

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليجي 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 des matériaux

Présenté par:
ATTIA Othman

THEME

**Étude ab-initio des propriétés physiques des chalcogénure
AInTe₂ (A = Na, K)**

Soutenu publiquement devant le jury composé de:

Mr. HALIT Mohamed	<i>M.C.A</i>	<i>Président</i>
Mr. MAABED Saïd	<i>M.A.A</i>	<i>Examineur</i>
Mr. MEBARKI HANIFI	<i>M.A.A</i>	<i>Examineur</i>
Mr. BOUCHENAF Mohamed	<i>M.A.A</i>	<i>Encadreur</i>
Mr. BENMAMAKHLOUF .A	<i>M.C.A</i>	<i>Co-Encadreur</i>

Année Universitaire 2016/2017

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 et à mes sœurs,

A toute la famille,

A tous mes amis,

*A tous qui m'ont aidé de près ou de loin en particulier
mon camarade BELLI Ayoub pour son aide morale*

OTHMAN ATTIA

REMERCIEMENTS

Avant tout, je remercie الله qui m'a aidé à réaliser ce travail.

Je remercie mon encadreur Monsieur BOUCHENAF A Mohamed Maitre ASSISTANT à l'université de Laghouat, pour m'avoir proposé un sujet de mémoire, ainsi que pour son dirigé et suivi ce travail.

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 MAABED Said Maitre assistant à l'Université de Laghouat d'avoir accepté d'être examinateur de ce travail.

Mes plus sincères remerciements vont également à monsieur, MAABED Said et monsieur, BOUCHENAF A Mohamed et monsieur HALIT Mohamed et monsieur BENMAMAKHLOUF .A pour leurs aides.

Je remercie également tous mes collègues et mes amis surtout KHEMLOUL Fakhereddine 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 MATIERES

LISTE DES FIGURE.....	iii
LISTE DES TABLEAUX.....	iv
INTRODUCTION GENERALE.....	1

Chapitre I : Concepts et Méthodes

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. L'approximation de Born-Oppenheimer :.....	4
I-1.4. L'approximation de Hartree-Fock	4
I-1.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité	5
I-1.5.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	6
I-1.5.2 L'approche de Kohn-Sham :	7
I-1.5.3 Formulation de potentiel d'échange corrélation :	7
I-1.5.4 Approximation de la densité locale (LDA) :.....	8
I-1.5.5 Approximation de Gradient généralisé (GGA) :	8
I-1.6. Les pseudo-potentiels :.....	8
I-1.6.1 Pseudo-potentiels de Vanderbilt Ultrasoft (USP) :.....	9
I-1.7. Méthodes des ondes planes :.....	9
I-1.7.1 L'énergie de coupure :.....	10
I-1.8. Code de calcul castep	11
I-2. Propriétés Electroniques :.....	11
I-3. Les propriétés élastiques :.....	12
I-3.1. Tenseur de contrainte et de formation :.....	12
I-3.2. Les conditions de stabilité mécanique de born :.....	13
I-3.3. Les grandeurs élastiques des solides.....	14
I-4. Les propriétés optiques	15
I-4.1. La fonction diélectrique	15
I-4.2. L'indice de réfraction.....	15
I-4.3. Le coefficient d'absorption.....	16
I-4.4. La réflectivité	16

Chapitre II : Généralité sur la famille chalcogénure ABC_2

II-1. Introduction.....	17
II-2. Classification cristallographique des composés du type $A^I-B^{III}-C_2^{VI}$:.....	17
II-3. Les structures cristallines des $A^I B^{III} C_2^{VI}$:.....	19
II-4. Les types de structures :	20
II-4.1. La structure des composés produits à partir de Zns :	21
II-4.2. .La structure des composés produits à partir de NaCl :	21
II-4.3. La structure des composés produits à partir de TlSe2	21
II-5. Les propriétés structurales de KInTe2et NaInTe2.....	21
II-6. Les propriétés physiques des composés des $A^I B^{III} C_2^{VI}$	24

Chapitre III : Résultats et discussions

III-1. Introduction :.....	26
III-2. Détails du calcul	26
III-2.1. Choix de paramètres de convergence Ecut et Nkpt :	26
III-3. Propriétés structurales	28
III-4. Propriétés électroniques	30
III-4.1. Diagrammes des bandes d'énergie.....	30
III-4.2. Densité d'état électronique :	33
III-5. Les propriétés élastiques des cristaux :.....	34
III-6. Les propriétés optiques :	38
III-6.1. La fonction diélectrique	38
III-6.2. Le coefficient d'absorption	40
III-6.3. L'indice de réfraction.....	40
III-6.4. La réflectivité	41
III-7. Conclusion	42
CONCLUSION GENERALE.....	43

LISTE DES FIGURES

Figure (I.1) Structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct [13]	12
Figure (1.II) Les structures cristallines des composés de ZnS, NaCl et TlSe. [1]	20
Figure (2.II) La maille élémentaire de AInTe₂ (A=K ; Na). [2]	23
Figure (III.1) Convergence de l'énergie totale E_{Tot} en fonction des E_{cut}.....	27
Figure(III.2) Convergence de l'énergie totale E_{Tot} en fonction des N_{kpt}.....	28
Figure (III.3) (a). La structure de la phase tétragonal des chalcogénure AInTe₂ (A=Na, K), (b) et la zone de Brillouin de la maille élémentaire correspondante, les coordonnées des points spéciaux de haute symétrie.....	29
Figure (III.4) Structure des bandes d'énergie du NaInTe₂ et KInTe₂ calculée par GGA-PBE.....	31
Figure (III.5) La structure des bandes calculée suivant les points de haute symétrie avec l'usage d'une fonctionnelle hybride HSE06.....	32
Figure (III.5) Le DOS total du NaInTe₂ dans l'approximation « GGA-PBE ».....	33
Figure(III.6) le DOS total du KInTe₂ dans l'approximation « GGA-PBE ».....	34
Figure (III.7) : Les parties $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ de fonction diélectrique pour NaInTe₂ et de KInTe₂.....	39
Figure(III.8) Le spectre d'absorption de NaInTe₂ et KInTe.....	40
Figure (III.9). Le spectre d'indice de réfraction n(ω) de NaInTe₂ et KInTe.....	41
Figure (III.10) : spectre de la réflexion R(ω) de NaInTe₂ et KInTe.....	41

LISTE DES TABLEAUX

Tableau (1.II) -La classification cristallographique des composés du type $A^I-B^{III}-C_2^{VI}$ [1].....	18
Tableau (2. II). Données cristallographiques sur les composés de type $A^I B^{III} C_2^{VI}$ [1].....	19
Tableau. (3.II) Les valeurs des propriétés physiques du $AInTe_2$	24
Tableau (4.II) Propriétés des composés de type $A^I-B^{III}-C_2^{VI}$. [1].....	25
Tableau (III.1) Détermination de la convergence de l'énergie de coupure et du nombre de k point.....	28
Tableau (III.1) Les propriétés structurales des $AInTe_2$ ($A= Na, K$).....	30
Tableau (III.2) Gaps calculé pars les deux approches GGA-PBE et HSE06, et comparé avec les résultats expérimentaux disponibles.....	32
Tableau (III.3) Les constants élastiques C_{ij}	35
Tableau (III.4) le module de cisaillement, le module de Young, module de compressibilité et le coefficient de poisson.....	38

Introduction

Générale

Introduction générale

De nos jours, les percées récentes en techniques de fabrication et de caractérisation ont permis, en utilisant des combinaisons des 118 atomes présentés dans le tableau périodique des éléments chimiques, la création d'un grand nombre de composés chimiques différents avec de nouvelles structures fonctionnelles et des propriétés physico-chimiques très variées qui répondent aux exigences de la technologie.

Les composés ternaires chalcogénures avec la formule chimique ABC_2 ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs riches structures chimiques [1] et propriétés physico-chimiques admirables très variées qui leur permettent d'occuper une grande importance grâce à leurs applications dans divers domaines technologique. Dans ce cadre, les composés ternaires avec la formule générale ABC_2 , qui sont définis, généralement, comme des semi-conducteurs avec un gap variant entre 0,9 eV et 4 eV [2, 3], ont montré un large éventail d'application dans différents dispositifs optoélectronique notamment les convertisseurs d'énergie solaire et les diodes électroluminescentes (LED). Ces matériaux sont également utilisées à grande échelle comme des matériaux pour l'optiques non linéaire (ONL) et les détecteurs [3-4].

On s'est fixé comme objectif principal dans ce travail de réexaminées les propriétés structurales, électroniques, optiques et les propriétés élastiques des composés $AInTe_2$ ($A=K ; Na$) dans une étude modélisatrice par DFT. Le formalisme des pseudo-potentiels et des ondes planes avec l'approximation du gardien généralisé GGA implémentée dans le code CASTEP [6] seront adoptés.

Le manuscrit comprend trois chapitres :

Le premier chapitre sera dédié au cadre théorique des concernant la théorie fonctionnelle de densité DFT, et quelques notions fondamentales des propriétés que nous avons étudiées.

Le deuxième chapitre est une synthèse de la bibliographique sur la famille chalcogénures et les deux matériaux $AInTe_2$ ($A=K ; Na$).

Le dernier chapitre est consacré à la présentation des résultats de nos calculs avec une discussion parallèle et une comparaison de ceux-ci avec les résultats d'autres travaux expérimentaux.

