : définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

R_k, R_l : définissent les positions des noyaux (k) et (l), respectivement.

Z_k, Z_l : sont les nombres atomiques des noyaux (k) et (l), respectivement .

Δ_i Est le Laplace de $I^{ème}$ particule (électron ou noyau), définit de la manière suivante :

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

Dans ce qui suit, on utilisera les unités atomiques qui sont résumées dans le Tableau [II.1].

Tableau [I.1]: Unité atomiques utilisée en DFT et leurs équivalent dans le système international (SI).

Quantité	Symbole	Unite (SI)	Unité atomique(u. a)
Masse	m_e	$9.1096 \times 10^{-31} \text{kg}$	1u.a
Charge	e	$-1.6022 \times 10^{-19} \text{C}$	1u.a
Longueur	a_0 (le rayon de Bohr)	$0.52918 \times 10^{-31} \text{m}$	1u.a=1(Bohr)
Energie	E (Hartree)	$4.359743 \times 10^{-18} \text{J}$	1u.a=1(Hartree)
Action	$\hbar = h/2\pi$	$1.0646 \times 10^{-34} \text{J.s}$	1u.a

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

$$H = \frac{-\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k + \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (I.03)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger(I.3) est impossible car cette équation contient $3(z+1) N$ variables. Puisque un cm^3 d'un solide cristallin contient 10^{22} atomes, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une

manière approchée. On commence par la première approximation qui est celle de Born-Oppenheimer [5].

I.1.3. Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation faite pour résoudre l'équation (I.01) est l'approximation adiabatique [6] faite en 1926 par Born et Oppenheimer. Elle se base sur la très grande différence entre les masses des noyaux et des électrons (elle est inférieure à 10^{-5} pour des atomes plus lourds que le calcium). De ce fait, la relaxation électronique est instantanée par rapport au mouvement des noyaux. Alors on peut écrire la fonction d'onde du système sous forme de produit de deux fonctions d'ondes ; une pour les noyaux et l'autre pour les électrons qui est la fonction d'onde électronique. Ainsi, l'énergie potentielle V_{NN} devient une constante, L'Hamiltonien H de (I.03) devient ainsi :

$$H_{tot} = H_e + V_{NN} \quad (I.04)$$

Tel que :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{Ne} \quad (I.05)$$

L'équation de Schrödinger est donc réécrite de la façon suivante :

$$H_e \psi = E_e \psi \quad (I.06)$$

Les fonctions propres ainsi obtenues conduisent directement à celles du système

$$\psi_{sys}(r, R) = \chi(R) \Phi(r, R) \quad (I.07)$$

Où $\chi(\mathbf{R})$ sont la fonction d'onde nucléaire, et $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ la fonction d'onde électronique. Avec les noyaux fixes dans la position R .la position des noyaux deviennent un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixes des noyaux [7]. L'énergie du système sera:

$$E_{sys} = E_{el} + V_{NN} \quad (I.08)$$

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction d'onde. En outre, tous les termes de l'Hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'**approximation de Hartree**.

I.1.4. L'approximation de Hartree

L'approximation de Hartree consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen créé par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen

créée par les autres électrons et noyaux. Cela permet de remplacer le potentiel du type $\frac{1}{r_{ij}}$ qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé. Alors on peut écrire

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{I.09})$$

Avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (\text{I.10})$$

Tel que $U_i(r_i) = -\sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_0^k|}$ est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k).

R_0^k : est la position fixe des noyaux (k).

$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ Est le champ effectif de Hartree.

L'équation (I.10) s'écrit :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) \quad (\text{I.11})$$

Où $V(r)$ est le potentiel moyen du cristal possédant la périodicité du réseau, il contient le potentiel périodique dus aux ions et les effets dus aux interactions de l'électron avec tout l'autre électron.

La fonction d'onde du système électronique à la forme d'un produit de fonction d'onde de chacun des électrons, et l'énergie de ce système électronique est égale à la somme des énergies de tous les électrons

$$\varphi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \varphi_3(r_3) \dots \varphi_n(r_n) \quad (\text{I.12})$$

$$E = (E_e = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n) \quad (\text{I.13})$$

Avec :

$$H_i \varphi_i = E_i \varphi_i \quad (\text{I.14})$$

$$H_e \varphi_e = E_e \varphi_e \quad (\text{I.15})$$

Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{I.16})$$

Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'énergie de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree, pour corriger

Ce défaut fock, a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, en utilisant une autre Approximation dite Hartree-fock [8].

I.1.5. Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock a été introduite pour tenir compte du spin des électrons, et donc du principe « d'exclusion de Pauli » pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans cette approximation Fock a exprimé la fonction d'onde multiélectronique φ comme déterminant de Slater construit à partir de N fonction d'onde mono-électronique.

$$\varphi_e = \varphi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \dots & \dots & \dots & \varphi_1(r_n) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) & \dots & \dots & \dots & \varphi_2(r_n) \\ \varphi_3(r_1) & \varphi_3(r_2) & \dots & \dots & \dots & \varphi_3(r_n) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_n(r_1) & \varphi_n(r_2) & \dots & \dots & \dots & \varphi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{I.17})$$

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

Le système d'équation (I.17) se résout de manière auto-cohérente dans la mesure où potentiel dépend des fonctions d'onde. Cette approximation conduit à de bons résultats notamment en physique moléculaire, mais dans le cas des systèmes étendus comme les solides restes difficiles[9].

I.1.6 Théorème de Hohenberg et kohn

En 1920, Thomas et Fermi ont montré que l'énergie d'un gaz homogène d'électrons est fonction de sa densité électronique [10]. L'idée de Hohenberg et Kohn en 1964 fut de généraliser cette approche à tout système électronique. La formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn. Ces derniers montrent que l'énergie total E d'un système interagissant de spin non polarisé dans un potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité d'électrons $\rho(r)$.

$$E = E(\rho) \quad (\text{I.18})$$

$$\begin{aligned} E_{V_{ext}}[\rho] &= \langle \psi | H | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | T_e + V_{ee} + V_{ext} | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | T_e + V_{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | V_{ext} | \psi \rangle \end{aligned}$$

$$E_{V_{ext}}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \quad (\text{I.19})$$

Et comme la valeur minimale de la fonctionnelle de l'énergie totale est l'énergie de l'état fondamental du système. Ils ont montré que la densité qui donne cette valeur minimale est la densité exacte de l'état fondamental d'une particule, et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \text{MIN } E(\rho)$$

Reste à déterminer $F_{HK}[\rho]$ Formellement:

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (\text{I.20})$$

Où : $T[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $V_{ee}[\rho(r)]$ est le terme d'interactions électrons-électrons. Comme les expressions de T et de V_{ee} n'étaient pas connues, Kohn et Sham [12] ont proposé les séparations suivantes:

$$T[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) = T_s[\rho(r)] + V_c[\rho(r)] \quad (\text{I.21})$$

$T_s[\rho(r)]$ Est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction.

$V_c[\rho(r)]$ Est l'énergie de corrélation qui est négligée dans l'approximation de Hartree-Fock.

$$V_{ee}[\rho(r)] = V_H[\rho(r)] + (V_{ee}[\rho(r)] - V_H[\rho(r)]) = V_H[\rho(r)] + V_x[\rho(r)] \quad (\text{I.22})$$

$V_H[\rho(r)]$ Est la composante de Hartree de l'énergie.

$V_x[\rho(r)]$ Est l'énergie de l'échange qui est négligée par Hartree.

Donc

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + V_c[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_x[\rho(r)] \quad (\text{I.23})$$

$$= T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{I.24})$$

Tel que:

$$E_{xc}[\rho(r)] = V_c[\rho(r)] + V_x[\rho(r)] \quad (\text{I.25})$$

Où on définit le terme d'échange et de corrélation

$$E_{xc}[\rho(r)] = \{V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]\} + \{T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]\} \quad (\text{I.26})$$

C'est un terme contenant les contributions d'échange et de corrélation à l'énergie, ainsi que la contribution provenant des interactions électroniques non prises en compte dans T_s et E_H .

I.1.7. Les équations de Kohn et Sham

D'après Kohn et Sham la résolution de l'équation de Schrödinger pour une seule particule s'écrit comme suit:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}(r_i) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{I.27})$$

Tel que :

$$V_{eff}(r_i) = V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (\text{I.28})$$

Où la densité électronique est donnée par la somme des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{occup} \varphi_i^*(r) \varphi_i(r) \quad (\text{I.29})$$

Les φ_i sont les états d'une seule particule.

$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(r)}{4\pi\epsilon_0} d(r)$: (Est le potentiel de Hartree d'électrons)

Équation de Schrödinger d'une seule particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini en (I.27). Les fonctions d'ondes alors obtenues n'ont pas de signification physique. Le problème de départ revient donc à la résolution de N équations de ce type. Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de $E_{xc}[\rho(r)]$ et pour cela, on est obligé de passer par une approximation [11].

I.1.8. L'Approximation de la densité locale (LDA)

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc}[\rho(r)]$. Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [12], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] dr^3 \quad (\text{I.30})$$

Où $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité ρ que l'on connaît sa forme.

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{I. 31})$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de spin Locale (LSDA: local spin Density Approximation) ou l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] dr^3 \quad (\text{I. 32})$$

I.1.9. L'Approximation du gradient généralisé (GGA)

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

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r), \nabla_p(r)] dr^3 \quad (\text{I. 33})$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations, parmi elles celles de Perdew et collaborateurs [13].

I.1.10. solution de l'équation de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham (I-26) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham écrites sous la forme :

$$\psi_i(r) = \sum C_{ij} \Phi_j(r) \quad (\text{I. 34})$$

Où les $\Phi_j(r)$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement. La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent illustré par l'organigramme de la Figure (I.1). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H_{\epsilon i} S) C_i = 0 \quad (\text{I.35})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I.27).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{I.36})$$

i représente la ième itération et α un paramètre de mixage ($\alpha < 1$). Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée [14].

I.1.11. Le cycle auto-cohérent

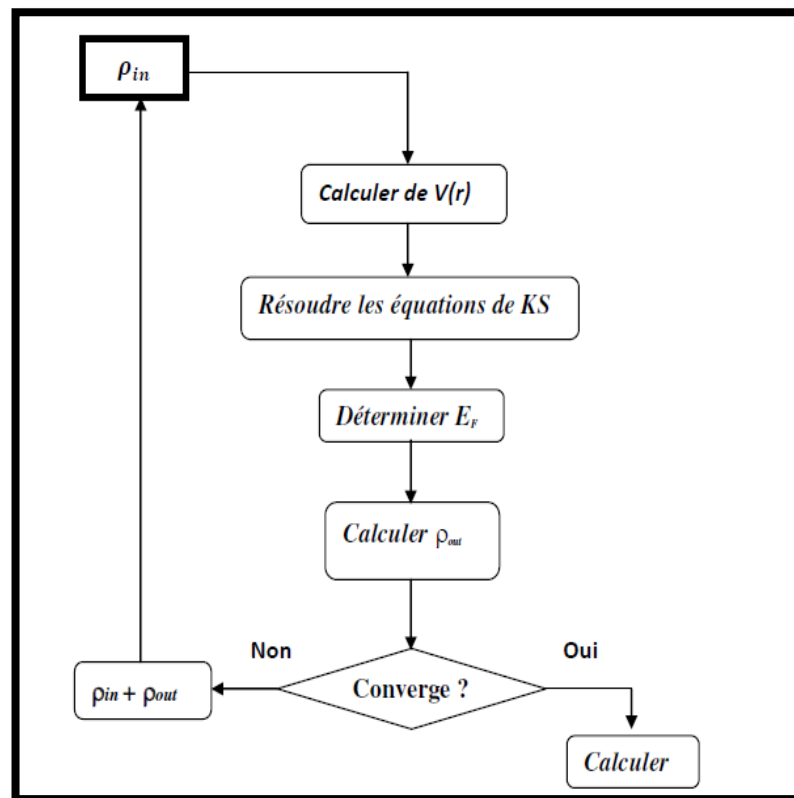


Figure (I.1): Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham

Pour la résolution des équations de Kohn et Sham plusieurs méthodes sont utilisées comme la méthode du pseudo-potentiel, et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

I.1.12. Méthode des ondes planes

Cette méthode constitue la base d'un ensemble de méthodes dites des ondes planes telles que la méthode des ondes planes orthogonalisées et celle des ondes planes augmentées. Pour résoudre

l'équation de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$, en tenant compte de la périodicité du réseau cristallin, on choisit une forme particulière de la fonction d'onde établie par Bloch.

$$\Psi_K(r) = U_K(r).exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (\text{I.37})$$

$U_K(r)$: le potentiel cristallin

Pour le calcul de la relation de dispersion $E_n(k)$ on fait appel à l'équation séculaire où la connaissance de l'expression décrivant le potentiel cristallin est nécessaire. D'autre part, ce calcul exige que le nombre d'ondes planes utilisées soit suffisamment grand ce qui rend la tâche difficile, d'où on obtient une faible convergence [10].

I.1.12.1 L'énergie de coupure :

Pour un solide périodique infini avec, le théorème de Bloch s'applique, de sorte que les fonctions d'onde des particules fictives peuvent s'écrire sous forme suivante :

$$\Psi(r) = \sum_{K \in BZ} \Psi_K(r) \quad (\text{I.38})$$

$$\Psi_K(r) = U_K(r).exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (\text{I.39})$$

La fonction de Bloch Ψ_K est le produit d'une onde plane par une fonction périodique dans l'espace réel qui peut donc être développée en série de Fourier. On obtient ainsi :

$$\Psi_K(r) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot \sum_G C_K(G) \cdot e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (\text{I.40})$$

$$\Psi = \sum_G C_K(G) \cdot e^{i(\vec{G} + \vec{k}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{I.41})$$

Théoriquement, il faudrait utiliser une base infinie d'ondes planes, mais en pratique, le développement en série est tronqué à un certain terme qui est défini par l'énergie de coupure E_{cut} . Plus précisément, on se limite aux ondes planes ayant une énergie cinétique inférieure à E_{cut} .

$$\frac{\hbar^2 + (G+K)^2}{2m} < E_{cut} \quad (\text{I.42})$$

Une augmentation de E_{cut} permet d'étendre la base et d'améliorer ainsi la précision du calcul, mais conduit évidemment à une augmentation du temps de calcul. L'énergie de coupure minimale permettant un traitement correct du problème dépend du pseudopotentiel utilisé et du système étudié (étude de convergence).

Cette coupure enlève les ondes planes de grande énergie cinétique, soit celles qui varient très rapidement et qui décrivent les détails les plus fins. L'énergie de coupure dépend fortement du matériau étudié : plus les fonctions d'onde sont localisées et varient rapidement, plus l'énergie de coupure est grande. C'est notamment le cas des électrons de coeur. On note ici que si E_{cut} est trop faible, le nombre des ondes planes dans le calcul n'est pas suffisant pour bien représenter les fonctions d'onde. Mais le temps de calcul augmente fortement avec la valeur de E_{cut} . On doit donc déterminer un E_{cut} réaliste au niveau du temps de calcul pour lequel l'énergie totale converge avec la précision recherchée.