Références

- [1] : F. Q. Huang, B. Deng, D. E. Ellis, and J. A. Ibers, "Preparation, structures, and band gaps of RbInS₂ and RbInSe₂," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, pp. 2128-2132, 2005.
- [2] : A. Reshak and W. Khan, "The density functional study of electronic structure, electronic charge density, linear and nonlinear optical properties of single crystal alpha-LiAlTe₂," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 592, pp. 92-99, 2014.
- [3] : J. Kim and T. Hughbanks, "Synthesis and Structures of New Ternary Aluminum Chalcogenides: LiAlSe₂, α -LiAlTe₂, and β -LiAlTe₂," *Inorganic Chemistry*, vol. 39, pp. 3092-3097, 2000.
- [4] : T. Negran, H. Kasper, and A. Glass, "Pyroelectric and electrooptic effects in LiInS₂ and LiInSe₂," *Materials Research Bulletin*, vol. 8, pp. 743-748, 1973.

Chapitre I

Cadre Théorique : Concepts et Méthodes

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

I-1.1. Introduction

Les méthodes de type abinitio sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation...

La résolution de l'équation de Schrödinger multi-particule étant très complexe, sa simplification en un système d'équations mono-particules est plus aisée à résoudre numériquement, notamment grâce à quelques approximations. Dans ce chapitre, les principales méthodes de résolution de ces équations seront brièvement exposées.

I-1.2. Equation de Schrödinger

Le point de départ pour étudier les propriétés électroniques des matériaux d'un point de vue théorique est la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps [1-2] :

$$H\Psi(\{r_i\}, t) = ih \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{r_i\}, \{R_i\}, t) \quad (\text{I.1})$$

Le système étant décrit à l'aide d'une fonction d'onde multi-particule $\psi(\{r_i\}, \{R_i\}, t)$, où $\{r_i\}$ l'ensemble contient les variables décrivant la position des électrons, et $\{R_i\}$ celles décrivant la position des noyaux, H est l'hamiltonien du système. La fonction d'onde du système comporte un grand nombre de degrés de liberté, et son état fondamental peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (état stationnaire) :

$$H\Psi(\{r_i\}, \{R_i\}, t) = E\Psi(\{r_i\}, \{R_i\}) \quad (\text{I.2})$$

Où E est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction propre ψ . Généralement, l'opérateur hamiltonien s'écrit :

$$H = T_e(r) + T_N(R) + V_{ee}(r) + V_{NN}(R) + V_{Ne}(r, R) \quad (\text{I.3})$$

Où T_e et T_N sont les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et des noyaux, V_{ee} et V_{NN} sont les opérateurs d'énergie de répulsion entre électrons et entre noyaux, V_{Ne} est l'opérateur d'énergie d'attraction entre noyaux et électrons. Ces opérateurs peuvent s'écrire (en unités électrostatiques telles que $4\pi\epsilon_0 = 1$) :

$$T_e = -\frac{\hbar}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 \quad T_N = -\frac{\hbar}{2M} \sum_I^A \nabla_I^2 \quad (\text{I.4})$$

$$V_{ee}(r) = \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \text{ et } V_{NN}(R) = \sum_{I < J} \frac{z_I z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (\text{I.5})$$

$$V_{Ne}(r, R) = -\sum_{i,j} \frac{z_I e^2}{|r_i - R_j|} \quad (\text{I.6})$$

Où $\hbar = h/2\pi$ et h la constante de Planck, m la masse d'un électron, M la masse du noyau et Z sa charge.

I-1.3. L'approximation de Born-Oppenheimer :

L'équation (I.3) peut ensuite être simplifiée grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer (BO) qui découple le mouvement des électrons et des noyaux en subdivisant le système en deux sous-systèmes appariés : l'un pour les électrons, et l'autre pour les noyaux [3] :

$$\Psi \approx \Psi_{BO} = \Psi_{\text{élect}} \cdot \Psi_{\text{noyaux}} \quad (\text{I.7})$$

En effet, la masse des électrons étant bien plus faibles que celle des protons, on peut considérer qu'ils se réorganisent instantanément pour une position donnée des noyaux. Ainsi, pour les deux termes de l'équation (I.3) ne dépendant que des noyaux, T_N peut être négligée et V_{NN} est constant. On peut alors résoudre l'équation de Schrödinger pour cette position des noyaux. Les hamiltoniens électronique et nucléaire ainsi obtenus s'écrivent :

$$H_{\text{éle}} = T_e(r) + V_{ee}(r) + V_{Ne}(r, R) \quad (\text{I.8})$$

$$H_{\text{noyau}} = T_N(R) + V_{NN}(R) \approx V_{NN}(R) \quad (\text{I.9})$$

I-1.4. L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Born-Oppenheimer constitue une première simplification qui permet de voir le solide comme un ensemble d'électrons en interaction baignant dans le potentiel d'un ensemble de noyaux considérés comme statiques. Pour autant, la résolution de l'équation de Schrödinger demeure très complexe dans la plupart des cas et requiert généralement d'autres types d'approximations basées sur les théories de champ moyen dans lesquelles les électrons sont considérés comme indépendants et dont l'un des exemples les plus connus est l'approximation de Hartree-Fock [4]. Elle repose sur l'hypothèse d'électron libre, où on ne tient pas compte des interactions entre électrons et d'états de spin. Alors la fonction d'onde électronique peut être écrite sous forme de produit d'ondes mono électronique :

$$\Psi(\{\vec{r}_{ij}\}, \{\vec{R}_I\}) = \Psi_1(\vec{r}_1) \cdot \Psi_2(\vec{r}_2) \cdot \dots \cdot \Psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}) \quad (\text{I.10})$$

Et les équations du système à résoudre seront données par :

$$H_H \Psi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I.11})$$

Les conséquences de cette approximation sont :

- La répulsion coulombienne totale est surestimée.
- Le principe de Pauli n'est pas respecté.
- On ne tient pas compte des effets d'échange et de corrélation.

Pour corriger tout ça, Hartree et Fock [5] ont proposé d'exprimer la fonction d'onde multiélectronique sous forme d'un déterminant de Slater [6] :

$$\Psi_e = \Psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_2(r_1) & \dots & \Psi_N(r_1) \\ \Psi_1(r_2) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_N(r_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_1(r_N) & \Psi_2(r_N) & \dots & \Psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.12})$$

Où

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

I-1.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT pour 'DensityFunctionalTheory', est l'une des méthodes les plus largement utilisées dans les calculs ab initio de la structure d'atomes, de molécules, de cristaux et de surfaces. Une première approche a été proposée par Thomas et Fermi dans les années 1920 [6, 7]. Ont été les premiers à proposer un modèle basé sur l'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système. Mais ce modèle comportait quelques points faibles, car quantitativement il décrivait mal les propriétés des molécules et des solides. Environ quarante ans plus tard, d'autres pionniers comme Slater, Hohenberg et Kohn ont proposé une théorie exacte et plus élaborée. Ils ont formellement établi la densité électronique comme la quantité décrivant le système électronique, et ont établi la DFT comme étant la méthode qui détermine la densité de l'état fondamental. C'est une méthode qui a le double avantage de pouvoir traiter de nombreux types de problèmes et d'être suffisamment précise.

I-1.5.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn [8] sont relatifs à tout système d'électrons (fermions) dans un champ externe tel que celui induit par les noyaux. Ces théorèmes sont les suivants :

Théorème 1 : Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho(r)$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$.

Théorème 2 : L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique $E=E(\rho)$, et le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho(r) = \rho_0(r)$ (principe variationnel). Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonction de cette densité électronique de l'état fondamental.

Sous cette forme, l'applicabilité et l'utilité de la DFT dépend de la forme de la fonctionnelle de densité $E(\rho)$, dont les deux théorèmes précédents ne donnent aucune indication. Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment « exactes » permettant de traiter $E(\rho)$. Par conséquent, l'énergie de l'état fondamental peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$E[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (I.13)$$

Avec
$$F[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (I.14)$$

Où F est une fonctionnelle universelle de la densité électronique (la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn). Elle est dite universelle car elle est commune pour tout système électronique, puisqu'elle ne dépend que de la densité (qui est déterminé par le V_{ext} qui diffère d'un système à un autre) [9]. Dans le second théorème, Hohenberg et Kohn montrent que la densité électronique du système à l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie total de ce dernier et cela en appliquant le principe variationnel. Elle doit satisfaire aux deux conditions suivantes :

- ✓ $\rho(\vec{r}) \geq 0$
- ✓ $\int_V \int \rho(\vec{r}) d^3r = N_e$ Avec N_e est le nombre total d'électrons et V le volume du système.

I-1.5.2 L'approche de Kohn-Sham :

Les équations de Kohn-Sham publiées en 1965 [10], ont permis de faire de la DFT un outil pratique pour obtenir l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique. Leur formulation est basée sur l'idée suivante :

$$H_{KS}\Psi_i = [T(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r})] = \varepsilon_i\Psi_i \quad (I.15)$$

- ❖ Le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentées par des fonctions d'onde mono-particules $\psi_i(r)$, telles que le gaz de particules fictives présente à l'état fondamental la même densité électronique, donc la même énergie ($E(\rho)$) que le gaz électronique réel.

$T_e(r)$ où est l'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction et ε_i l'énergie de l'état ψ_i . Les particules fictives subissent un potentiel effectif V_{eff} , somme de trois potentiels.

$V_H(r)$ est le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombienne classique entre les particules de gaz électronique et V_{XC} est le potentiel d'échange-corrélation. Ces deux termes s'expriment très simplement en fonction de la densité électronique :

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (I.16)$$

$$V_{XC}(r) = \int \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} \quad (I.17)$$

I-1.5.3 Formulation de potentiel d'échange corrélation :

Dans un gaz électronique réel, les électrons présentant des spins parallèles subissent une répulsion liée au principe d'exclusion de Pauli. La réduction d'énergie du gaz électronique réel vis-à-vis d'un gaz électronique qui ne présenterait que des interactions coulombiennes est appelée énergie d'échange.

L'énergie du système peut encore être modifiée en augmentant la distance de séparation des électrons présentant des spins antiparallèles. Cependant, la diminution des interactions coulombiennes s'accompagne d'une augmentation de l'énergie cinétique du gaz électronique. La différence d'énergie entre cet ensemble de particules réelles et le gaz de particules diminué seulement de l'énergie d'échange (gaz de Hartree-Fock) est appelée énergie de corrélation.

Elle peut exprimer par :

$$V_{XC}(r) = [T_e(r) - T'(r)] + [V_{int}(r) - V_H(r)] \quad (I.18)$$

$V_{XC}(r)$ est donc la différence d'énergie cinétique et d'énergie interne entre le gaz électronique réel et le gaz fictif pour lequel les interactions entre électrons sont limitées au terme classique de Hartree.

L'efficacité de l'approche de *Kohn-Sham* dépend entièrement de la capacité du physicien à calculer aussi précisément que possible V_{XC} dont l'expression analytique est inconnue dans le cas général.

I-1.5.4 Approximation de la densité locale (LDA) :

En supposant que l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz réel (à priori inhomogène), $\varepsilon_{XC}(\rho)$, soit égale à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz homogène de même densité $\rho(r)$, $\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho)$, alors l'énergie totale d'échange-corrélation du gaz réel peut s'écrire : [9]

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho) dr \quad (I.19)$$

I-1.5.5 Approximation de Gradient généralisé (GGA) :

Le problème de l'approximation de la densité locale est qu'elle ne convient pas pour décrire des systèmes contenant de fortes délocalisations électroniques. De plus, certaines erreurs du fait que les densités électroniques ne sont généralement pas uniformes localement, sont systématiques. Par exemple, dans le cas des cristaux, la LDA a tendance à sous-estimer les longueurs de liaison et à conduire à des énergies de cohésion trop importantes.

Cependant, on peut introduire une prise en compte de ces variations en utilisant l'approximation du gradient généralisé, GGA pour 'Generalized Gradient Approximation'. On considère alors un gaz d'électron uniformément variant. La GGA tient compte du gradient de la densité électronique pour étendre le terme purement local pris en considération par la LDA, en remplaçant la fonction $\varepsilon_{XC}(\rho)$, par une fonction locale doublement paramétrée par la densité et l'amplitude de son gradient $\varepsilon_{XC}(\rho, |\nabla\rho|)$. [10]

$$E_{XC}^{GGA}(\rho) = \int \rho(r) \cdot \varepsilon_{XC}(\rho, |\nabla\rho|) dr \quad (I.20)$$

I-1.6. Les pseudo-potentiels :

Les électrons de valence déterminent presque toutes les propriétés physiques des matériaux en formant des liaisons chimiques et en se délocalisant dans le solide. L'interaction

des électrons de valence avec les noyaux et électrons de coeur peut être remplacée par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau. Ce potentiel effectif est appelé un pseudo-potentiel [9]. le but est de réduire au maximum le nombre de variables à prendre en compte lors de la résolution du problème. Nous avons déjà retiré avec l'approximation de Born-Oppenheimer toutes les variables liées aux noyaux des atomes. Il reste encore à traiter le nombre important d'électrons.

L'approche du pseudo-potentiel est actuellement l'approche la plus utilisée pour la détermination des structures de bandes électroniques et d'autres propriétés telles que la bande interdite, la dépendance de la température et de la pression avec la structure électronique, les propriétés chimiques...etc. [9].

I-1.6.1 Pseudo-potentiels de Vanderbilt Ultrasoft (USP) :

Vanderbit (1990) a construit une nouvelle classe des pseudo-potentiels dans lesquelles les pseudo-fonctions d'onde peuvent être arbitrairement lisses dans la région de coeur [10], c'est pourquoi ceux-ci sont appelés par des pseudo-potentiels ultrasoft. Le but de ce pseudo réduire frottement l'énergie de coupure nécessaire pour décrire des orbitales localisées en autorisant l'utilisation d'un rayon de coupure plus grand que pour le pseudo potentiel a norme conservée.

Les pseudo-potentiels d'Ultra-Soft (US-PP) ont un autre avantage, ils sont beaucoup plus doux que les potentiels à norme conservée, ce qui a comme conséquence une transférabilité et une exactitude bien meilleures que pour d'autres pseudo-potentiels. Mais le pseudo-potentiel ultrasoft demande moins énergie de coupure et plus nombre de Kpoints par rapport à norme conservé.

Les potentiels d'Ultra-Soft (US-PP) traitent habituellement les états peu profonds de coeur comme valences. Ceci s'ajoute également a l'exactitude et a la transférabilité élevée des potentiels [11].

I-1.7. Méthodes 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. [10]

$$\Psi_K(r) = U_K(r). \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (I.21)$$

$U_K(r)$: 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-1.7.1 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 :

$$\Psi(r) = \sum_{K \in BZ} \Psi_K(r) \quad (I.22)$$

$$\Psi_K(r) = U_K(r) \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (I.23)$$

La fonction de Bloch. 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 :

$$\Psi_K(r) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot \sum_G C_K(G) \cdot e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (I.24)$$

$$= \sum_G C_K(G) \cdot e^{i(\vec{G} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} \quad (I.25)$$

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} .

$$\frac{\hbar^2 + (G + K)^2}{2m} < E_{cut} \quad (I.26)$$

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 pseudo-potentiel 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

Ecut. On doit donc déterminer un Ecut réaliste au niveau du temps de calcul pour lequel l'énergie totale converge avec la précision recherchée.

I-1.8. Code de calcul castep

CASTEP (Cambridge Serial Total Ennery Package Software) [12] est un logiciel initialement développé par le professeur M. C Payne [13] Il a été réécrit en fortran 90 par les membres du groupe développement du **CASTEP** et commercialisé par Biovia. Son programme est basé sur la mécanique quantique. Ce code utilise la théorie de la fonctionnelle de densité. Avec castep on peut calculer les propriétés structurale, électronique, élastique et optique d'un solide.

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 maille sont ajustés de sorte que toute l'énergie de la structure soit réduite au minimum. La méthode du pseudo-potential 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 Electroniques :

Selon les propriétés électriques des semiconducteurs, 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) **fig (I.1)**. Les semiconducteurs 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 semiconducteurs à gap direct pour lesquels ces extrema sont situés au même point de haut 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].

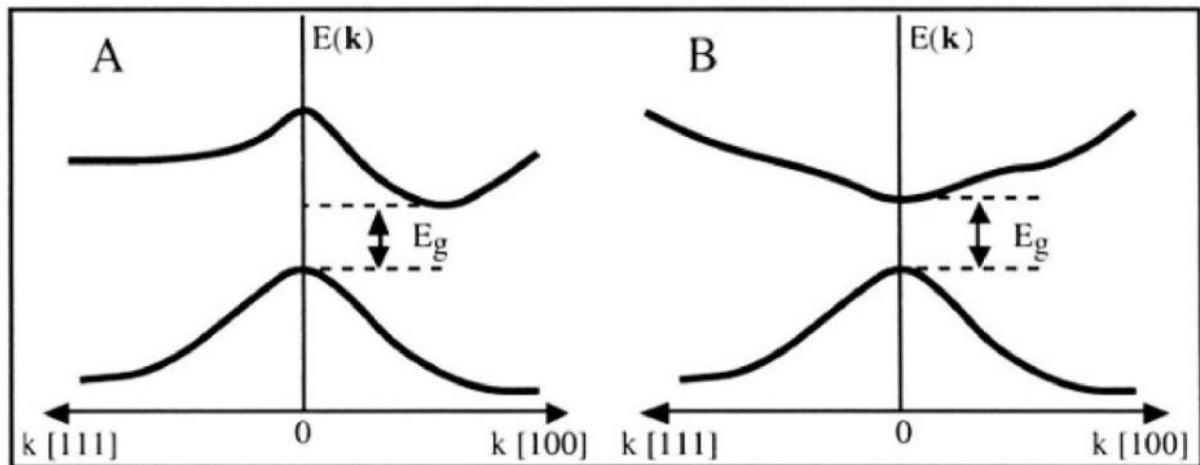


Figure I.1. Structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct [13].