I.1.13. Code de calcul : CASTEP

CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package Software) [16] est un logiciel initialement développé par le professeur M. C Payne [17] Il a été réécrit en fortran 90 par les membres du groupe développement du **CASTEP** et commercialisé par Accelrys. Son programme est basé sur la mécanique quantique. Ce code utilise la théorie de la fonctionnelle de densité. Il peut calculer les propriétés structurales, électronique, élastique et optique d'un solide.

L'expansion des fonctions d'ondes, la tâche d'optimisation de la géométrie avec CASTEP nous permet de raffiner la géométrie d'une structure pour obtenir une structure ou un polymorphe stable. Ceci est fait en exécutant un processus itératif dans lequel les coordonnées des atomes et les paramètres de cellules sont ajustés de sorte que toute l'énergie de la structure soit réduite au minimum. La méthode du pseudo-potentiel et d'ondes planes (PP-PW) est utilisée pour la résolution de l'équation Kohn Sham, en utilisant l'approximation de densité locale (LDA ; Local Density Approximation) et l'approximation généralisée de gradient (GGA ; Generalized Gradient Approximation).

I.2. Propriétés électroniques

Selon les propriétés électriques des semi-conducteurs, le gap est la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence entre le minimum absolu de la bande de conduction (BC) et le maximum absolu de la bande de valence (BV). Les semi-conducteurs à gap indirect, dont lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de haute symétrie de la zone de Brillouin(BZ) et les semi-conducteurs à gap direct pour lesquels ces extrema sont situés au même point de haute symétrie de BZ. La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect. Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications photovoltaïques. [14].

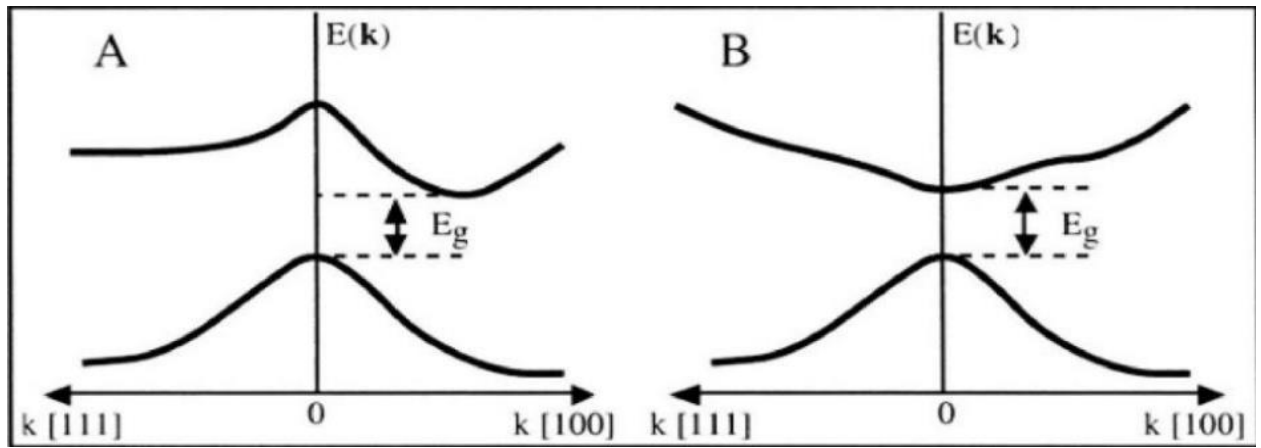


Figure I.2. Structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct [13].

I.3. Les propriétés élastiques :

En 1678 et pour la première fois, Robert Hooke a proposé le concept de la relation élastique de force-déformation (relation entre déformations et contraintes). D'après son loi deux aspects sont importants : la linéarité et l'élasticité, la linéarité exprime « l'allongement est proportionnel à la force », l'élasticité exprime que cet effet est réversible et permet donc de revenir à l'état initial tel un ressort soumis à de faible forces.

I.3.1. Tenseur de contrainte et de formation :

Soumettre un cristal idéal (cas du calcul ab-initio) à des contraintes externes afin d'estimer sa résistance à la déformation (dureté). Dans le cas de la déformation élastique : déformation réversible montrant une relation linéaire entre le tenseur de contraintes σ_{ij} appliquée et le tenseur de déformation ε_{kl} de forme [15] :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl}$$

C_{ijkl} : est un tenseur d'ordre 4 appelé tenseur de rigidité élastique et il définit les constantes élastiques du matériau. Le nombre de combinaisons possibles de quatre indices ijkl est de $3^4 = 81$ éléments. Pour des raisons de symétrie de σ_{ij} et ε_{kl} et en appliquant la relation de Maxwell $C_{ijkl} = C_{ijlk}$ [15], les éléments se réduisent à 21 éléments indépendants. En outre, la symétrie du solide cristallin réduit notablement ce nombre. Les constantes C_{ijkl} sont notées par une nouvelle notation appelée notation de Voigt [15,16], tel que les indices ij ou kl sont abrégés en remplaçant chaque paire d'indices par un seul indice α ou β . Ainsi, les abréviations seront comme suit :

11 \rightarrow 1, 22 \rightarrow 2, 33 \rightarrow 3, 23 ou 32 \rightarrow 4, 13 ou 31 \rightarrow 5, 12 ou 21 \rightarrow 6

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

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

Les constantes élastiques d'un cristal de symétrie trigonal de groupe d'espace I4/mcm, N° 140 requies six constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , et C_{66} . Les deux premiers constants élastiques C_{11} et C_{33} représentent les mesures de résistances à la déformation produite par une contrainte appliquée sur les plans (100), (010) et (001) le long des directions principales [100], [010] et [001] respectivement (élasticité de la Longueur). D'autre part les quatre constants élastiques C_{12} , C_{13} , C_{44} et C_{66} définissent les résistances aux contraintes de cisaillement.

I.3.2. Les conditions de stabilité mécanique de born :

D'après Born et al [17], Les conditions de stabilité mécanique pour le système tétragonale sont indiqué suivant :

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0 \\ (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] > 0 \end{aligned} \quad (\text{I.49})$$

II.3.3. Les grandeurs élastiques des solides :

Les grandeurs d'élastiques liées aux constants élastiques telles que le module de compressibilité B, de cisaillement G, l'anisotropie A, le module de Young E et le coefficient de Poisson ν peuvent être déduits :

$$B = \frac{1}{2} (B_V + B_R) \quad (\text{I.50})$$

$$G = \frac{1}{2} (G_V + G_R) \quad (\text{I.51})$$

$$B_V = \left(\frac{1}{9}\right) [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] \quad (\text{I.52})$$

$$G_V = \left(\frac{1}{30}\right) (M + 3C_{11} - 3C_{12}) + 12C_{44} + 6C_{66} \quad (\text{I.53})$$

$$B_R = c^2 / M \quad (\text{I.54})$$

$$G_R = 15 \left\{ \left(\frac{18B_V}{c^2}\right) + \left[\frac{6}{C_{11} - C_{12}}\right] + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}} \right\}^{-1} \quad (\text{I.55})$$

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

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

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{I.56})$$

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (\text{I.57})$$

$$A^u = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (\text{I.58})$$

B_V et B_R , G_V et G_R sont respectivement des modules de compressibilité, de cisaillement de voigt et Reuss. Le module de compression B est défini comme la résistance de la pression hydrostatique au changement fractionnaire du volume produit par cette pression (l'élasticité en volume). Le deuxième module G est la résistance à la déformation produite par une contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (110) suivant la direction $\langle 110 \rangle$. Le module de Young ou l'élasticité E caractérise la résistance du solide à la déformation uni axiale. Ce module dépend de :

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

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

I.4. Les propriétés optiques

L'optique est le domaine de la physique qui décrit les phénomènes lumineux. Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, par exemple l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux.

I.4.1. La fonction diélectrique

La fonction diélectrique d'un matériau $\mathcal{E}(\omega, \mathbf{k})$ décrit sa réponse optique lorsqu'il est soumis au champ électrique oscillant d'une onde électromagnétique. Cette grandeur physique dépend sensiblement de la structure des bandes d'énergie du matériau considéré et elle est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de valence et les bandes de conduction. Elle est constituée d'une partie réelle et d'une autre imaginaire [18].

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

I.4.2. L'indice de réfraction

L'indice de réfraction $n(\omega)$ d'un matériau est défini par le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide c à la vitesse de la lumière dans le matériau v selon :

$$n(\omega) = \frac{c}{v}$$

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

$$\mathbf{n} = \mathbf{n} + i\mathbf{k}$$

La partie réelle de n , à savoir \mathbf{n} , est la même que l'indice de réfraction en incidence normale. La partie imaginaire de n , à savoir \mathbf{k} , est appelé le coefficient d'extinction. Les deux grandeurs sont liées à la fonction diélectrique par les deux relations suivantes [19]. :

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

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

I.4.3. Le coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ indique la fraction de l'énergie perdue par l'onde quand elle traverse le matériau. Il peut être défini en fonction du coefficient d'extinction $\mathbf{k}(\omega)$ par la relation suivante [20] :

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

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

I.4.4. La réflectivité

La réflexion d'un rayonnement sur une surface est décrite par le coefficient de réflexion ou de la réflectivité. Ceci est habituellement désigné par le symbole $\mathbf{R}(\omega)$ et est définie comme le rapport de l'intensité réfléchie à l'intensité incidente sur la surface [21], cette propriété définit les couleurs des métaux. La réflectivité est calculée à partir de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction par la relation suivante [18] :

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

Références

- [1]. E. Schrodinger. (erste Mitteilung). *Ann. Physik* 79, (1926) 361.
- [2]. E. Schrodinger. *The Physical Review*, 28, (1926), 1049.
- [3]. M. Born, J. R. Oppenheimer. *Ann Phys.* 87, (1927) 457.
- [4]. D. R. Hartree. *Proc: Combridge Philos. Soc* 24, (1928) 89.
- [5]. V. Fock. *Z. Phys.* 61, (1930) 795.
- [6]. J. C. Slater. *Phys Rev.* 34, (1929) 1293.
- [7]. L. H. Thomas. *Proc. Combridge Phil. Soc* 23, (1927) 542.
- [8]. P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev B*,136, (1964) 864.
- [9]. A.BECHIRI, thèse Doctorat d'état "EFFETS DU DESORDRE ET DU SUBSTRAT SUR LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DANS LES ALLIAGES SEMI-CONDUCTEURS III-V". Université Mentouri-Constantine.2006
- [10]. Gerald Bastard, Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures, Les éditions de physique, paris, (1988).
- [11]. Peter Y.YU,Manuel Cardona. Fundamentals of semiconductors Physics and materials properties. Springer (2001).
- [12]. M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J .Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, and M. C. Payne, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 2717, 2002.
- [13]. M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. Arias, and J. Joannopoulos, "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients," *Reviews of Modern Physics*, vol. 64, p. 1045, 1992.
- [14]. M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J .Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, and M. C. Payne, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 2717, 2002.
- [15]. E. Dieulesaint, D. Royer. Ondes élastiques dans les solides. Application au traitement du signal. Ed. Masson, Paris 6, 1974, 407 p.
- [16] P.Blaha, K. Schwarz, G.K.H.Madsen, D. Kvasnicka and J.Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for calculating crystal propeties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria) ,2001.
- [17]. Zhi-jian Wu et al, PHYSICAL REVIEW B **76**, 054115 2007 .
- [18]. M. Hosseini, T. Movlaroooy and A. Kompany, *Eur. Phys. J. B.* 2005, 46, 463–469.
- [19]. S. Saha, T. P. Sinha and A. Mookerjee, *J. Phys. Cond. Matter.* 2000, 12, 3328.
- [20]. Fabrice GOUBIN, Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques : application à la recherche d'absorbteurs UV inorganiques de deuxième génération, université de Nantes, septembre 2003.

Chapitre II

Généralité sur la famille
chalcogénure $A^I B^{III} C^{VI}$

Chapitre II : Généralité sur la famille chalogénure $A^I B^{III} C^{VI}$

II.1. Introduction

Les composés complexes dans les systèmes $A^I - B^{III} - C^{VI}$ ($A^I = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Cu}$; $B^{III} = \text{Ga, In, Tl}$; et $C^{VI} = \text{S, Se, Te}$) sont des matériaux prometteurs dans plusieurs domaines semi-conducteurs, électro-optiques, optique non-linéaires, luminescents, pyroélectriques et piézoélectriques. En particulier, les composés du type $A^I B^{III} C_2^{VI}$ peuvent être utilisés pour des applications pratiques. Pas mal de ces composés n'a pas encore été synthétisé et étudié, qui est lié en grande partie aux difficultés techniques de production de ces composés.

L'analyse des ratios de rayons ioniques et les types de construction de cristal des composés montre que la variation dans la structure cristalline des composés de type $A^I B^{III} C_2^{VI}$ dans les systèmes $A^I B^{III} C^{VI}$ directement dépend de la grandeur D du rapport des rayons ioniques de métal alcalin (A^I) à chalcogènes (C^{VI}) $D = \frac{R_A}{R_C}$.

Les structures cristallines de composés du type $A^I B^{III} C_2^{VI}$ peuvent être classées en trois types de structures cristallines : **ZnS, NaCl et TlSe[1]**.

La densité, le point de fusion et la largeur de la bande interdite directement dépend des nombres atomiques totaux des éléments (Σz) pour les composés du même type de structure cristalline, ce qui permet de prédire certaines propriétés des composés. La diminution du point de fusion et les largeurs de gap (E) des composés avec une augmentation de Σz indiquent l'affaiblissement de leur stabilité comme l'élément métallique de la liaison chimique augmente .

II.2. La classification cristallographique des composés du type $A^I - B^{III} - C_2^{VI}$

La structure cristalline de ses composés est de types : ZnS, NaCl et TlSe. Le nombre de motif de ces types de composés est : $Z=3$ pour le type NaCl, $Z=4$ pour le type ZnS et le type TlSe contient trois cas: $Z= 4, 16$ et 32 .