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 faibles 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] :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad (I.27)$$

C_{ijkl} : est un tenseur d'ordre 4 appelé tenseur de rigidité élastique et il définit les constants 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 $C_{ijkl} = C_{klij}$ [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, à savoir $C_{\alpha\beta}$ [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 :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} \\ \epsilon_{12} \end{pmatrix} \quad (\text{I.28})$$

Les constantes élastiques d'un cristal de symétrie trigonal de groupe d'espace I4/mcm, N⁰ 140 requies six constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , et C_{66} , et son matrice écrit ce la forme :

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{I.29})$$

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 :

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0, \\ (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0, [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] > 0 \end{aligned} \quad (\text{I.30})$$

I-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 :

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (\text{I.31})$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (\text{I.32})$$

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

$$G_V = \left(\frac{1}{30}\right)(M + 3c_{11} - 3c_{12} + 12c_{44} + 6c_{66}) \quad (\text{I.34})$$

$$B_R = c^2 / M \quad (\text{I.35})$$

$$G_R = 15 \left\{ \left(\frac{18B_V}{c^2} \right) + \left[\frac{6}{c_{11} - c_{12}} \right] + \frac{6}{c_{44}} + \frac{3}{c_{66}} \right\}^{-1} \quad (\text{I.36})$$

Avec

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

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

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{I.37})$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{I.38})$$

$$A^u = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (\text{I.39})$$

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 le rapport 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 uniaxiale. Ce module dépend de :

- ✓ L'énergie de liaison
- ✓ La nature des forces de rappel élastiques
- ✓ La structure du 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 $\epsilon(\omega, \mathbf{k})$ 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, et elle est donnée par [18]

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (\text{I.40})$$

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 :

$$n = \frac{c}{v} \quad (\text{I.41})$$

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 \tilde{n} défini par l'équation :

$$\tilde{n} = n + ik \quad (\text{I.42})$$

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

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\epsilon_1^2(\epsilon) + \epsilon_2^2(\omega)} + \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{I.43})$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\epsilon_1^2(\epsilon) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{I.44})$$

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 $k(\omega)$ par la relation suivante [20] :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (\text{I.45})$$

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 $R(\omega)$ 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] :

$$R(\omega) = \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1} \quad (\text{I.46})$$

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. Pavlov, A. Khokhlov. Physique du solide. Ed. Mir, Moscou, 1989, 416 p.
- [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'absorbeurs UV inorganiques de deuxième génération, université de Nantes, septembre 2003.
- [21]. Michel Dupeux, aide-mémoire science des matériaux, ISBN 2100054589, Dunod, Paris, 2004.

Chapitre II

Généralité sur la famille
chalcogénure ABQ_2

II-1. Introduction

Les composés complexes dans les systèmes $A^I-B^{III}-C^{VI}$ ($A^I = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Cu}$; $B^{III} = \text{Ga, In, Tl}$; and $C^{VI} = \text{S, Se, Te}$) sont des matériaux prometteurs dans plusieurs applications pratiques pour leur combinaison de propriétés remarquables : semiconducteurs, électro-optiques, optique non-linéaires, luminescents, pyroélectriques et piézoélectriques et en particulier, les composés du type $A^I B^{III} C_2^{VI}$ qui peuvent être utilisés pour des applications pratiques. Plusieurs de ces composés n'ont pas encore été synthétisés et étudiés et cela 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 du rapport des rayons ioniques de métal alcalin (A^I) à chalcogènes (C^{VI}).

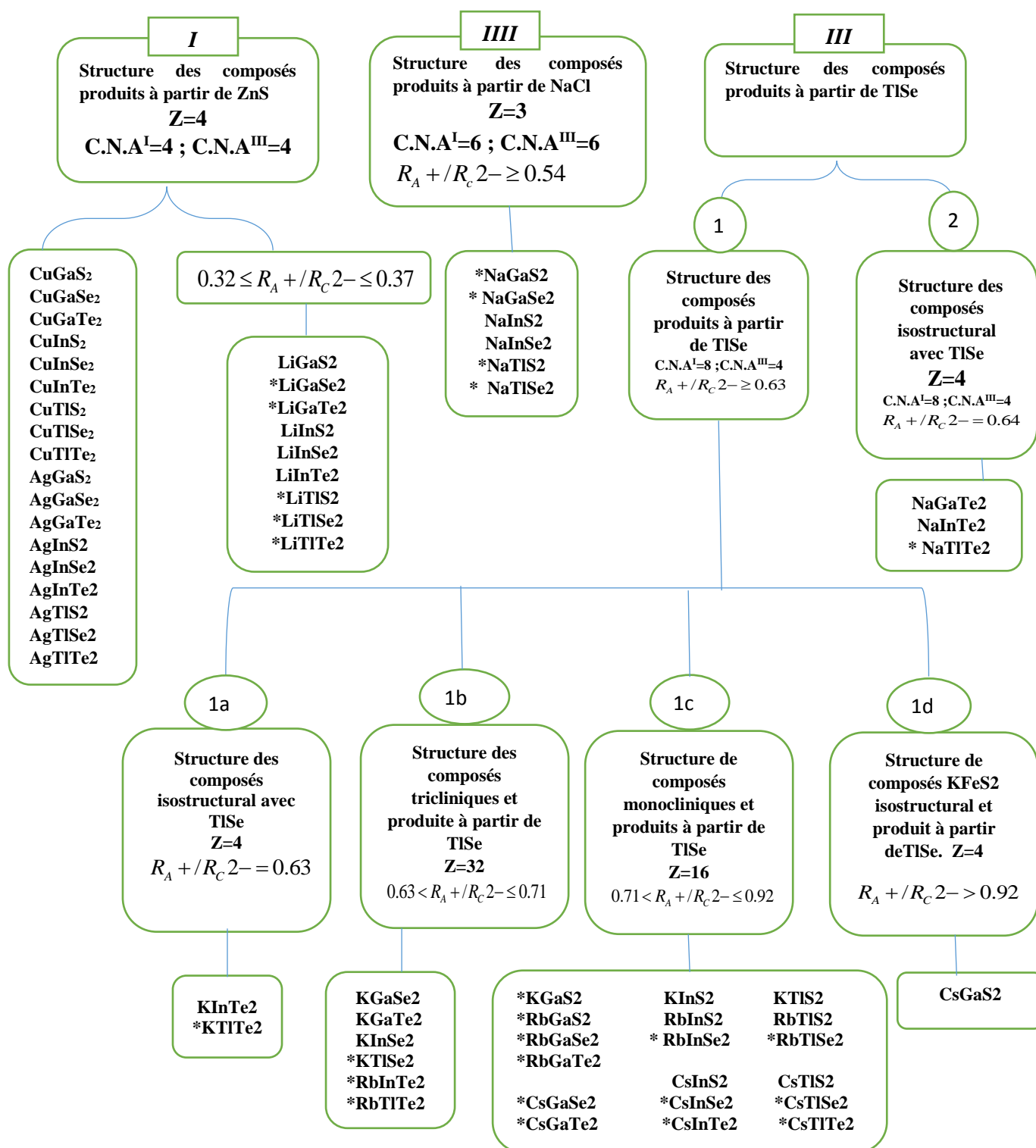
Les structures cristallines de composés du type $A^I B^{III} C_2^{VI}$ peuvent être classées en trois types de structures cristallines : **ZnS, NaCl et TlSe**. [1]

La densité, le point de fusion et la largeur de la bande interdite directement dépendent de la somme des nombres atomiques 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. Classification cristallographique des composés du type $A^I-B^{III}-C_2^{VI}$:

La classification cristallographique des composés du type $A^I-B^{III}-C_2^{VI}$ est présentée dans le tableau (II.1) [1].

Tableau (II.1) - La classification cristallographique des composés du type $A^I-B^{III}-C_2^{VI}$ [1]



- L'astérisque indique que les composés n'ont pas encore été étudiés.

Z - Le nombre d'atomes par maille.

C.N. - Le numéro de coordination.

R_A et R_C : rayon ionique de l'atome A et de l'atome C

II-3. Les structures cristallines des $A^I B^{III} C_2^{VI}$:

La structure cristalline et les autres propriétés physiques et chimiques des composés du type $A^I B^{III} C_2^{VI}$ ont été étudiées [1]. Les données obtenues ont été analysées pour trouver les règles régissant leurs propriétés. Les données cristallographiques expérimentales sont présentées dans le tableau (II.2). Ces composés ont des structures différentes, qui sont causées par les différents types de liaison chimique entre les atomes ainsi que les différences dans la coordination atomique.