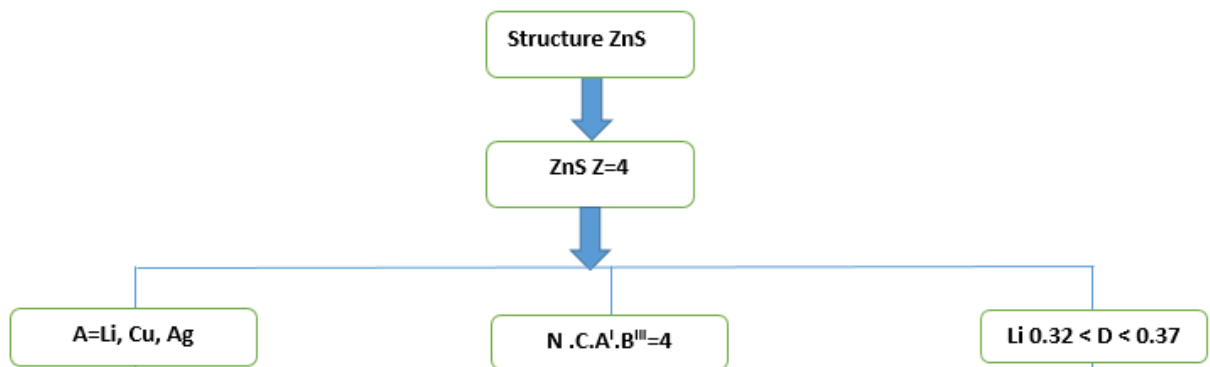


Figure (II.1) Structure ZnS

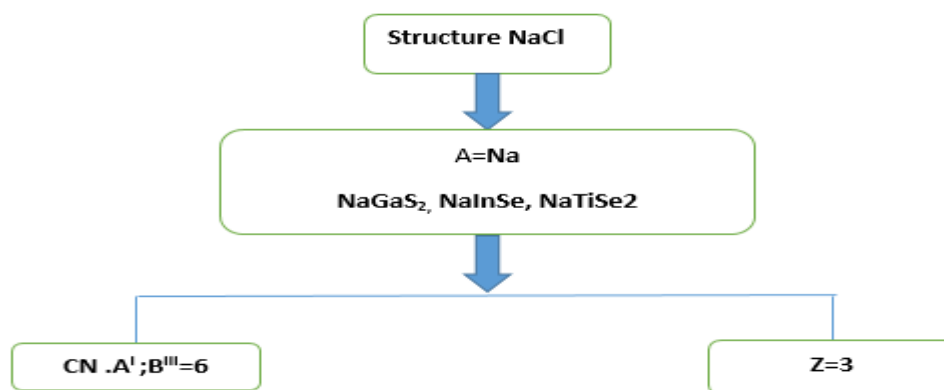
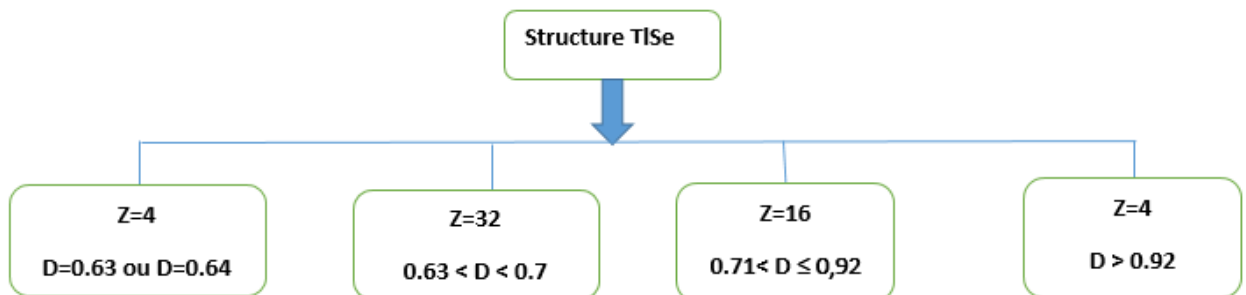


Figure (II.2) Structure NaCl



Figure(II.3) structure TISe

II.3.Les types de structures :

Les structures cristallines de composés du type $A^I B^{III} C_2^{VI}$ peuvent être classées en trois types de structures cristallines, dérivés des types structuraux **ZnS**, **NaCl** et **TISe** sont présentées à la figure(II.4).

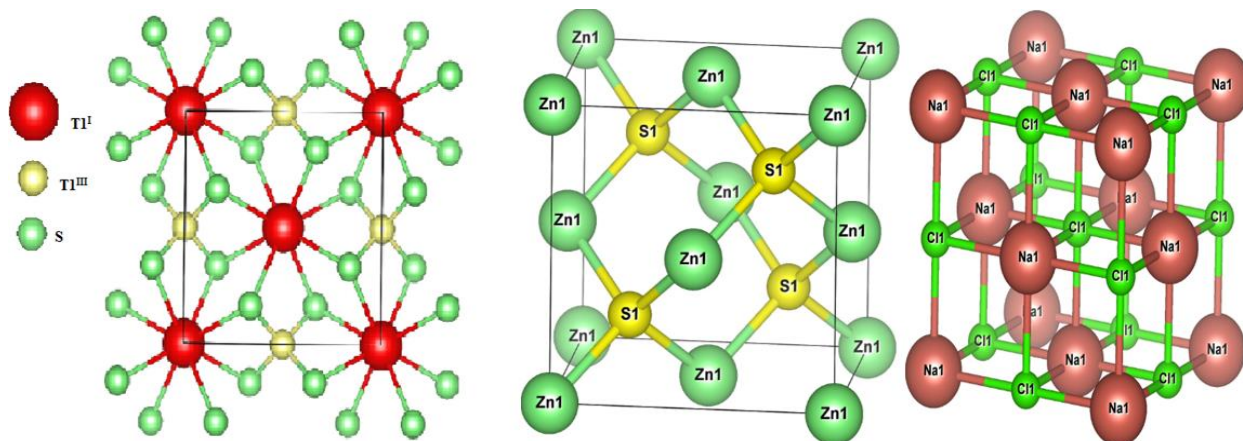


Figure (II.4) Les structures cristallines des composés de **ZnS**, **NaCl** et **TlSe**.

II.3.1. La structure du type **ZnS** :

La structure de chalcogénure $A^I B^{III} C_2^{VI}$ ($A = \text{Li, Cu, et Ag}$, $B = \text{In, Ga et Tl}$, $C = \text{S, Se, Te}$), peut être obtenue en doublant la structure Zinc Blend (**ZnS**) le long de l'axe Z et de remplissage des sites du réseau. L'atome $A = \text{Li, Cu, et Ag}$ restent au niveau de leurs sites et chaque fois le plan (001) est occupé par des atomes cationiques B comme le montre **figure II.5**. En conséquence, chaque anion de C est lié par deux cations A et deux cation B et chaque cation est lié tétraédriquement par quatre anions A . Le tétraèdre n'est plus régulier, mais est déformé le long de cristaux axe C de telle sorte que le rapport de **Zoltan Kish** et al $0.32 \leq \frac{R_A}{R_C} \leq 0.3$ est vérifié [2].

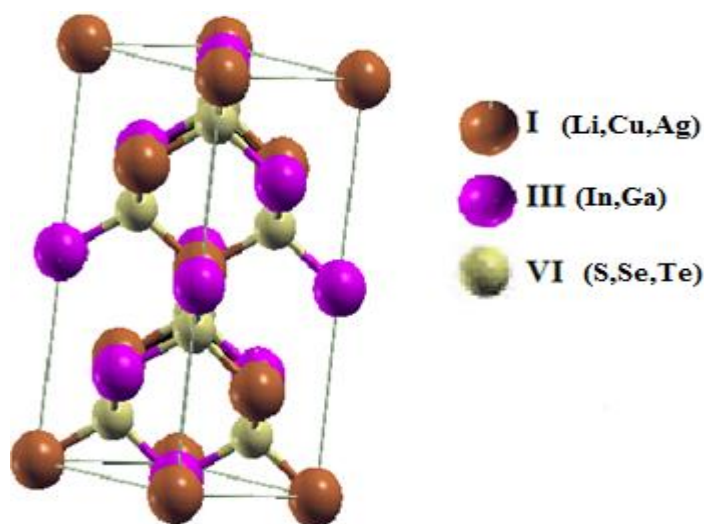


Figure (II.5) : Structure cristallin de $A^I B^{III} C_2^{VI}$ ($A = \text{Li, Cu, Ag}$, $B = \text{In, Ga et Tl}$, $C^{VI} = \text{S, Se, Te}$).

II.3.2. La structure du type NaCl :

La valeur de D compris dans l'intervalle 0,51- 0,54 pour NaInS_2 et NaInSe_2 ont dérivé de structures cristallines de NaCl et iso-structurale avec la structure cristalline de la phase $\alpha\text{-NaFeO}_2$ et donnée par le groupe d'espace $R\bar{3}m$, dans la direction (111), on trouve la chaîne O-Na-Fe-O qui formé par la répétition alternatives des ions Fe et Na . Les couches d'atomes Na et In sont en alternance avec des couches S ou Se de telle manière que les deux types de cations sont entouré d'un octaèdre par les ions de chalcogénide avec un arrangement ordonné (C.N. de Na et In = 6. **Figure II.2**).

La structure cristalline de NaInS_2 présenté à la **figure (II.6)**.

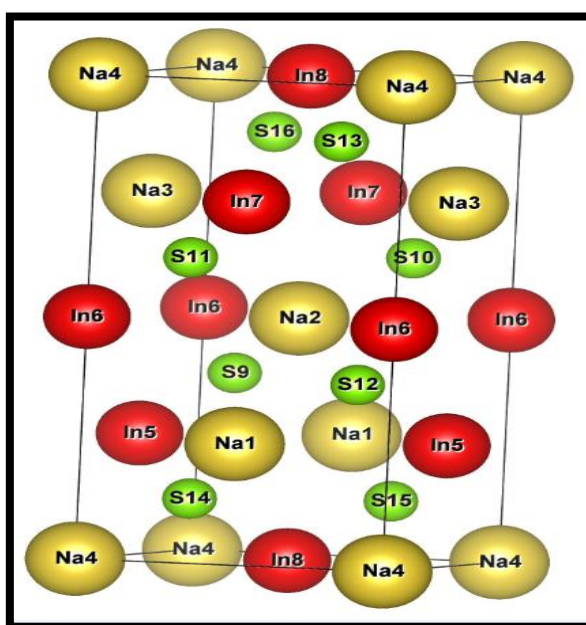


Figure (II.6) : Structure cristallin de NaInS_2

II.3.3. La structure des composés produits à partir de TlSe_2 :

Les composés de structure TlSe doit être considéré comme $\text{T}^{\text{I}}\text{T}^{\text{III}}\text{Se}_2$ puisque les atomes de Thallium occupent différentes positions cristallographiques dans la structure cristalline. On peut considérer que le nombre d'oxyde pour T^{I} est égal à +1 et pour T^{III} est égal +3 en conséquence représente la projection de la structure TlSe suivant (001) (**figure II.7-a**). Les atomes T^{I} sont disposés aux centres du tétraédrique (C.N de $\text{T}^{\text{III}}=4$) (**figure II.7-b**) et forment des cadres avec des atomes de l'anion C^{VI} (C= S, Se, Te). En conséquence, dans la structure des composés de type $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ (A= K, Rb et Cs, B= In, Ga et Tl, C= S, Se et Te), les atomes de cation A sont agencés sur les sites T^{I} mais les atomes B^{III} sont sur les sites de L'atome T^{III} à cause desquels le nombre de coordination de A^{I} est égal 8(**figure II .7-c**) mais le nombre de coordination de cation B^{III} est égale 4.

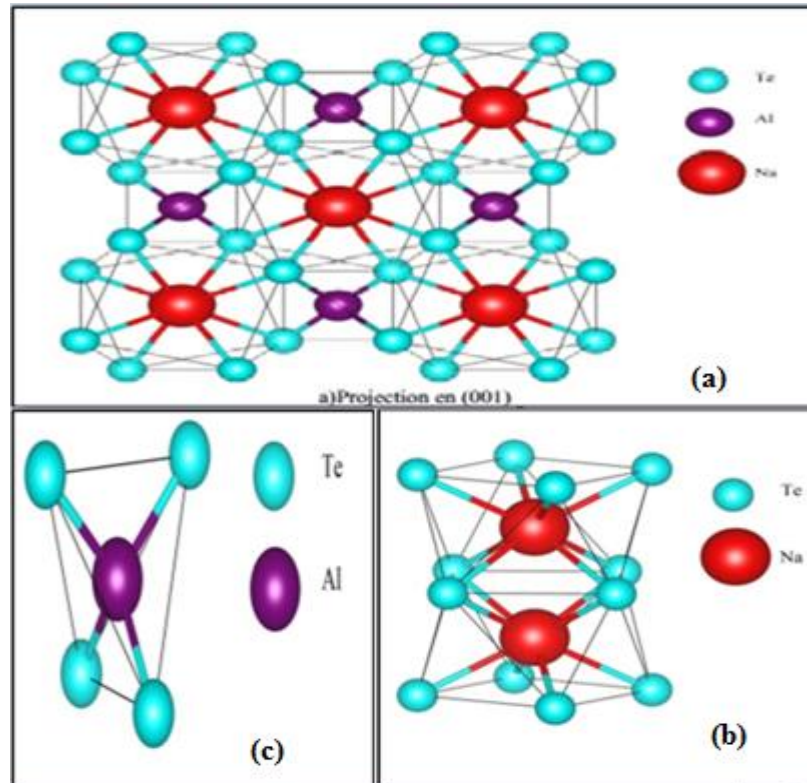


Figure (II.7) Structure cristallin de **TlSe**.

Les composés ternaires chalcogénure peuvent être divisés en deux catégories 1 et 2 ou la catégorie 1 est divisée en quatre sous-groupes basés sur le nombre de formule unit Z et le rapport

$\frac{R_A}{R_C}$ comme suit :

Catégorie 1 :

Sous-groupe 1 : Le composé $KInTe_2$ est iso structure avec $TlT^{III}Se_2$ ou le nombre de formule unit Z est égal 4 dans la maille conventionnelle et le rapport $\frac{R_A}{R_C}$ est égal 0.63.

Sous-groupe 2 : Les composés appartiennent à ce sous-groupe cristallisent dans un système triclinique qui peut être considéré comme pseudo-tétraogonal. La maille conventionnelle est formée par 32 formule unit et le rapport $\frac{R_A}{R_C}$ varie entre 0.63 et 0.71.

Sous-groupe 3 : Les composés de type chalcogénure qui appartiennent au sous-groupe cristallisent dans le système monoclinique (couche : layered) tel que le nombre de formule unit Z est égal 16 dans la maille conventionnelle et leur rapport $\frac{R_A}{R_C}$ varie dans l'intervalle 0.71 et 0.92.

Sous-groupe 4 : Thiogallate de Césium, il cristallise toujours dans le système monoclinique et iso structural avec $KFeS_2$ ou le nombre de formule unit Z est égal 4 et le rapport $\frac{R_A}{R_C}$ est supérieur ou égal à 0.92.

Catégorie 2 :

La deuxième catégorie dérivé de $\text{T1T}^{\text{III}}\text{Se}_2$, contient NaBTe_2 (B= In et Ga) ou le nombre de formula unit Z est égal 4 et le rapport $\frac{R_A}{R_C}$ est égal 0.46. On note qu'en règle générale, le nombre de coordination doit être de 4 ou 6, bien que le nombre de cation Na soient égal à 8 dans la réalité[2].