Tableau (II.2). Données cristallographiques sur les composés de type $A^I B^{III} C_2^{VI}$ [1]

Composés	Groupe spatial ou Système de cristal	Paramètres de maille élémentaire				Nombre d'unités de formule, Z
		a nm	b nm	c nm	Angles deg.	
La structure des composés produits à partir de ZnS						
LiGaS ₂	<i>Pna</i> 2 ₁	0.651	0.786	0.622		4
LiInS ₂	<i>Pna</i> 2 ₁	0.6887	0.8050	0.6474		4
LiInSe ₂	<i>Pna</i> 2 ₁	0.7218	0.8441	0.6772		4
La structure des composés produits à partir de NaCl						
NaInS ₂	$\bar{R}3m$	0.3838		1.989		3
NaInSe ₂		0.3972		2.089		3
La structure des composés produits à partir de TlSe						
NaGaTe ₂	14 / mcm	0.822		0.688		4
NaInTe ₂	14 / mcm	0.833		0.727		4
KInTe ₂	14 / mcm	0.852		0.739		4
KGaSe ₂	Triclinique	0.766	0.766	6.040	$\alpha = \beta = \gamma \approx 90$	32
KInSe ₂	Triclinique	0.803	0.803	6.128	$\alpha = \beta = \gamma \approx 90$	32
KGaTe ₂	Triclinique	0.834	0.834	6.940	$\alpha = \beta = \gamma \approx 90$	32
KInS ₂	Monoclinique	1.564	1.088	1.116	$\beta = 103$	16
KTIS ₂	Monoclinique	1.586	1.116	1.112	$\beta = 102$	16
RbInS ₂	Monoclinique	1.564	1.110	1.109	$\beta = 100$	16
CsInS ₂	Monoclinique	1.608	1.114	1.131	$\beta = 101$	16
RbTIS ₂	Monoclinique	1.589	1.107	1.130	$\beta = 101$	16
CsTIS ₂	Monoclinique	1.599	1.132	1.138	$\beta = 100$	16
CsGaS ₂	C2 / c	0.7425	1.2210	0.5907	$\beta = 113.1$	4

II-4. Les types de structures :

Les structures cristallines des composés du type $A^I B^{III} C_2^{VI}$ peuvent être classées en trois types de structures cristallines qui sont dérivés des types structuraux ZnS, NaCl et TlSe [1]. Les structures cristallines de ces composés sont présentées à la figure (II.1)

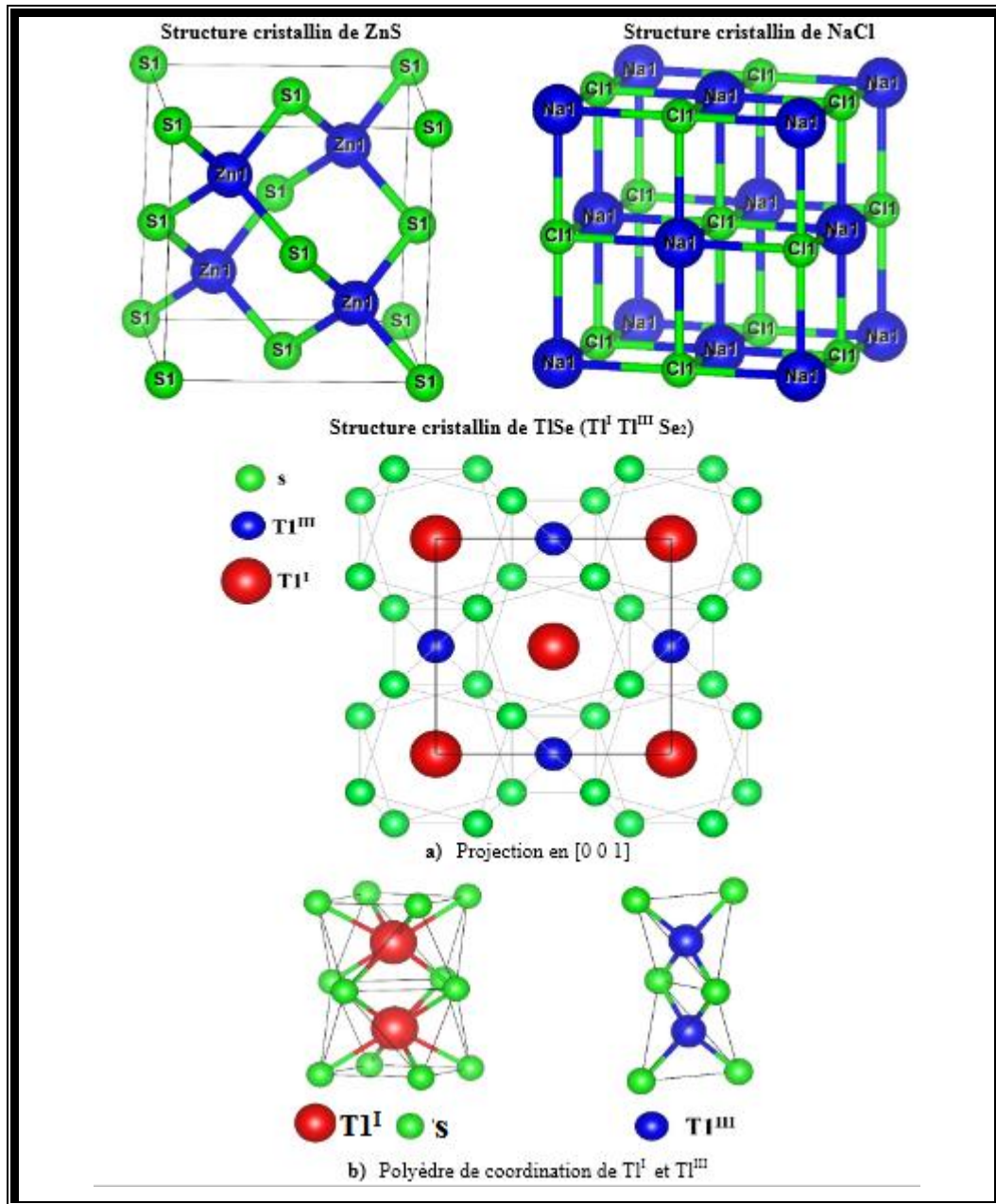


Figure (II.1) Les structures cristallines des composés de ZnS, NaCl et TlSe. [1]

II-4.1. La structure du type Zns :

Selon cette classification cristallographique des composés ternaires dont A soit du cuivre, d'argent ou de lithium ont dérivé de structures cristallines de type zincblende ZnS.

Dans le cas des composés à base de lithium par exemple, une coordination atomique tétraédrique (C.N. de A^I et $B^{III} = 4$), et l'amplitude des ratios de D rayons ioniques varient dans la gamme 0,32 - 0,37. Les unités structurales de base sont les tétraédrique $A^I C_4^{VI}$ et les $B^{III} C_4^{VI}$ (**Fig.II.1**).

Dans la structure cristalline, les atomes métalliques de la moitié des sites vacances tétraédriques donne un arrangement ordonné dense des atomes de chalcogène. Les composés ci-dessus appartiennent au type-I structure (tableau II.1).

II-4.2. 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 α - $NaFeO_2$. Les couches d'atomes A^I et B^{III} sont en alternance avec des couches C^{III} 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 A^I et $B^{III} = 6$) (**Fig.II.1**). Les composés appartiennent à la structure type II (tableau II.1).

II-4.3. La structure des composés produits à partir de $TlSe_2$

Les composés de type $TlSe$ doit être considéré comme $Tl^I Tl^{III} Se_2$ puisque les atomes de thallium occupent différentes positions cristallographiques dans la structure cristalline [1]. On peut considérer que le nombre d'oxydes pour Tl^I est égal à +1 et pour Tl^{III} est égal +3 en conséquence. Les Tl^I atome sont disposés dans les centres de cubes, qui sont légèrement déformés et tordus par un angle total, avec des mélodies aux sommets (CN de $Tl^I = 8$), et Tl^{III} atome sont disposés aux centres du tétraédrique (C. N de $Tl^{III} = 4$) et forment des cadres avec des atomes de Sélénium (**Figure II.1**). En conséquence, dans la structure des composés ci-dessus du type $A^I B^{III} C_2^{VI}$, les atomes d' A^I sont agencés sur les sites Tl^I mais les atomes B^{III} sont sur les sites Tl^{III} , à cause desquels le C.N. de $A^I = 8$ mais le C.N. de $B^{III} = 4$.

Selon les données cristallographiques (**Tableau II.2**), les composés $NaGaTe_2$, $NaInTe_2$, $KInTe_2$, $KGaSe_2$, $KInSe_2$, $KGaTe_2$, $KInS_2$, $KTlS_2$, $RbInS_2$, $CsInS_2$, $RbTlS_2$, $CsTlS_2$ et $CsGaS_2$ cristallisent dans une structure dérivée de $TlSe$ (**Figure II.1**). Ils appartiennent au type structural **III** (tableau II.1).

Les composés à structure cristalline dérivée de $Tl^I Tl^{III} Se_2$ (type structural **III**) peuvent être divisés en deux groupes. Le premier groupe (**I**) comprend les composés : $KInTe_2$, $KGaSe_2$,

KInSe₂, KGaTe₂, KInS₂, KTIS₂, RbInS₂, RbTIS₂, CsInS₂, comme CsTIS₂, pour lesquels **D** varie dans la gamme **0,63-0,92** et comme **CsGaS₂** pour lequel **D** est égale à **0,92**. Il est expliqué par le fait que la valeur calculée de **D** doit être considérée comme grande pour les composés A^I GaC₂^{VI} alors, en réalité, les rayons ioniques des chalcogénures dans ces composés diminuent en raison de la polarisation élevée de l'ion Ga⁺³. Il a un petit rayon (0,062 nm) et une charge élevée. Le résultat est qu'une partie de la densité électronique se déplace vers Ga⁺³ et le rayon ionique des chalcogénures de ces composés diminuent. Par conséquent, par exemple, **D** > 0,63 pour le composé KGaTe₂ et **D** > 0,92 pour le composé CsGaS₂.

Une analyse de la structure cristalline des composés de ce groupe et des valeurs **D** montre que cette distorsion de la structure du type **T1^I T1^{III} Se₂** est liée spécifiquement à la grandeur de **D**. Par conséquent, le premier groupe de composés à structure cristalline produite à partir de **T1^I T1^{III} Se₂** et **D** ≥ 0,63 peut être divisé en quatre sous-groupes tels que **1a**, **1b**, **1c** et **1d** (Tableau II.1).

Le sous-groupe **1a** comporte un composé – KInTe₂ avec **D** = **0,63**, qui est iso-structure avec T1^I T1^{III} Se₂ et le nombre d'atomes (**Z**) dans la maille primitive de la structure cristalline est égal à 4.

Le sous-groupe **1b** est composé de KGaSe₂, KGaTe₂ et KInSe₂ dont **D** est compris entre 0.63 et 0.71. La structure de ces composés est triclinique qui peut être considérée comme pseudo-tétraogonale $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [**1**]. La maille primitive est formée d'une combinaison de 8 mailles de T1^I T1^{III}Se₂ avec **Z**= 32 atomes.

Le sous-groupe **1c** contient les composés KInS₂, RbInSe₂, CsInS₂, KTIS₂, RbTIS₂ et CsTIS₂ dont $0.71 < D \leq 0.92$ Ces composés cristallisent dans le système monoclinique avec la structure qui est du type KFeS₂. La maille primitive est formée d'une combinaison de mailles de T1^I T1^{III}Se₂ pour **Z**=16.

Le sous-groupe **1d**. Thiogallate de césium il est Cristallise dans le système monoclinique et iso-structural avec KFeS₂, (**Z**= 4)

Le deuxième groupe de composés, dérivés de T1^I T1^{III} Se₂, contient NaGaTe₂ et NaInTe₂ pour laquelle **D** = 0,46 (tableau II.1). Ces composés sont iso-structuraux avec T1^I T1^{III} Se₂, **Z** = 4. Pour ces composés, les anomalies sont observées en règle générale. Le C.N. doit être de 4 ou 6 pour **D** = 0,46, bien que le C.N. de l'IA est égale à 8 dans la réalité [**1**].

Les composants NaInTe_2 et KInTe_2 ont été préparés par fusion des quantités stœchiométriques d'un ensemble des éléments. Tous les composés cristallisent dans un système tétragonale et ils sont des variantes de -structure TlSe - (B 13). [2]

II-5. Les propriétés structurales de KInTe_2 et NaInTe_2 .

La structure Tétragonal ou quadratique (groupe d'espace $I 4/m c m$, numéro 140) est schématisée sur la figure (II.2). Cette structure est caractérisée par des paramètres de réseau $a = b \neq c$ et des angles $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. La maille conventionnelle comporte au totale 4 atomes :

Deux atomes de Tellure **Te** occupent les positions $(0.17700, 0.67700, 0)$ pour KInTe_2 et $(0.18000, 0.68000, 0)$ pour NaInTe_2 , Les deux atomes, Potassium **K** et Sodium **Na**, sont positionnés dans les sites $(0,0,0.25)$ alors que l'atome de l'Indium **In** occupe les positions $(0,0.5,0.25)$. Les données cristallographiques de ces composés ont été dérivées au moyen du cristal (CuK_α) et sont résumées dans le tableau (II.3). [2]

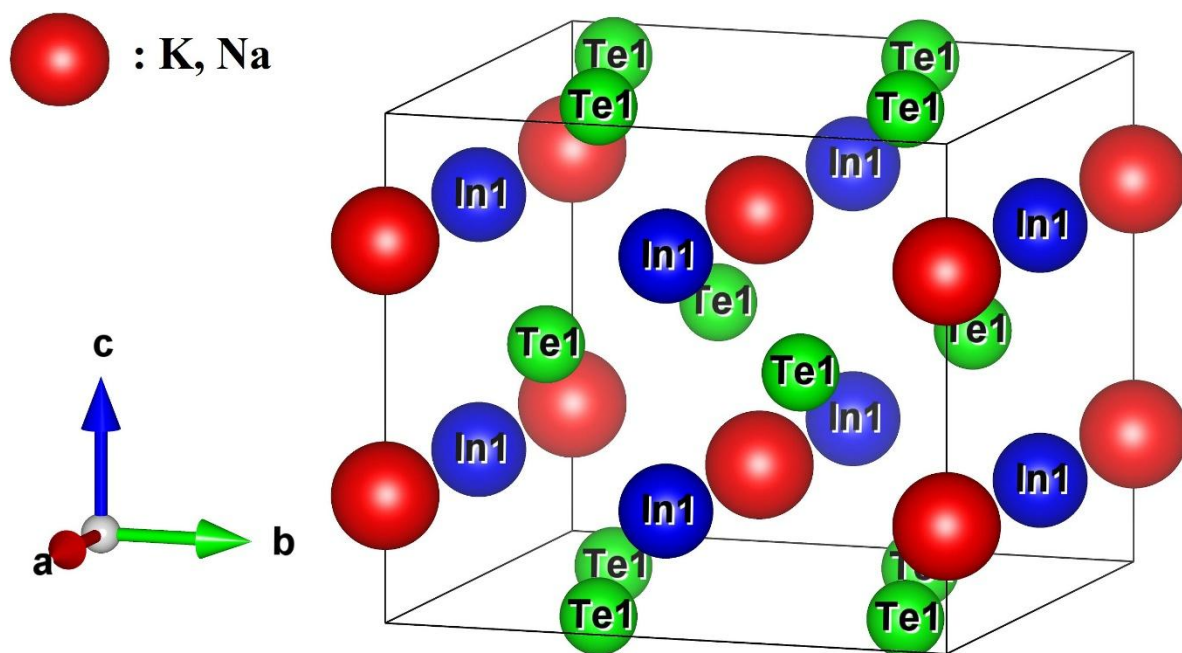


Figure (II.2) La maille élémentaire de AInTe_2 (A=K ; Na). [2]

Tableau. (II.3) Les valeurs des propriétés physiques du $AInTe_2$

<i>Composant</i>	<i>Réf</i>	$a(A^\circ)$	$c(A^\circ)$	γ (c/a)	$V(A^\circ)$	$\rho(g/cm^3)$
KInTe₂	[2]	8.52	7.39	0.86	536.4	4.99
	[3]	8.598	7.312	0.85	540.6	- -
NalInTe₂	[2]	8.33	7.27	0.87	504.5	4.98

II-6. Les propriétés physiques des composés des $A^I B^{III} C_2^{VI}$

Les propriétés physiques des composés de type $A^I B^{III} C_2^{VI}$, étudiées et décrites dans la littérature, sont présentées dans le tableau (II.4)

Fondée sur l'analyse des propriétés du composé de type $A^I B^{III} C_2^{VI}$ (tableau II.4), il a été établi que la densité (d), point de fusion(T), largeur de la band interdite (ΔE) reposant sur la somme du nombre atomique des éléments (Σz), qui constituent les composés correspondants, avec le type de structure de cristal définitive et la grandeur correspondante de D. [1]

Tableau (II.4) Propriétés des composés de type $A^I-B^{III}-C_2^{VI}$. [1]

Composés	Somme des numéros atomiques, Σz	Points de fusion, T, K	Densité d, g/cm ³	Band Gap ΔE , eV
Composés avec une dérivée de la structure cristalline de ZnS				
LiGaS ₂	66	1316	2.93	3.8
LiInS ₂	87	1308	3.44	3.0
LiInSe ₂	120	1091	4.50	2.0
LiInTe ₂	156	935	5.35	1.5
Composés avec une dérivée de la structure cristalline de NaCl				
NaGaS ₂	74	1225	2.86	–
NaInS ₂	92	1193	4.02	1.9
NaInSe ₂	128	1153	5.07	–
Composés avec une dérivée de la structure cristalline de TiSe				
NaGaTe ₂	146	–	4.53	–
NaInTe ₂	164	893	4.98	1.6
KInTe ₂	172	965	4.99	–
KGaSe ₂	118	–	4.05	–
KGaTe ₂	154	–	4.19	–
KInSe ₂	136	1211	4.09	2.7
KGaS ₂	82	1228	2.87	–
KInS ₂	100	1073	3.30	3.0
RbGaS ₂	100	1223	3.42	–
RbInS ₂	118	1373	3.55	–
CsInS ₂	136	1331	3.95	–
KTiS ₂	132	–	4.47	–
RbTiS ₂	150	–	4.49	–
CsTiS ₂	168	–	5.18	–
CsGaS ₂	118	1253	3.56	–

Références

- [1]. KISH, Z.Z., FORMATION, CRYSTALLOGRAPHIC CLASSIFICATION AND PROPERTIES OF COMPOUNDS IN Ai-Biii-Cvi SYSTEMS.
- [2]. Franke, E.R. and H. Schäfer, Zur Strukturchemie ternärer Telluride der Alkali-und Erdalkalimetalle mit den Elementen der 3. Hauptgruppe/On the Structural Chemistry of Ternary Tellurides of Alkali-and Earthalkalimetalls with the Group-(III)-Elements. Zeitschrift für Naturforschung B, 1972. 27(11): p. 1308-1315.
- [3]. Hung, Y.-C. and S.-J. Hwu, The KInTe₂ structure revisited. Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, 1993. 49(9): p. 1588-1589.

Chapitre III

Résultats et discussions

III-1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différents résultats des calculs du premier principe concernant les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des deux composés $A\text{InTe}_2$ ($A = \text{Na}, \text{K}$). Nous donnons aussi une discussions sur l'ensemble ses résultats obtenues.