II.4. Les structures cristallines des $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$:

La structure cristalline et les propriétés physiques et chimiques du $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ ont été étudiés. Les données obtenues ont été analysées pour trouver des règles régissant leurs propriétés Bien qu'elles soient du même type de composé, elles ont des structures différentes, qui sont causées par les différents types de liaisons chimiques entre les atomes et les différences correspondantes dans les coordinations atomiques[1] .

Tableau (II.1). Données cristallographiques sur les composés de type $A^I B^{III} C_2^{VI} [3]$

Composés	Groupe spatial ou Système de cristal	Paramètres de maille élémentaire				Nombre d'unités de formule, Z	Les références
		a nm	b nm	c nm	Angles deg.		
La structure des composés produits à partir de ZnS							
LiGaS2	<i>Pna2₁</i>	0.651	0.786	0.622		4	[20]
LiInS2	<i>Pna2₁</i>	0.6887	0.8050	0.6474		4	[14]
LiInSe2	<i>Pna2₁</i>	0.7218	0.8441	0.6772		4	[21]
La structure des composés produits à partir de NaCl							
NaInS2	$\bar{R}3m$	0.3838		1.989		3	
NaInSe2		0.3972		2.089		3	[22]
La structure des composés produits à partir de TlSe							
NaGaTe2	14 / mcm	0.822		0.688		4	[23]
NaInTe2	14 / mcm	0.833		0.727		4	[24]
KInTe2	14 / mcm	0.852		0.739		4	[24]
KGaSe2	Triclinique	0.766	0.766	6.040	$\alpha = \beta = \gamma \approx 90$	32	[23]
KInSe2	Triclinique	0.803	0.803	6.128	$\alpha = \beta = \gamma \approx 90$	32	[23]
KGaTe2	Triclinique	0.834	0.834	6.940	$\alpha = \beta = \gamma \approx 90$	32	[23]
KInS2	Monoclinique	1.564	1.088	1.116	$\beta = 103$	16	[17]
KTlS2	Monoclinique	1.586	1.116	1.112	$\beta = 102$	16	[17]
RbInS2	Monoclinique	1.564	1.110	1.109	$\beta = 100$	16	[17]
CsInS2	Monoclinique	1.608	1.114	1.131	$\beta = 101$	16	[17]
RbTlS2	Monoclinique	1.589	1.107	1.130	$\beta = 101$	16	[17]
CsTlS2	Monoclinique	1.599	1.132	1.138	$\beta = 100$	16	[17]
CsGaS2	C2 / c	0.7425	1.2210	0.5907	$\beta = 113.1$	4	[25]

II.5. Les propriétés électroniques et optiques :

Le tableau (II.4) comporte les indices de réfractions et l'énergie de gaps de quelques matériaux chalcogénure de type $A^I B^{III} C^{VI}$, qui ont été calculés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Ces matériaux cristallisent dans le système monoclinique.

Tableau II.2. Interfaces de bande calculées et indice de réfraction n^\perp et n^\parallel pour les composés KAiSe_2 et KAlTe_2 ainsi que leurs données expérimentales correspondantes pour certains iso structuraux composés[4].

Composé	KAiSe_2	KAlTe_2	KGaSe_2	RbInS_2	RbInSe_2	TiInS_2	TiGaS_2	TiGaSe_2
n^\perp	2.20	2.49	-	-	-	2.54	2.49	2.45
n^\parallel	2.16	2.42	-	-	-	2.37	2.35	2.32
$E_g(\text{eV})$	2.63[4]	1.94[4]	2.60[4]	2.80[4]	2[4]	-	-	-

Dans cette partie nous présentons les diagrammes des structures des bandes d'énergie et les densités états électroniques (DOS) total et partielles (PDOS) pour les deux composés KAlTe_2 et KAiSe_2 [2]. Les structures des bandes d'énergie des deux chalcogénure ont été calculées le long des points de hautes symétries dans la première zone de Brillouin elles sont représentées dans la figure (II .8).

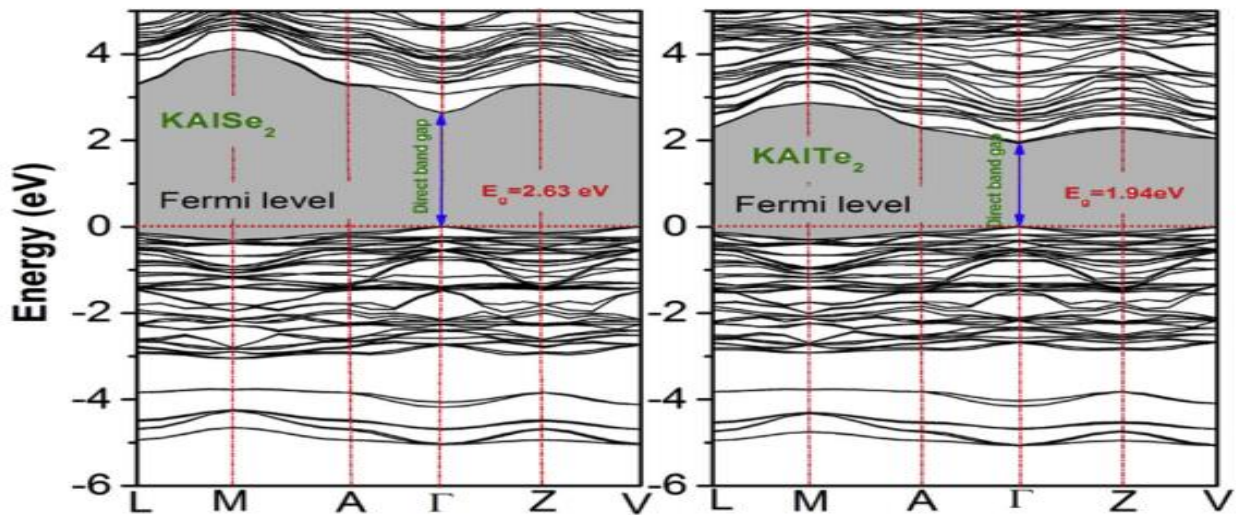


Figure II. 8.Les spectres de structure de bande calculés le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin pour KAiSe_2 et KAlTe_2 . Le niveau de Fermi, ligne pointillée rouge horizontale, est mis à zéro énergie[4]

II.6.les propriétés structurales de KAlTe_2 et KInTe_2 :

Comme nous l'avons signalé précédemment, les matériaux à base potassium KAlTe_2 et KInTe_2 , adoptent la structure simple (groupe d'espace $\text{I } 4/m \text{ c m}$, numéro 140) décrite par $a=b \neq c$ et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ est schématisée sur la figure (II .9). La maille conventionnelle comporte 4 atomes. Deux atomes de Tellure Te occupent les positions $(0.16440, 0.66440, 0)$ pour KAlTe_2 et $(0.17700, 0.67700, 0)$ pour KInTe_2 , l'atome potassium K occupe les positions $(0, 0, 0.25)$ et les deux atomes l'Indium In et aluminium Al , sont positionnés dans les sites $(0, 0.50, 0.25)$. Les ns paramètres structuraux sont enregistré dans le **tableau II.3**.

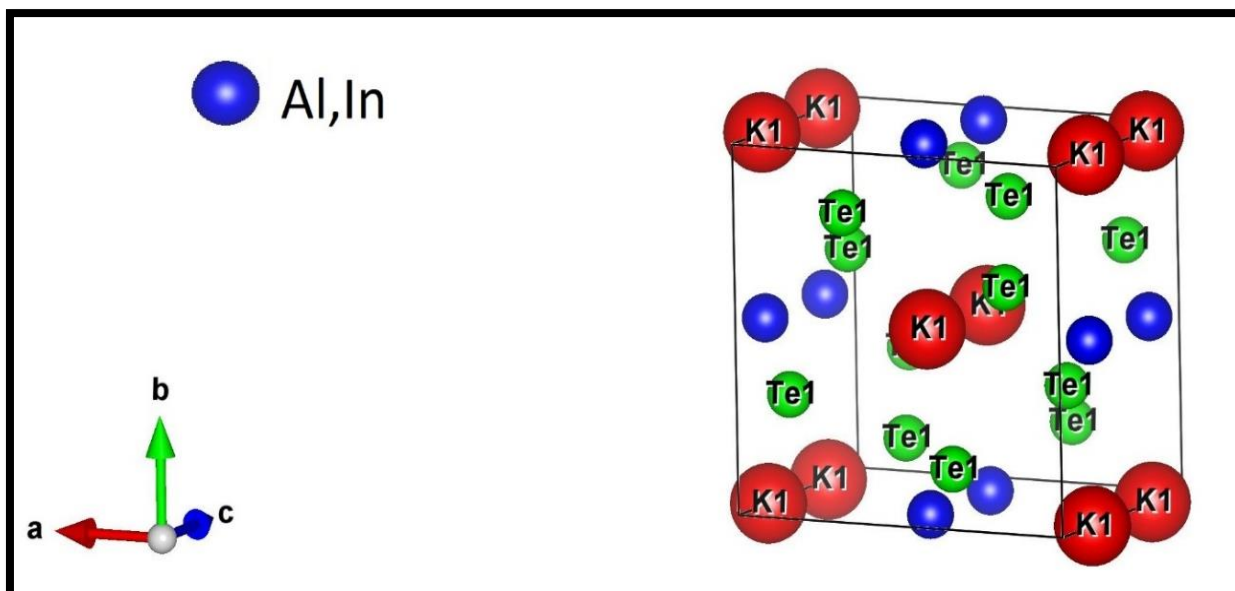


Figure (II.9) La maille conventionnelle de KBTe_2 (B=In ; Al) [4]

Tableau. (II.3) Les valeurs des propriétés physiques du KBTe_2 (B=In ; Al)

Composé	Réf	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	β (°)	γ (c/a)	$V(\text{Å}^3)$	$\rho(\text{g} / \text{cm}^3)$
<i>KInTe2</i>	[5]	8.52	8.52	7.39	--	0.86	536.4	4.99
<i>KInTe2</i>	[5]	8.598	8.598	7.312	--	0.85	540.6	--
<i>KAlTe2</i>	[2]	8.77	8.77	6.71	--	0.765	516.1	4.15

References

- [1]. M. Bouchenafa, M. Sidoumou, M. Halit, A. Benmakhlouf, A. Bouhemadou, S. Maabed, A. Bentabet, S. Bin-Omran, Theoretical investigation of the structural, elastic, electronic and optical properties of the ternary indium sulfide layered structures $AInS_2$ ($A = K, Rb$ and Cs), *Solid State Sciences* (2017).
- [2]. Z. Kish, E.Y. Peresh, V. Lazarev, E. Semrad, Systematics and the rules of variations in the properties of $A^{I/B^{III}/C_2^{VI}}$ -type compounds, *Inorg. Mater.*(Engl. Transl.);(United States) 23 (1987).
- [3]. Z.Z. KISH, FORMATION, CRYSTALLOGRAPHIC CLASSIFICATION AND PROPERTIES OF COMPOUNDS IN $Ai-Biii-Cvi$ SYSTEMS.
- [4]. A. Benmakhlouf, A. Bentabet, A. Bouhemadou, S. Maabed, R. Khenata, S. Bin-Omran, Structural, elastic, electronic and optical properties of $KAlQ_2$ ($Q = Se, Te$): A DFT study, *Solid State Sciences* 48 (2015) 72-81.
- [5]. E.R. Franke, H. Schäfer, Zur Strukturchemie ternärer Telluride der Alkali-und Erdalkalimetalle mit den Elementen der 3. Hauptgruppe/On the Structural Chemistry of Ternary Tellurides of Alkali-and Earthalkalimetalls with the Group-(III)-Elements, *Zeitschrift für Naturforschung B* 27 (1972) 1308-1315.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction :

Ce chapitre est consacré aux résultats et discussions de nos calculs qui consistent à étudier les propriétés structurales, élastiques électroniques et optique des deux composés KBTe_2 ($\text{B}=\text{Al, In}$). Pour cela, nous avons utilisé le code de calcul CASTEP qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[1].

III.2. Détails du calcul :

Nos calculs ab-initio sont exécutés avec la technique pseudo-potentielle couplé avec les méthodes de la base des ondes planes (PW-PP) et cela afin de résoudre les équations de Khon-Sham. Cette technique est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT ou la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation est traitée avec les deux approximations, l'approximation gradient généralisée (GGA ; Generalized Gradient Approximation) sous-estime les gaps d'énergie et HSE06 pour simuler les propriétés électroniques.

Le code CASTEP est capable de simuler la relaxation électronique à l'état fondamental pour des matériaux, des isolants ou des semi-conducteurs. Il calcule les forces agissantes sur les atomes et l'effort sur la maille primitive. Les forces atomiques peuvent être employées pour trouver la structure d'équilibre[2].

III.2.1. Choix de paramètres de convergence E_{cut} et N_{kpt} :

Dans le pratique, il faut toujours tester la convergence des résultats par rapport à l'énergie de coupure E_{cut} et par rapport à la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin, appelée K-points, après avoir fixé la valeur de E_{cut} , nous procédons l'échantillonnage de la zone de Brillouin. Nous suivons la même procédure de convergence que celle précédente pour déterminer le nombre de point K dans la première zone de Brillouin :

Les valeurs de nombre de point K sont variées de (335) a (779) pour KAlTe_2 et (445) a (889) pour KInTe_2 . Pour chacune de ces valeurs, nous calculons l'énergie totale en fonction de valeurs de point K.

III.2.1.1. Pour le composé KAlTe_2 :

Les figures (III.1, 2) montrent respectivement la convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} et la convergence de L'énergie totale en fonction points K pour l'approximation GGA .Dans ce travail une bonne convergence est atteinte pour une grille d'échantillonnage de $6 \times 6 \times 7$ ce qui correspond à 36 points k dans la 28 zone irréductible de Brillouin, en effet, la variation relative de l'énergie $\frac{\Delta E_{\text{tot}}}{E_{\text{tot}}}$ et de l'ordre de 10^{-6} .

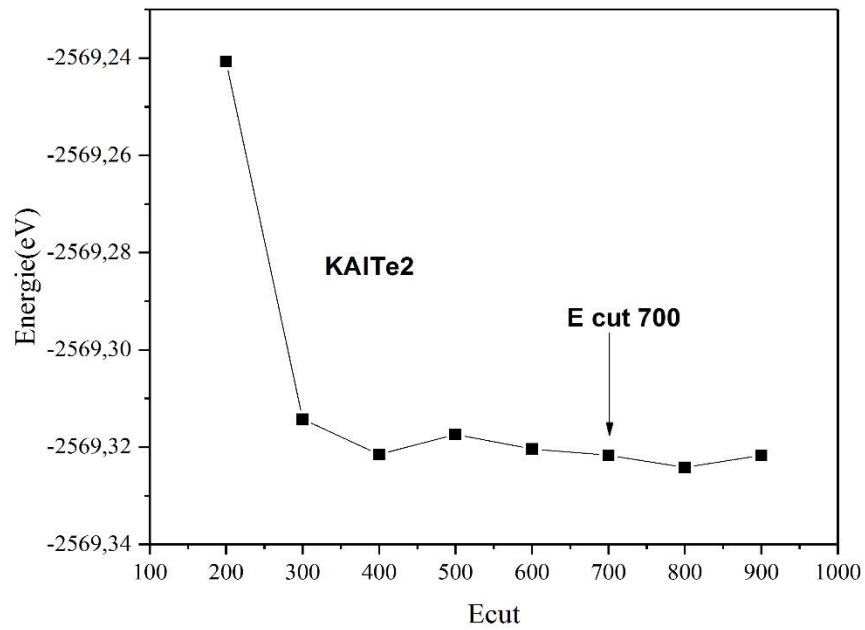


Figure (III.1) : Convergence de l'énergie totale de $KAlTe_2$ en fonction de l'énergie De coupure (Ecut) pour Nkpoints (667).

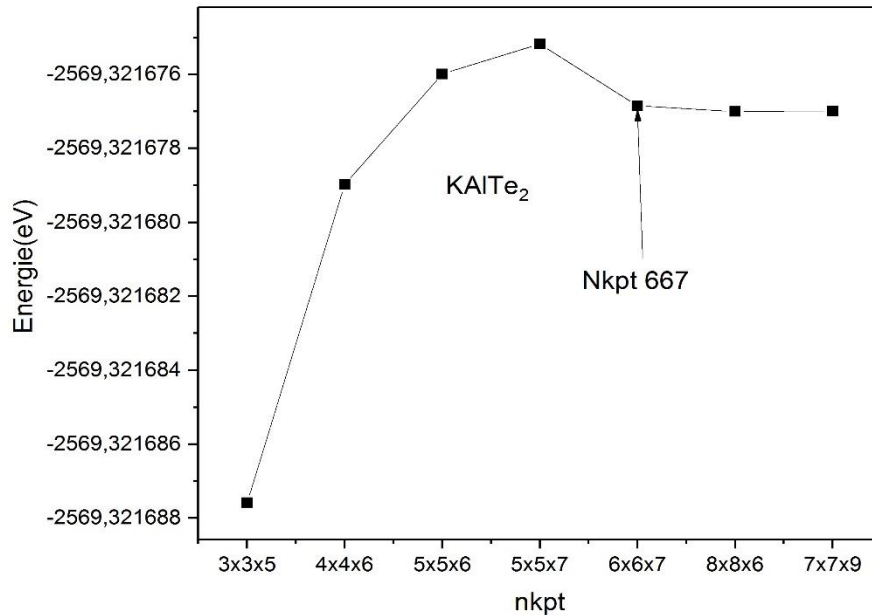


Figure (III.2) : Convergence de L'énergie totale de $KAlTe_2$ en fonction du nombre de Kpoint pour Ecut =700eV.

III.2.1.2. Pour le composé KInTe₂ :

Les figures (III.3,4) montrent respectivement la convergence de l'énergie totale en fonction L'énergie de coupure et la convergence de L'énergie totale en fonction K points pour l'approximation GGA.

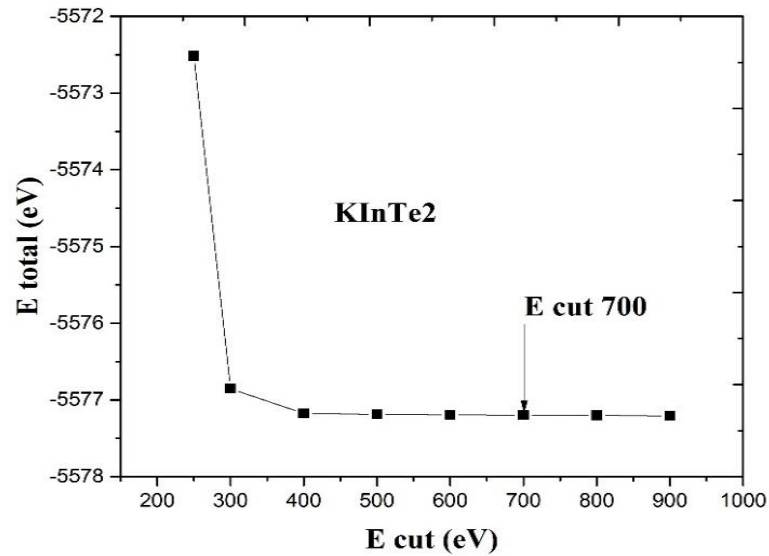


Figure (III.3) : Convergence de l'énergie totale de KInTe₂ en fonction l'énergie découpage (Ecut) pour Nkpoints (667).

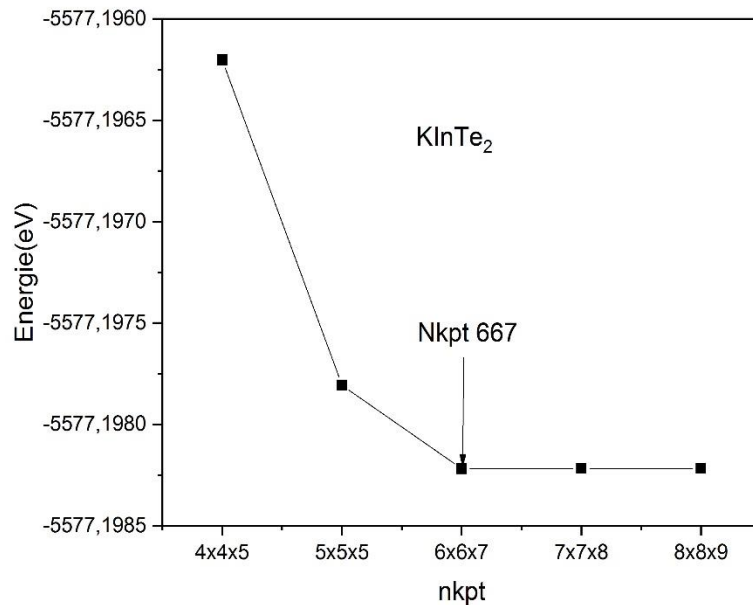


Figure (III.4) : Convergence de L'énergie totale de KInTe₂ en fonction du nombre de Kpoint pour Ecut =700eV.

Tableau (III.1) : Détermination de la convergence de l'énergie de coupure et du nombre de k point.

GGA (PBE)	
KAlTe ₂ , KInTe ₂	
Ecut-off	Nkpt
700	6*6*7

III.3. Propriétés structurales

Dans une étude DFT, l'analyse et l'exploration des propriétés physiques d'un matériau passe nécessairement par une optimisation de sa structure cristalline. Une procédure dans laquelle les positions atomiques et les paramètres de maille sont relaxées afin de minimiser l'énergie totale du système et les forces exercées sur ces atomes. Dans le code CASTEP, l'algorithme Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)[3] permet une détermination rapide de la géométrie d'équilibre. Les états de valence considérés au cours de nos calculs pour les différents atomes constituant les matériaux étudiés sont donnés comme suit : K : 3s² 3p⁶ 4s¹, Al : 3s² 3p¹
In: 4d¹⁰ 5s² 5p¹ et Te: 5s² 5p⁴.

Dans le processus de minimisation, la structure est considérée relaxée si les critères suivant sont remplis :

- ❖ Tolérance par rapport à l'énergie : 10^{-6} eV/atome .
- ❖ Force maximales : **0.005 (eV/Å°)**.
- ❖ Stress maximum : **0.01 GPa**.
- ❖ Déplacement maximal : 10^{-4} (Å°).

Les deux matériaux KBT₂ (B= Al, In) cristallise dans la phase tétragonale (groupe d'espace I4/mcm, numéro 140) est Schématisée sur la figure III-5. Cette structure est caractérisée par des paramètres de réseau $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. La maille conventionnelle comporte 4 atomes. Deux atomes de Tellure **Te** occupent les positions **(0.16440, 0.66440, 0)** pour **KAlTe₂** et **(0.17700, 0.67700, 0)** pour **KInTe₂**, l'atome potassium **K** occupe les positions **(0, 0, 0.25)** et les deux atomes l'indium **In** et d'aluminium **Al**, sont positionnés dans les sites **(0, 0.50, 0.25)** **figure(III.5)** . Nous reportons dans le tableau (III.2) un récapitulatif des différentes valeurs des Paramètres structuraux et une comparaison avec les résultats expérimentaux obtenus avec d'autres Auteurs.

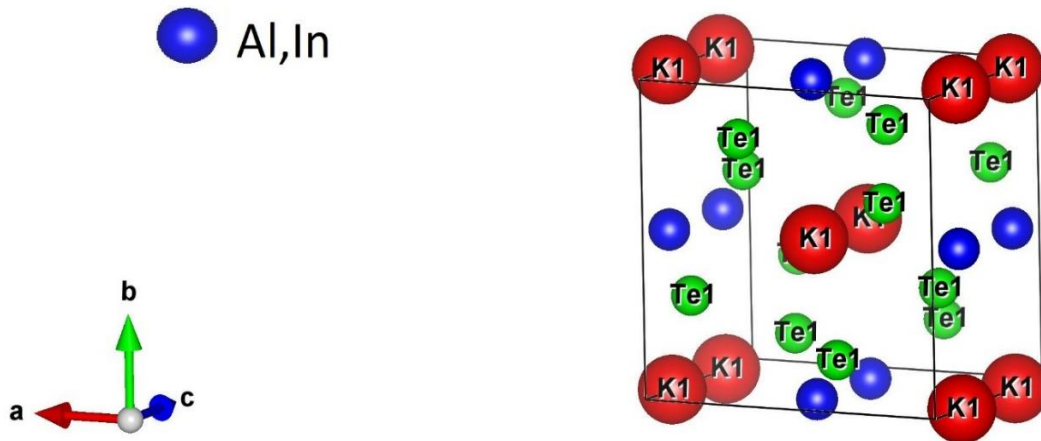


Figure (III.5). La structure de la phase tétragonal des chalcogénure KBTe_2 ($\text{B}=\text{Al}, \text{In}$).

Tableau (III.2) Les propriétés structurales des KBTe_2 ($\text{B}=\text{Al}, \text{In}$)

Composé		$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$	$\rho(\text{g/cm}^3)$
KAlTe_2	Present	8.69	8.69	7.00	529.1	4.15
	Exp[4]	8.77	8.77	6.71	516.1	4.20
	d(%)	0.91	0.91	4.14	2.45	1.2
KInTe_2	Present	8.76	8.76	7.43	570.77	4.76
	Exp[5]	8.52	8.52	7.39	526.4	4.99
	Exp[5]	8.59	8.59	7.31	540.6	- -
	d(%)	2.74	2.74	0.54	7.77	4.83

La valeur obtenue du paramètre de maille a_0 pour KAlTe_2 et KInTe_2 sont en bon accord avec les valeurs expérimentales [4, 5] avec une erreur relative en volume évaluée à 2.45 % pour le composé KAlTe_2 et 7.77% pour le composé KInTe_2 . Comme nous pouvons le voir, le volume de KInTe_2 est plus grand que celui de KAlTe_2 . Etant donné que les atomes cation (K) et anion (Te) sont les mêmes dans les deux composés, ce résultat peut être facilement expliqué en considérant le rayon atomique de $R(\text{In})=1.55\text{Å}$, $R(\text{Al})=1.25\text{Å}$, c'est à dire la constante du réseau augmente avec l'augmentation de la taille atomique de l'anion

III.4. Propriétés électroniques :

La connaissance des diagrammes de la structure des bandes d'énergie d'un matériau autour le maximum et le minimum de la bande de valence et celle de conduction, respectivement, nous permettons d'analyser les propriétés optiques, le transport électroniques et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les éléments de ce matériau. Ces diagrammes de bandes d'énergie montrent comment les énergies électroniques dépendent le

vecteur d'onde K , le long d'une direction de symétrie élevée dans la première zone de Brillouin (ZB). La connaissance de la structure des bandes d'énergie est indispensable, si le semi-conducteur en question est incorporé dans la famille des matériaux considérés pour les applications électroniques.

III.4.1. Diagrammes des bandes d'énergie :

Dans cette partie nous avons essayé de visualiser les diagrammes de la structure des bandes d'énergie et les densités partielles d'états pour les composés $\text{KB}^{\text{III}}\text{Te}_2$ ($\text{B}=\text{Al}, \text{In}$) dans la phase tétragonale. Les calculs ont été réalisés le long de directions de haut symétrie $Z(-0.5,0.5,0.5)$, $G(0,0,0)$, $P(0.25,0.25,0.25)$, $X(0,0,0.5)$ et $N(0,0.5,0)$ dans la première zone de Brillouin (figure III.6) dans le but de déterminer les valeurs des gaps de ces matériaux. Les calculs ont été effectués en employant les approches GGA-PBE et HSE06.

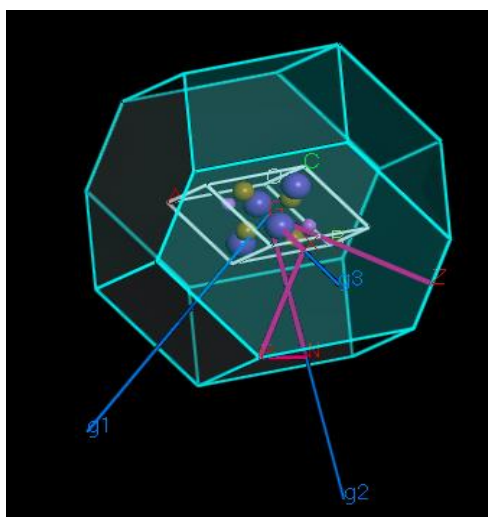


Figure III.6 La première zone de Brillouin

Les figures (III.7, 8) représentent les structures de bandes d'énergies de composés KAlTe_2 et KInTe_2 , en utilisant l'approche GGA-PBE. Les diagrammes de la figure (III.7) montrent que le maximum de la bande de valence se trouve au point G et le minimum de la bande de conduction est situé au point Z , donnant un gap indirect de 0.931 eV et 1.679 eV pour KInTe_2 et KAlTe_2 , respectivement. Pour avoir une estimation plus précise des gaps de ces matériaux, nous avons adopté une deuxième approche. En effet, nous avons employé une fonctionnelle hybride de type HSE06 qui permet une meilleure évaluation de l'énergie d'échange et donc de l'ensemble des propriétés électroniques. Les diagrammes représentant l'approche HSE06 sont illustrés dans la figure (III. 8) où la valeur du gap est trouvée égale à 2.178 eV et 1.858 eV pour les deux matériaux KAlTe_2 et KInTe_2 , respectivement. Les valeurs du gap d'énergie sont reportées dans le tableau (III.3) et sont comparées à d'autres études expérimentales et théoriques[10]. Nos valeurs de gap calculé avec l'approche HSE06 est bon accord avec la

valeur expérimentale pour le composé KAlTe_2 . Selon notre connaissance, il n'y a pas de résultats de mesure sur la valeur du gap pour le matériau KInTe_2 . Donc, nous considérons la valeur du gap retenu avec la fonctionnelle HSE06 comme une valeur réelle en attendant une confirmation des expérimentateurs. On note aussi que la valeur du gap diminue lorsqu'on remplace l'atome Al par l'atome In.