III-2. Détails du calcul

Les calculs effectués lors de ce mémoire ont été réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnel DFT en utilisant l'approche du Pseudopotentiel (PP) et les ondes planes (PW) comme implémenté dans le code CASTEP [1]. Pour l'évaluation de l'énergie d'échange-corrélation, nous avons adopté pour nos calculs l'approximation du gradient généralisé GGA tel qu'elle a été paramétrée par Perdew-Burk-Ernzerhof [2]. Etant donné que la GGA sous-estime les gaps d'énergie, nous avons utilisé une fonctionnelle non locale hybride HSE06 pour simuler les propriétés électroniques. Pour le traitement de l'interaction électron-ion, nous avons choisi pour chaque élément un pseudo-potentiel ultra doux de Vanderbilt.

III-2.1. Choix de paramètres de convergence Ecut et Nkpt :

Avant de calculer les propriétés électroniques, élastiques et optiques, il faut optimiser la structure avec un bon choix des paramètres de convergence telles que l'énergie de coupure Ecut et le nombre de point Nkpt (l'échantillonnage dans la première zone de Brillouin). Nous avons effectué une étude de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure d'une part, et d'autre part en fonction du nombre de k points dans la zone réduite de Brillouin.

Pour obtenir les bonnes valeurs de l'énergie cinétique de coupure Ecut et le nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du système, on varie l'énergie (Ecut) et on détermine l'énergie totale puis on trace la courbe de l'évolution de l'énergie totale en fonction de l'énergie cut-off. Après avoir fixé la valeur d'Ecut, nous suivons les mêmes procédures de convergence pour déterminer le nombre de points K dans la premières Zone de Brillouin, on varie les nombres de points K de $5 \times 5 \times 6$ à $8 \times 8 \times 9$ pour NaInTe_2 et pour KInTe_2 , on varie les nombres de points K de $4 \times 4 \times 5$ à $8 \times 8 \times 9$, ainsi pour chacune de ces valeurs, on calcule l'énergie totale on trace la courbe de l'évolution de l'énergie totale en fonction de Nkpt. Le processus des calculs itératifs se répète jusqu'à ce que la convergence totale atteigne une tolérance de 5×10^{-6} eV/atome. Les résultats de cette étude de convergence

pour les deux matériaux sont présentés dans les **figures (III.1, 2)**. Le tableau (III.1) donne les paramètres optimaux de l'énergie de coupure et le nombre de K point pour cette étude.

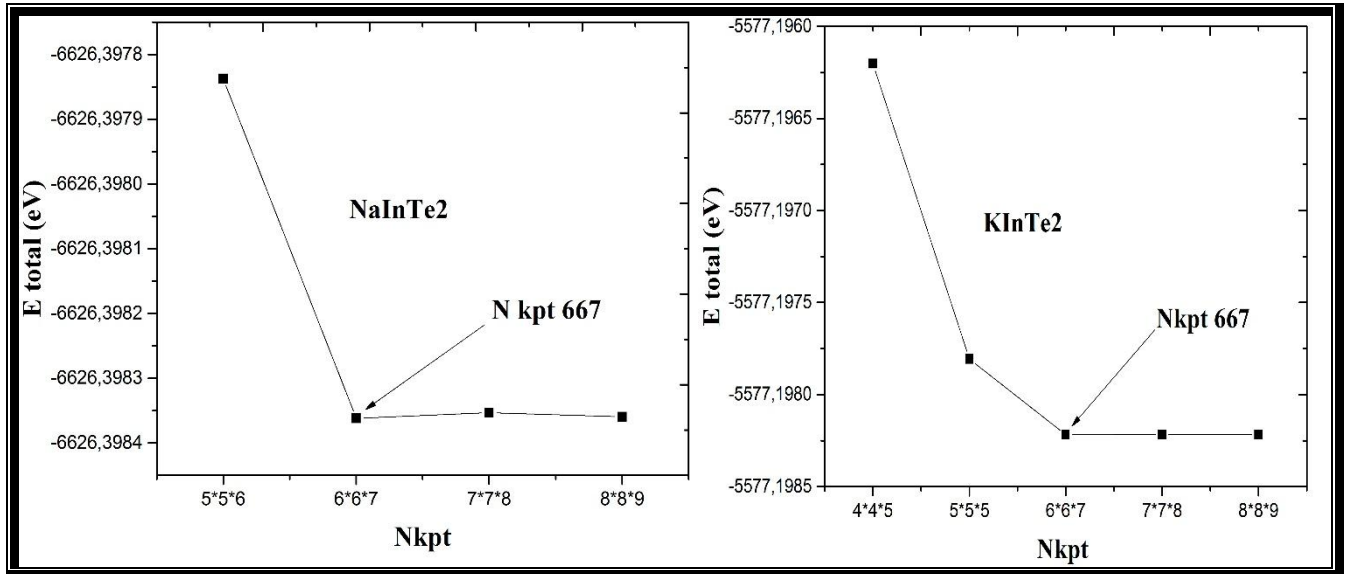


Figure. (III.1) Convergence de l'énergie totale E_{Tot} en fonction des E_{cut} .

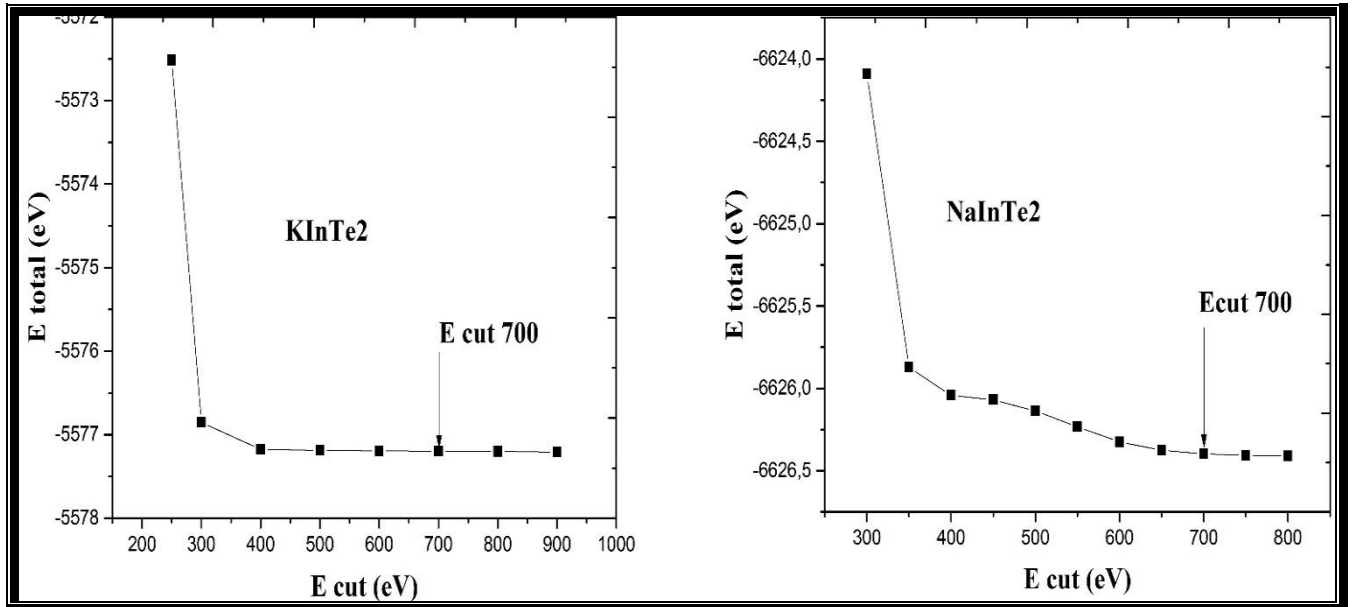


Figure. (III.2) Convergence de l'énergie totale E_{Tot} en fonction des $Nkpt$.

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

GGA (PBE)	
KInTe ₂ , NaInTe ₂	
Ecut-off	Nkpt
700	667

III-3. Propriétés structurales

Après avoir obtenu les paramètres de convergence (Ecut et k point). On passe à l'étape d'optimisation de la structure pour obtenir une structure relaxé et plus stable qui correspond à une énergie totale minimale, c'est-à-dire minimiser les composantes des forces exercées sur chaque atome de solide dite forces d d'Hellmann Feynman [3]. On varie les paramètres de maille (a, b, c) et les coordonnées des ions (x, y, z) de la structure proposée par Erich R. Franke *et al* [4] pour les matériaux NaInTe₂ et KInTe₂. Le code CASTEP exploite l'algorithme proposé par Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [5] pour faire varier tous les paramètres structuraux ensemble et trouver la géométrie d'équilibre. La structure est considérée optimale lorsque les critères suivants sont remplis :

- Tolérance par rapport à l'énergie : **1.0x10⁻⁵ eV/atome**
- Tolérance par rapport aux forces maximales : **0.03 eV/Å°**
- Tolérance par rapport au stress maximal : **0.05 GPa**
- Tolérance par rapport au déplacement maximal : **0.001 Å.**

La **figure (III.3. a, b)** représente la structure tétragonal optimisé et la zone de Brillouin associée avec les principaux points de haute symétrie des chalcogénure AInTe₂ (A= Na, K). Les deux matériaux AInTe₂ (A= Na, K), adoptent la structure tétragonal (groupe d'espace I4/mcm, N° 140) décrite par les paramètres $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, La maille conventionnelle comporte au totale 4 atomes : deux atomes tellure (**Te**) occupent les positions **(0.17700, 0.67700, 0)** pour KInTe₂ et **(0.18000, 0.68000, 0)** pour NaInTe₂, atome d'A (A= Potassium (**K**), Sodium(**Na**) positionné dans les sites **(0,0,0.25)** et l'Indium (**In**) occupe les positions **(0,0.5,0.25)**.