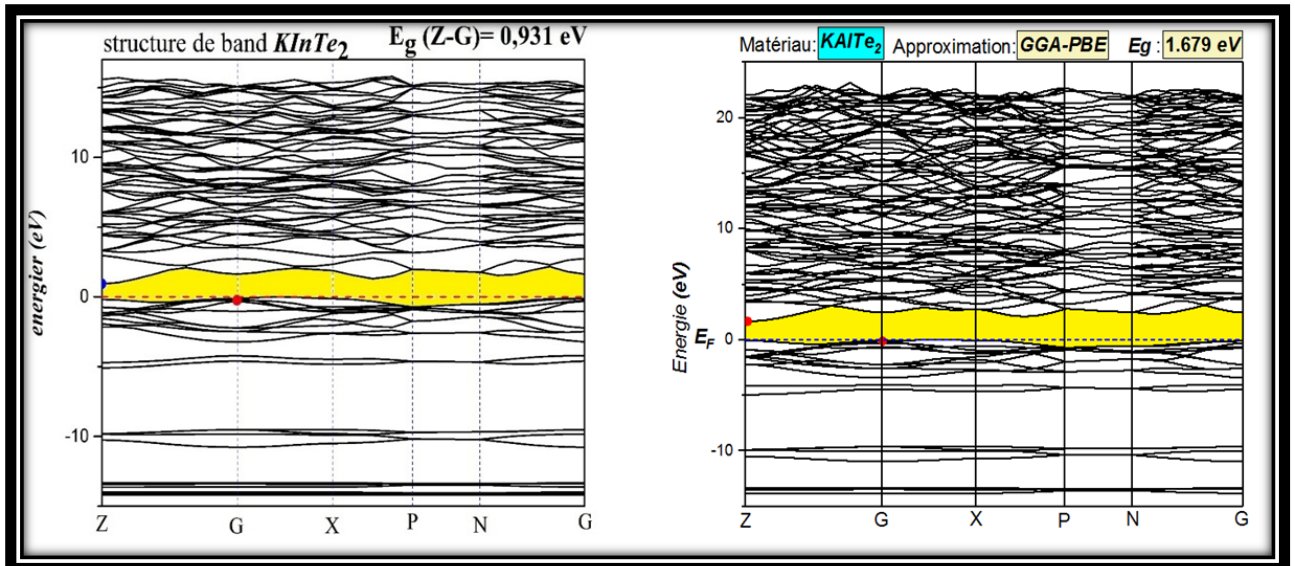


Figure (III.7) Structure des bandes d'énergie du kInTe_2 et KAlTe_2 calculée par GGA-PBE.

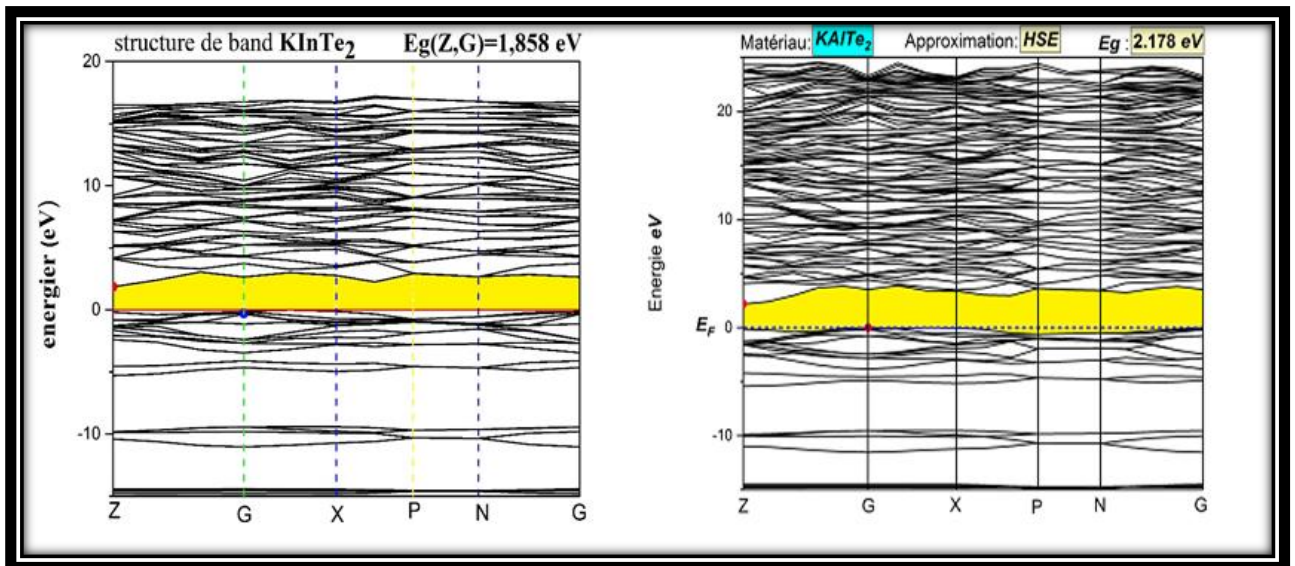


Figure (III.8) Structure des bandes d'énergie du kInTe_2 et KAlTe_2 calculée par HSE06.

Tableau (III.3) Gaps calculé par les deux approches GGA-PBE et HSE06, et comparé avec les résultats théoriques disponibles.

	Gap (eV)	GGA – PBE	HSE06
KAlTe ₂	Indirect (G – Z)	1.679	2.178
		1.94[6]	- -
KInTe ₂	Indirect (G – Z)	0.931	1.858
		1.079[7]	2.051[7]
		2.209[7]	2.863[7]

III.4.2. Densité d'état électronique :

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

Les densités d'état total (TDOS) et les densités d'états partiels (PDOS) pour KAlTe₂ et KInTe₂ projetées, entre -15eV et 15eV en structure tétragonale, calculées à pression nulle en utilisant l'approche GGA-PBE sont illustrées sur les **figures (III.9, 10)**. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. A partir de ces Figures, il ressort clairement l'existence de quatre régions distinctes séparées par les gaps pour les composés KAlTe₂ et KInTe₂.

- La première région est localisée à environ [0 ; -5 eV] (groupe V^1 et V^2), Cette région est composée entièrement d'une mixture d'orbitales p de tellure (Te), et l'orbitales s et p d'aluminium pour KAlTe₂. L'orbitale p de s est dominante. Un mélange de p (Te) et le d(In). L'orbital p (Te) est dominante d'indium pour le composé KInTe₂ avec une faible contribution de l'orbital s de Te pour le KAlTe₂. Cette région est formé d'une mixture (hybridation) d'orbitales p de tellure (Te) et l'orbitales s d'aluminium et d'indium.
- La seconde région comprise entre [-14.39 eV, -12.86eV] (groupe V^3) est dominée par les états s de l'atome (Te) avec une faible contribution des états s et p de Al pour le composé KAlTe₂ et une très faible contribution des orbitales s, p de l'atome (In) pour le composé KInTe₂. On note qu'il ya une mixture des états p de l'atome Al et des états s de l'atome Te pour le composé KAlTe₂.
- La troisième bande comprise entre [-12.76 eV, -14.19 eV] (groupe V^4), est constituée

par l'état d d'Indium (In) et les états p de potassium (K) qui montre une mixture de ces états pour les $KInTe_2$. Pour le composé $KAlTe_2$, principalement formé par les états p de potassium (K).

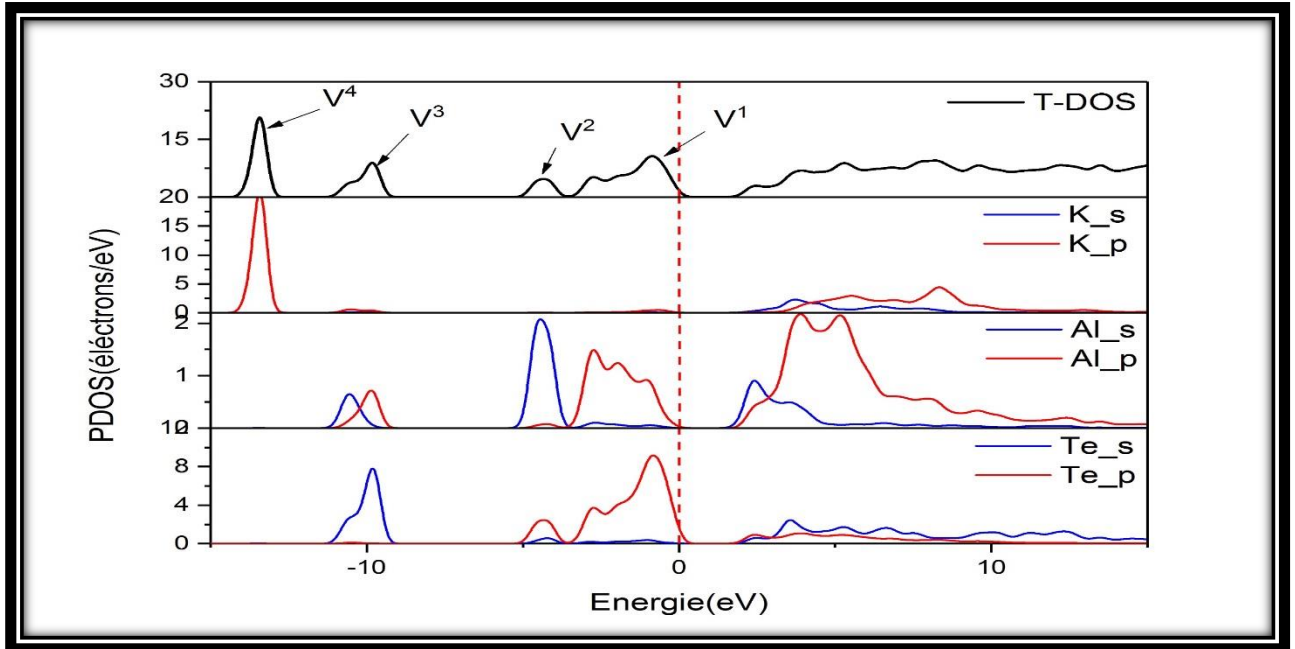


Figure (III.9) La densité total et partielle du $KAlTe_2$ dans l'approximation « GGA-PBE ».

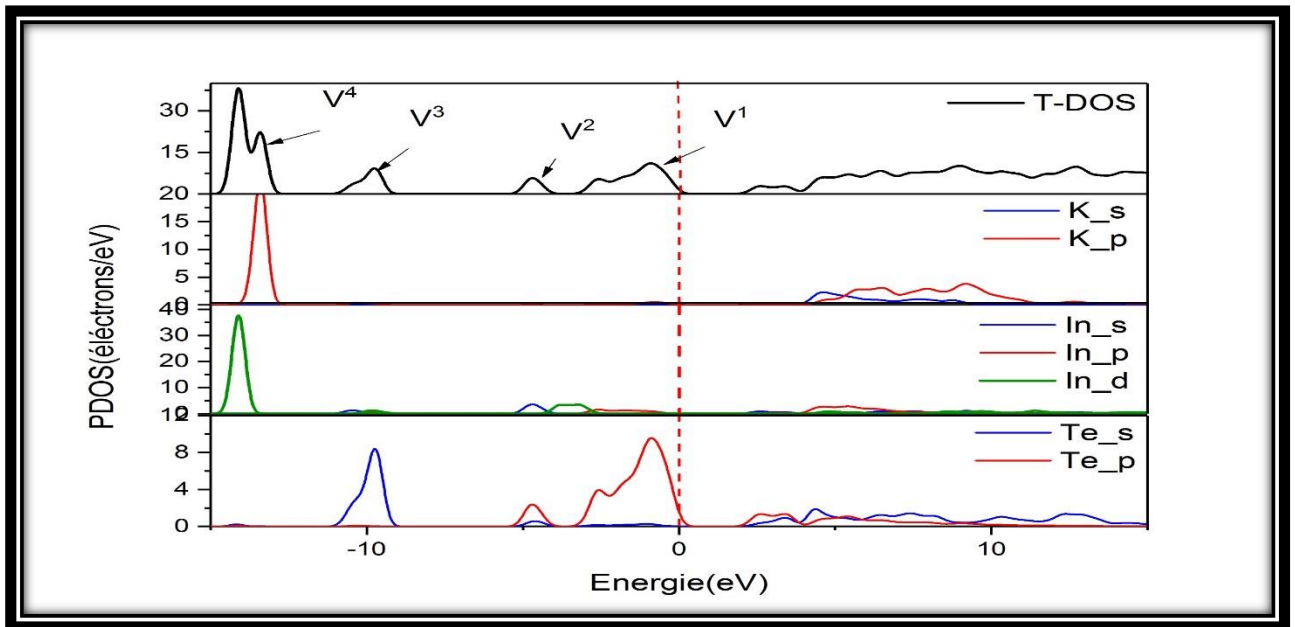


Figure (III.10) La densité total et partielle du $KInTe_2$ dans l'approximation « GGA-PBE ».

III.5. Les propriétés élastiques des cristaux :

III.5.1. Constantes élastiques C_{ij} :

La structure tetragonale possède six constants élastiques indépendants qui sont C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66} . Dans le présent travail, les constantes élastiques du matériau en question sont calculées à partir de l'approximation GGA-PBE sont résumées dans le tableau (III.4).

Tableau (III.4) Les constants élastiques C_{ij} du KAlTe_2 et KInTe_2 calculé GGA-PBE

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
KAlTe_2	12.21725	-3.26365	-9.61670	43.32025	7.46430	2.62030
KInTe_2	42.02655	22.72105	19.88880	57.15415	24.10650	13.99905

On remarque que cette structure est stable mécaniquement vue les six conditions de stabilité mécanique pour un système tétragonale (Sec 2.3 Chapitre I) que doivent être vérifiés. A notre connaissance, ces valeurs des constantes élastiques sont de même ordre de grandeurs théoriques citez aux références[8] .Il n'y a pas de résultats expérimentaux concernant les propriétés élastiques de ces deux chalcogénures.

La structure tétragonale pour KAlTe_2 et KInTe_2 est plus rigide suivant la direction [001] comparée aux directions [100] et [010] ; $C_{33} > C_{11}$. Les valeurs élevées de la constante C_{33} , qui mesure la résistance en compression suivant [001], comparées aux valeurs des constantes élastiques quantifiant les résistances à la compression suivant [100] et [010] respectivement $C_{11} = C_{22}$. On note que les constantes élastiques C_{44} et C_{66} , qui mesurent la résistance aux déformations de cisaillement, sont plus petits que les constantes élastiques C_{11} et C_{33} , qui indique que les résistances des composés considérés aux déformations de compression sont plus élevées que leur résistance à la déformation de cisaillement.

Selon les tableaux mentionnées ci-dessus, il pourrait y avoir des constantes élastiques négatives, tant que l'énergie élastique sous n'importe quelle déformation élastique est positive, alors cela signifie que la structure est mécaniquement instable[9] .

III.5.2. Les grandeurs élastiques des solides :

Les modules d'élastiques tels que le module de rigidité, le module de Yong E, température Debye θ_D et module de cisaillement sont calculés à partir des constants élastiques par moyennant des formules suivant :

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

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{V_t^3} + \frac{1}{V_l} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{III.2})$$

$$V_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, V_l = \sqrt{\frac{[B + (\frac{4}{3}G)]}{\rho}} \quad (\text{III.3})$$

Les valeurs des modules élastiques pour nos composés KAlTe_2 et KInTe_2 en phase tétragonale de groupe d'espace (I4/mcm N0140) en utilisant de l'approximation (GGA-PBE) sont enregistrées dans le tableau (III.6). En ce qui concerne la résistance à la compression/traction un axial, le module de Young montre qu'il existe un fiable contraste entre les deux matériaux KAlTe_2 et KInTe_2 .

Le coefficient de Poisson pour la plupart des métaux se situe entre 0,25 et 0,35. Le matériau ayant un coefficient de Poisson proche de 0.5 est donc presque incompressible. Depuis, la somme de toutes leurs contraintes conduit à un changement de volume nul. Cependant, il est rare de rencontrer des matériaux d'ingénierie avec des coefficients de Poisson négatifs. La plupart des matériaux tomberont dans la gamme, $0 \leq \nu \leq 1/2$. En pratique, il est très proche de la valeur 0,25 pour les matériaux qui ont des liaisons ioniques, et étant donné que la valeur du coefficient de Poisson ν pour des matériaux qui ont des liaisons covalentes est faible ($\nu = 0,1$). Comme on peut le constater dans nos résultats, nous pouvons dire que nos composés ont des liaisons ioniques pour le KAlTe_2 . Pour le composé KAlTe_2 , la valeur de coefficient de poisson est négative (**-0.339**) montrent que le KAlTe_2 est soumis à une déformation positive dans les deux directions. On peut citer les travaux théoriques et expérimentaux sur la cristobalite $\alpha\text{-SiO}_2$ [10, 11] pour laquelle l'existence d'un coefficient de Poisson négatif est attribuée à la forte rigidité des tétraèdres SiO_4 . A notre connaissance, c'est la première fois que des travaux font état d'un coefficient de Poisson négatif dans les matériaux métalliques.

Le rapport B/G donnent une idée sur la ductilité (fragilité) d'un matériau, on a calculé le rapport B/G, avec la valeur critique qui sépare les comportements ductile (fragile) fragile égale à 1.75 (fragile <1.75<ductile) Donc on remarque que la valeur de B/G est de **0,262** pour le KAlTe_2 et 1.76 pour le KInTe_2 , alors le matériau KAlTe_2 est fragile mais le composé KInTe_2 est à la limite de la fragilité (ductilité). Pour un cristal isotropique A est égal à 1, tandis qu'une valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope. Donc les deux composés KBTe_2 (B=Al, In) sont des matériaux anisotropes avec une forte anisotropie pour le composé KAlTe_2 . Les températures de Deby calculé à température et pression nuls sont rapportées au tableau (III.5). On peut conclure que nos résultats sont en accord raisonnable avec les calculs de Benmakhlouf et al[6].

Tableau (III.5) Le module de cisaillement, le module de Young, module de compressibilité et le coefficient de poisson

	B_H	G_V	G_R	G_H	E_H	θ_D (K)	A^U	v_H	B_H/G_H
KAlTe₂	7.027	9.527	5.858	18.802	10.172	125.278	3.802	-0.339	0,262
KInTe₂	29.409	17.689	15.674	16.682	42.088	186.225	0.654	0.2614	1,763

III.6. Les propriétés optiques :

Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide. Par exemple l'absorption, la transmission, la réfraction, la diffusion et l'émission de la lumière. L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux. Dans des structures particulières, la dépendance énergétique de propriété mentionnée ci-dessus à la structure de bande est très grande. Une information cruciale sur les valeurs propres est les fonctions propres est nécessaire pour calculer la fréquence/énergie dépendante des propriétés optiques. Ces dernières sont automatiquement générées par le code de calcul ab-initio basé sur la méthode DFT est utilisés pour calculer les propriétés optiques des cristaux.

Le code CASTEP permet de calculer les propriétés optiques des solides qui sont dues aux transitions électroniques et utilise l'approximation (GGA-PBE). Dans l'ensemble, les deux composés présentent des caractéristiques de fonction diélectrique similaires sur la plage d'énergie considérée. La principale différence est que le spectre se déplace à plus faible énergie lorsque l'atome Al est substitué par In dans le composé KBT₂ (B=Al ,In).

III.6.1. La fonction diélectrique :

Les figures (III.11,12) reportent l'évolution de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ respectivement pour les composés KAlTe₂ et KInTe₂ calculée pour les rayonnements incidents polarisés le long des trois directions cristallographiques principales (100),(010) et (001). A partir de la figure III 7, on peut observer que les spectres optiques pour les rayonnements incidents suivant les directions [100] et [010] coïncident, ce qui indique que les propriétés optiques sont isotropes le long de l'axe a et b pour les deux matériaux étudiés. Les spectres optiques pour les rayonnements incidents dans la direction (001) sont nettement différents de celle polarisée dans le plan ab, indiquant la présence d'une anisotropie optique significative dans KAlTe₂ et KInTe₂. La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$, donnée par la limite basse énergie de $\epsilon_1(\omega)$, est égale à 2.65 et 2.82

pour les rayonnements incidents polarisés selon les directions [100] (ou [010]) et [001], respectivement, dans le cas de KAlTe_2 et 1.66 et 1.87 pour les rayonnements incidents polarisés suivant les directions [100] (ou [010]) et [001], respectivement, dans le cas de KInTe_2 . La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique est rapportée au spectre d'absorption; par conséquent, il est possible d'expliquer l'origine des pics observés dans le spectre $\epsilon_2(\omega)$ à l'aide des diagrammes DOS calculés. Les maximums de pics d'absorption centrés à 4.62 eV et 4.09 eV dans le spectre KAlTe_2 $\epsilon_2(\omega)$ sont probablement dus aux transitions des états occupés du groupe de bandes de valence V^1 (figure III.9) vers les états électroniques inoccupés dans le bas du bandes de conduction (CB) et des états occupés du groupe V^2 aux états vides dans le bas des CB, respectivement. Les pics centrés à 4.95 eV et 2.78 eV dans le spectre KInTe_2 de $\epsilon_2(\omega)$ pourraient être attribuées aux transitions des états du groupe de valence V^1 au bas des CB et aux transitions des états du groupe V^2 au bas du CB, respectivement. On note qu'aucun résultat expérimental n'est disponible pour les spectres optiques des deux composés étudiés.

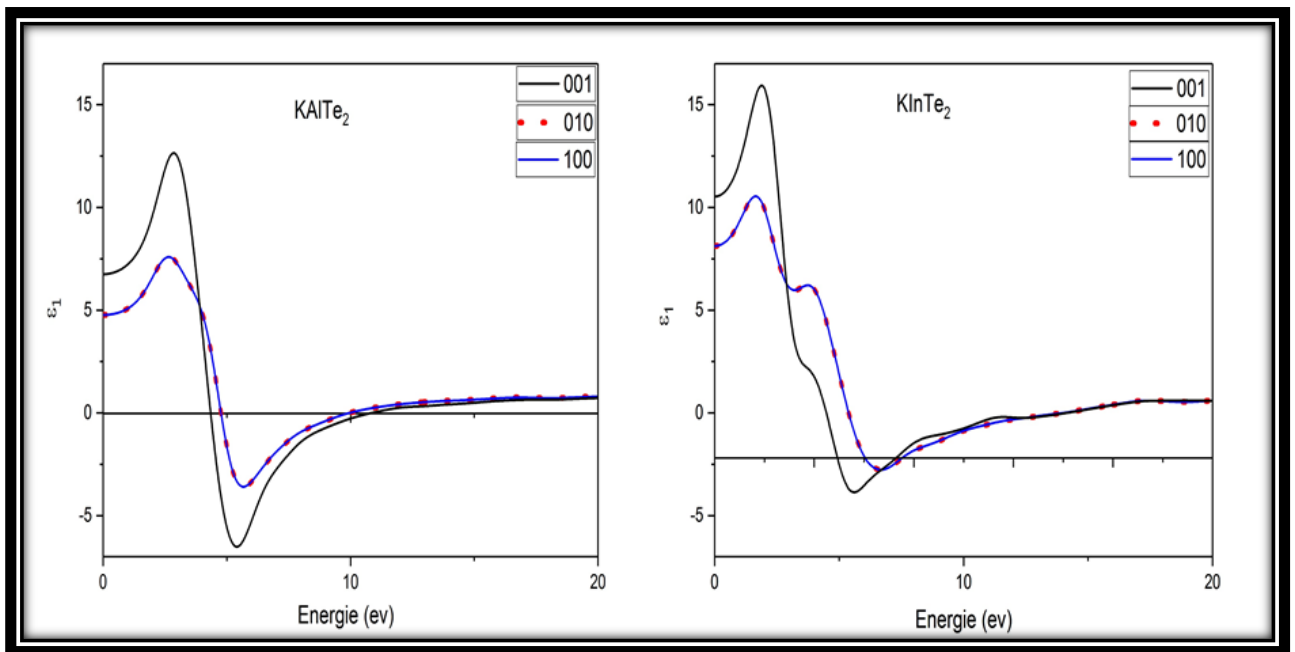


Figure (III.11) La partie $\epsilon_1(\omega)$ de fonction diélectrique pour KAlTe_2 et KInTe_2

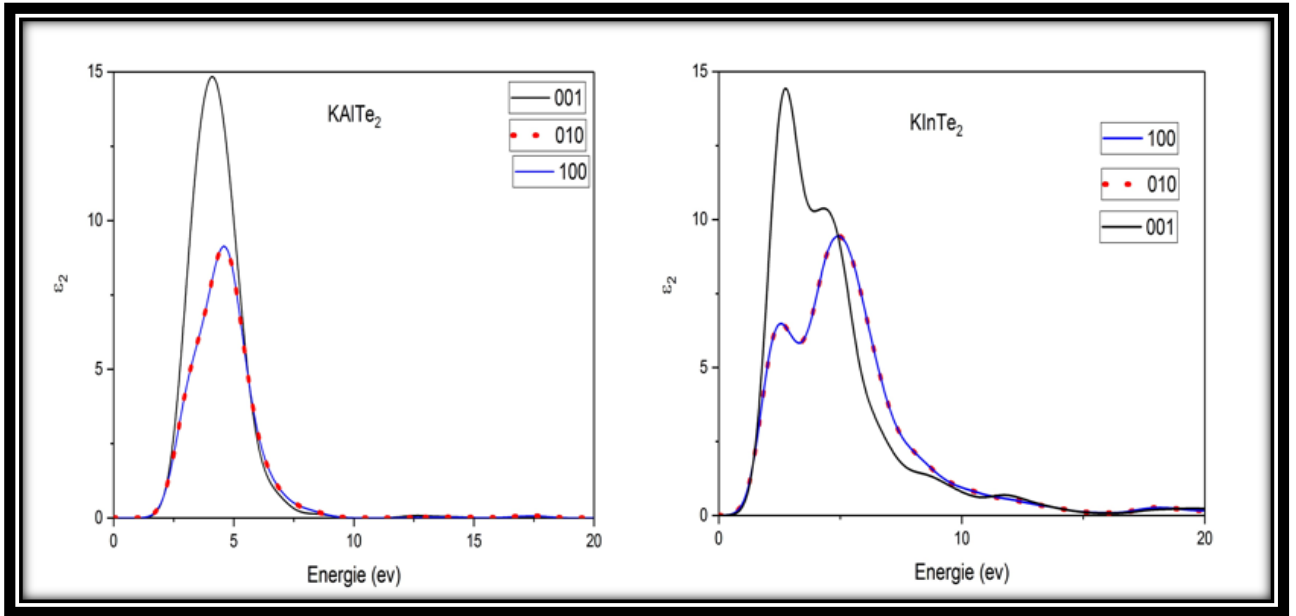


Figure (III.12) La partie $\epsilon_2(\omega)$ de fonction diélectrique pour $KAlTe_2$ et $KInTe_2$

Les valeurs de la partie réelle $\epsilon(\theta)$ pour chaque composé sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau (III.6) Les valeurs la partie réelle de $\epsilon(\theta)$ pour les composés $KAlTe_2$ et $KInTe_2$

Composé	$KAlTe_2$	$KInTe_2$
$\epsilon_x(0), \epsilon_y(0)$	4,771	7,997
$\epsilon_z(0)$	6,753	10,420

A partir des courbes précédentes de la fonction diélectrique et les équations commentées dans chapitre (I.4), on calcule les propriétés optiques telles que l'indice de réfraction.

III.6.2. Le coefficient d'absorption :

Dans la figure (III.13) nous montre le spectre du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ calculé le long d'une direction (100), (010) et (001) pour $KAlTe_2$ et $KInTe_2$ dans la structure tétragonale. La valeur de gap E_g d'un semi-conducteur est la limite inférieure de la valeur de l'énergie des photons qui sera absorbée. Pour être utilisé pour fabriquer des cellules photovoltaïques, un matériau doit satisfaire à certaines exigences; être un semi-conducteur à bande interdite directe avec une bande interdite supérieure à 1,2 eV, une faible réflectance et un grand coefficient d'absorption pour absorber la partie essentielle du spectre de la lumière visible[15]. Le bord d'absorption est à environ 0.931 eV et 1.679 eV jusqu'à atteindre une valeur maximale est égale $2.44 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ce qui correspond à une énergie de 5.6 eV et 5.41 eV suivant la direction (001) et 6.68 eV ,5.57 eV dans la direction (100) pour les deux composés $KInTe_2$ et $KAlTe_2$.

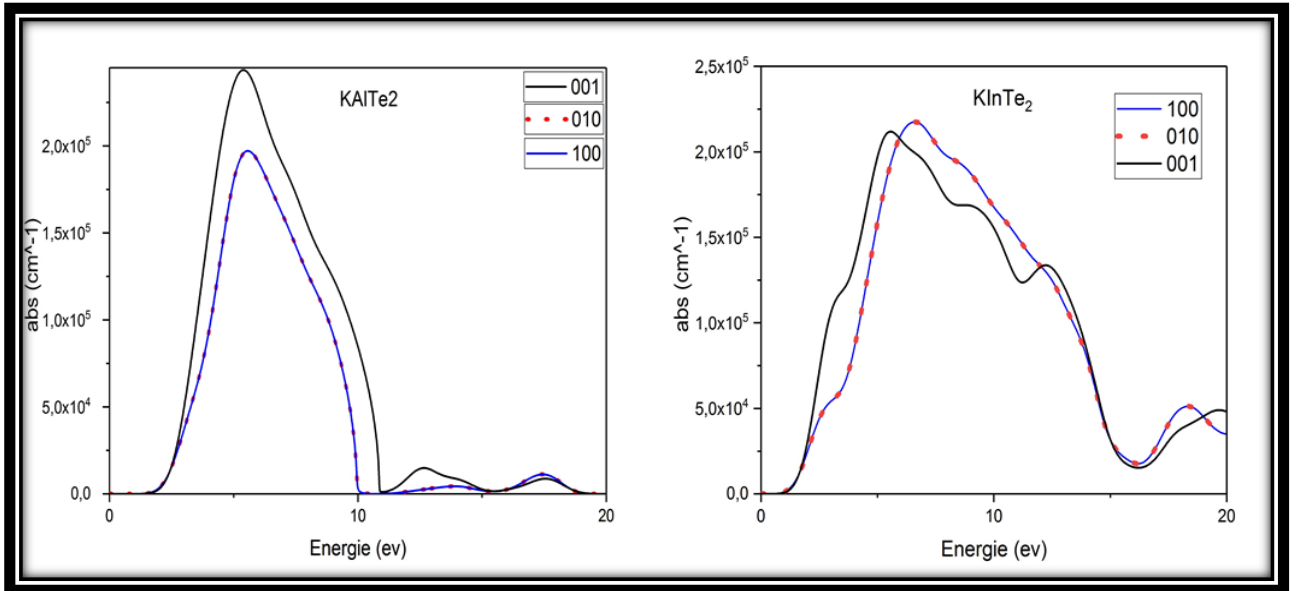


Figure (III.13) Le spectre d'absorption de KAlTe₂ et KInTe₂ pour l'approximation GGA

III-6.3. L'indice de réfraction :

L'indice de réfraction complexe qui est obtenu par la fonction diélectrique explique l'interaction de la lumière avec le milieu. La variation de l'indice de réfraction est en fonction de l'énergie de photon incident. Ce grandeur est calculé pour des propagation parallèle à la direction cristallographique a,b,c (100) , (010) et (001).

La variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour KBTe₂ (B=Al, In) est représentée respectivement sur les figures suivant :

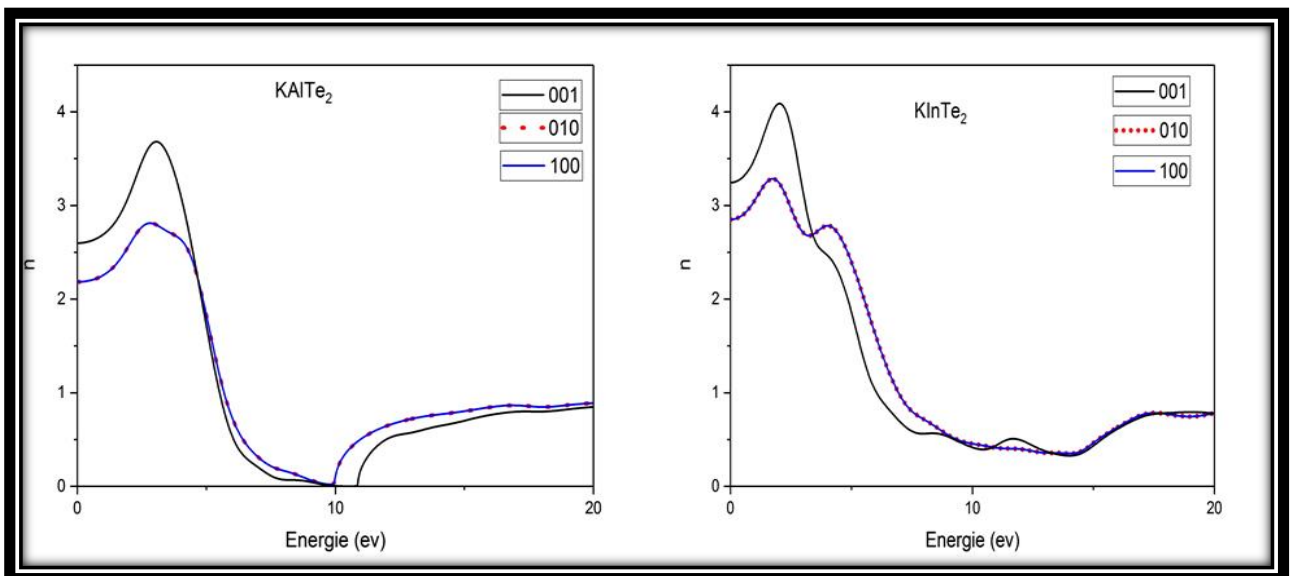


Figure (III.14). Le spectre d'indice de réfraction $n(\omega)$ de KAlTe₂ et KInTe₂.

Le spectre de l'indice de réfraction KAlTe₂ montre un comportement anisotrope plus apparent que celui de KInTe₂. La valeur calculée de l'indice de réfraction statique $n(0)$, est une constante

optique importante pour la conception de dispositifs optoélectroniques, est d'environ 2.60 (2.18) pour $KAlTe_2$ et 3.25 (2.85) pour le $KInTe_2$ suivant les directions [001] et [100] respectivement. Les valeurs de n calculées (perpendiculaires à l'axe c) et $n(0)$ (parallèles à l'axe c) sont enregistrées dans le tableau III.7 avec les données expérimentales disponibles pour certains composés à titre de comparaison.

Tableau (III.7) Les valeurs des indices de réfraction n_0 .

<i>Composé</i>	<i>KAlTe₂</i>	<i>KInTe₂</i>
$n_x(0), n_y(0)$	2.18 2.42 [12]	2.83 --
$n_z(0)$	2.59 2.49 [12]	3.23 --

III.6.4. La réflectivité :

Les réflexions sur les surfaces de matériau sont décrites par le coefficient de réflexion ou de la réflectivité, noté habituellement par $R(w)$. Nous avons calculé le spectre de la réflectivité pour l'ensemble de nos composés $KBTe_2$ ($B= Al, In$) représentés dans la figure (III.15). La réflectivité de composé $KAlTe_2$ calculé a une valeur maximale d'environ 53.2%(10.64 eV) et pour le $KAlTe_2$ et $KInTe_2$ 65% (13 eV) respectivement.

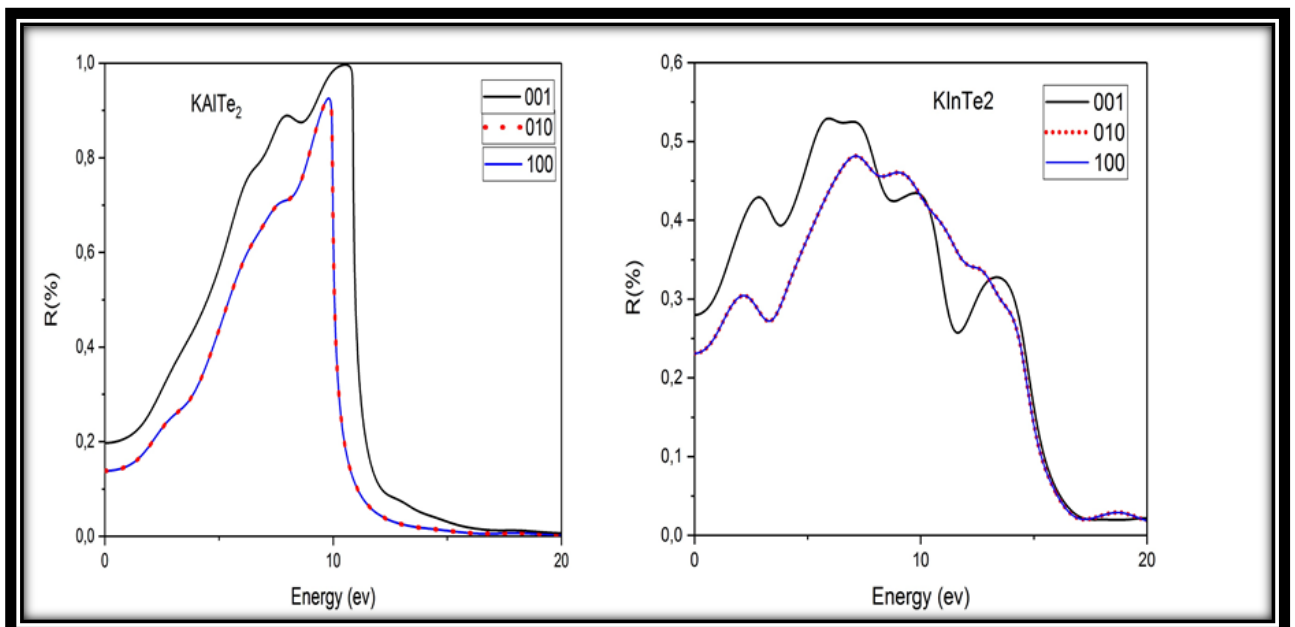


Figure (III.15) Spectre de la réflexion $R(w)$ de $KAlTe_2$ et $KInTe_2$

References:

- [1]. W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical review* 140 (1965) A1133.
- [2]. H.C. Andersen, Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature, *The Journal of chemical physics* 72 (1980) 2384-2393.
- [3]. T.H. Fischer, J. Almlof, General methods for geometry and wave function optimization, *The Journal of Physical Chemistry* 96 (1992) 9768-9774.
- [4]. J. Weis, H. Schäfer, G. Schön, Neue ternäre Telluride und Selenide der Alkalimetalle mit Elementen der 3. Hauptgruppe, *Zeitschrift für Naturforschung B* 31 (1976) 1336-1340.
- [5]. Y.-C. Hung, S.-J. Hwu, The KInTe₂ structure revisited, *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* 49 (1993) 1588-1589.
- [6]. A. Benmakhlouf, A. Bentabet, A. Bouhemadou, S. Maabed, R. Khenata, S. Bin-Omran, Structural, elastic, electronic and optical properties of KAlQ₂ (Q= Se, Te): A DFT study, *Solid State Sciences* 48 (2015) 72-81.
- [7]. G. Belgoumri, A. Bentabet, R. Khenata, Y. Bouhadda, A. Benmakhlouf, D. Rai, N. Benmekideche, S. Bounab, Insight into the structural, electronic and elastic properties of AInQ₂ (A: K, Rb and Q: S, Se, Te) layered structures from first-principles calculations, *Chinese Journal of Physics* 56 (2018) 1074-1088.
- [8]. Z.-j. Wu, E.-j. Zhao, H.-p. Xiang, X.-f. Hao, X.-j. Liu, J. Meng, Crystal structures and elastic properties of superhard Ir N₂ and Ir N₃ from first principles, *Physical Review B* 76 (2007) 054115.
- [9]. K. Badawi, P. Goudeau, N. Durand, Interprétation cohérente du coefficient de Poisson négatif rapporté dans des multicouches métalliques: rôle du paramètre libre de contrainte, *The European Physical Journal Applied Physics* 2 (1998) 1-6.
- [10]. N.R. Keskar, J.R. Chelikowsky, Negative Poisson ratios in crystalline SiO₂ from first-principles calculations, *Nature* 358 (1992) 222.
- [11]. J.N. Grima, R. Gatt, N. Ravirala, A. Alderson, K.E. Evans, Negative Poisson's ratios in cellular foam materials, *Materials Science and Engineering: A* 423 (2006) 214-218.
- [12]. J. Weis, H. Schäfer, G. Schön, Neue ternäre Telluride und Selenide der Alkalimetalle mit Elementen der 3. Hauptgruppe, *Zeitschrift für Naturforschung B* 31 (1976) 1336-1340.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudiés les propriétés structurales, électronique (structure de bandes, densité d'états), élastiques (les constantes élastiques, module d'élasticité, le température Debye) et optique (fonction diélectrique, coefficient d'absorption, l'indice de réfraction et réflectivité) des composés KAlTe_2 et KInTe_2 qui ont la structure tétragonale ($I4mc/m$). Dans le cadre DFT, la technique pseudo-potentielle a été utilisée avec les deux approximations: l'approximation gradient généralisée (GGA-PBE) et l'approximation (HSE06) implémentée dans le code CASTEP.

Dans cette conclusion, nous tenons, à souligner les points essentiels suivants :

Nous avons déterminé les propriétés électronique indiquent que la structure de bandes. Le calcul des structures de bandes confirme la nature indirecte du gap des composés KAlTe_2 et KInTe_2 .

Par ailleurs, nous avons calculé les constantes élastiques de KAlTe_2 et KInTe_2 ont été calculés on a confirmé que ces matériaux possèdent un caractère dans l'approximation GGA-PBE est fragile. On a calculé aussi les coefficients de poisson, module de Young, le module de cisaillement et la température de Debye de chaque composé.

Nous avons calculés leurs propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, la coefficient d'absorption, l'indice de réfraction et la réflectivité

المخلص

باستعمال برنامج (CASTEP) الذي يستخدم طريقة الكمون والتي تركز على نظرية الكثافة الدالية (DFT) قمنا بحساب الخصائص البنيوية ، الالكترونية ، الميكانيكية (المرونية) ، والضوئية للمركبات المعرفة باسم الكالوجينات KBTe_2 (B=Al, In) ولقد استعملنا تقريب التدرج المعمم وتقريب الكثافة الموضعية بهدف حساب الخصائص البنيوية ، الالكترونية ، المرونية والضوئية تم حسابها باستعمال تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE) لطاقة التبادل والارتباط . ولاعطاء احسن تقدير لفجوة الطاقة وظفنا تقريب غير موضعي موصوف بدالة من نوع HSE06.

الكلمات الرئيسية: الكالوجينات, نظرية دالة الكثافة , اشباه الكمونات والأمواج المستوية

Résumé

. Les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés KBTe_2 (B=Al, In) sont calculés par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode de pseudo potentiels et cela dans le cadre l'approximation GGA-PBE. Les propriétés structurales, élastiques et optiques (L'indice de réfraction. ...) ainsi que les propriétés électroniques (structure de bande et densité d'état) sont calculées. Ce travail est implémenté dans le code CASTEP. Pour donner la meilleure estimation de l'écart d'énergie, nous avons utilisé une approximation non locale décrite par un commutateur HSE06.

Mots clés: les pérovskites, théorie des fonctions de densité, pseudo-potential. Ondes planes.

Summary

The structural, electronic, elastic and optical properties of compound KBTe_2 (B=Al, In) are calculated by means of Density Functional Theory (DFT), using the method of pseudo-potential and that within the Generalized Gradient Approximation (GGA). The structural, elastic, optical (refractive index.) And electronic properties (band structure) are calculated. This work is done by CASTEP code. To give the best estimate of the energy gap, we used a non-local approximation described by an HSE06.

Keywords: The perovskites, Density function theory, pseudo potentials and planes waves.