Les résultats de calcul des paramètres de maille a et c , le volume V , le rapport c/a et la densité de masse sont regroupée dans le **tableau (III.1)** avec les résultats de mesures expérimental disponibles dans la littérature. Nos calcul montre un très bon accord avec les résultats expérimentaux avec une erreur d'environ 1% Pour $A\text{InTe}_2$ ($A = \text{Na}, \text{K}$) [4]. A notre connaissance aucune étude théorique n'a été faite sur ces composés. Nos résultats donnent confiance dans la précision des calculs de l'approche GGA-PBE pour prédire les propriétés physiques d' $A\text{InTe}_2$.

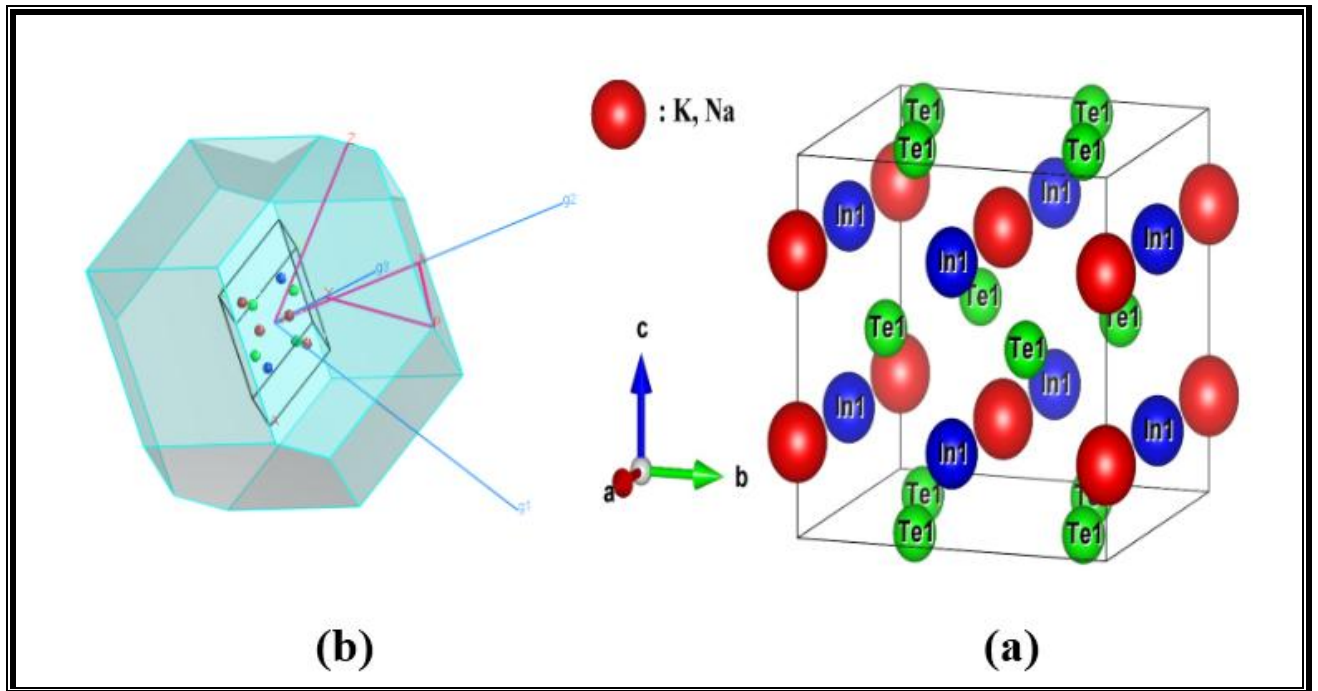


Figure (III.3) (a). La structure de la phase tétragonale des chalcogénure $A\text{InTe}_2$ ($A = \text{Na}, \text{K}$). (b) et la zone de Brillouin de la maille élémentaire correspondante.

Tableau (III.1) Les propriétés structurales des $A\text{InTe}_2$ ($A = \text{Na}, \text{K}$)

Composant		$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	γ (c/a)	$V(\text{Å}^3)$	$\rho(\text{g/cm}^3)$
NaInTe_2	Exp.[4]	8.33	7.27	0.87	504.5	4.98
	Nos calculs	8.4152	7.2824	0.8653	515.7167	5,06176
KInTe_2	Exp.[4]	8.52	7.39	0.86	536.4	4.99
	Exp.[6]	8.598	7.312	0.85	540.6	--
	Nos calculs	8.7631	7.4326	0.8481	570.7712	4,76098

III-4. Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés comprennent la structure de bande, la densité d'états et la densité de charge.

III-4.1. Diagrammes des bandes d'énergie

Nous présentons ci-dessous le tracé de la structure de bandes calculé avec les deux approches GGA-PBE et HSE06 pour les deux matériaux NaInTe_2 et KInTe_2 .

Les structures des bandes d'énergie des deux chalcogénure AInTe_2 ($A = \text{Na}, \text{K}$) à pression nulle sont représentée sur les **figure (III.4)**. Les diagrammes de la **figure (III.4)** montrent que les deux matériaux sont des semi-conducteurs à gaps indirects. Le maximum de la bande de valence (BV) se trouve au point G et le minimum de la bande de conduction (BC) se trouve au point Z pour les deux structures NaInTe_2 et KInTe_2 . Les valeurs estimées de la largeur de la bande interdite en utilisant l'approche GGA-PBE sont 0.931 eV et 0.581 eV pour KInTe_2 et NaInTe_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. 5)** où la valeur du gap est trouvée égale à 1.549eV et 1.858eV pour les deux matériaux NaInTe_2 et KInTe_2 , respectivement. Les valeurs du gap d'énergie sont reportées dans le tableau (III.2) et sont comparées à d'autre étude expérimentale. Le gap calculé avec l'approche HSE06 est nettement plus proche à la valeur expérimentale pour le composé NaInTe_2 [7]. Selon notre connaissance, il n'y pas des 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 augmente lorsque on remplace l'atome K par l'atome Na.

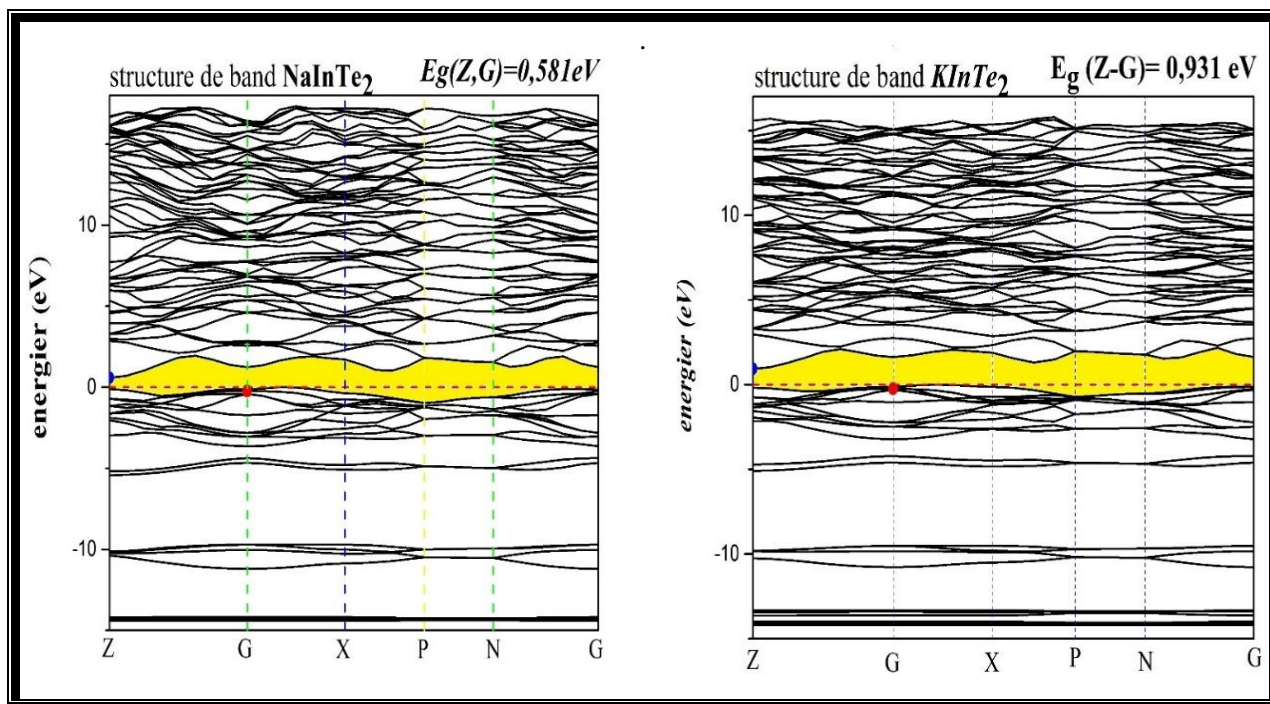


Figure (III.4) Structure des bandes d'énergie du NaInTe_2 et KInTe_2 calculée par GGA-PBE

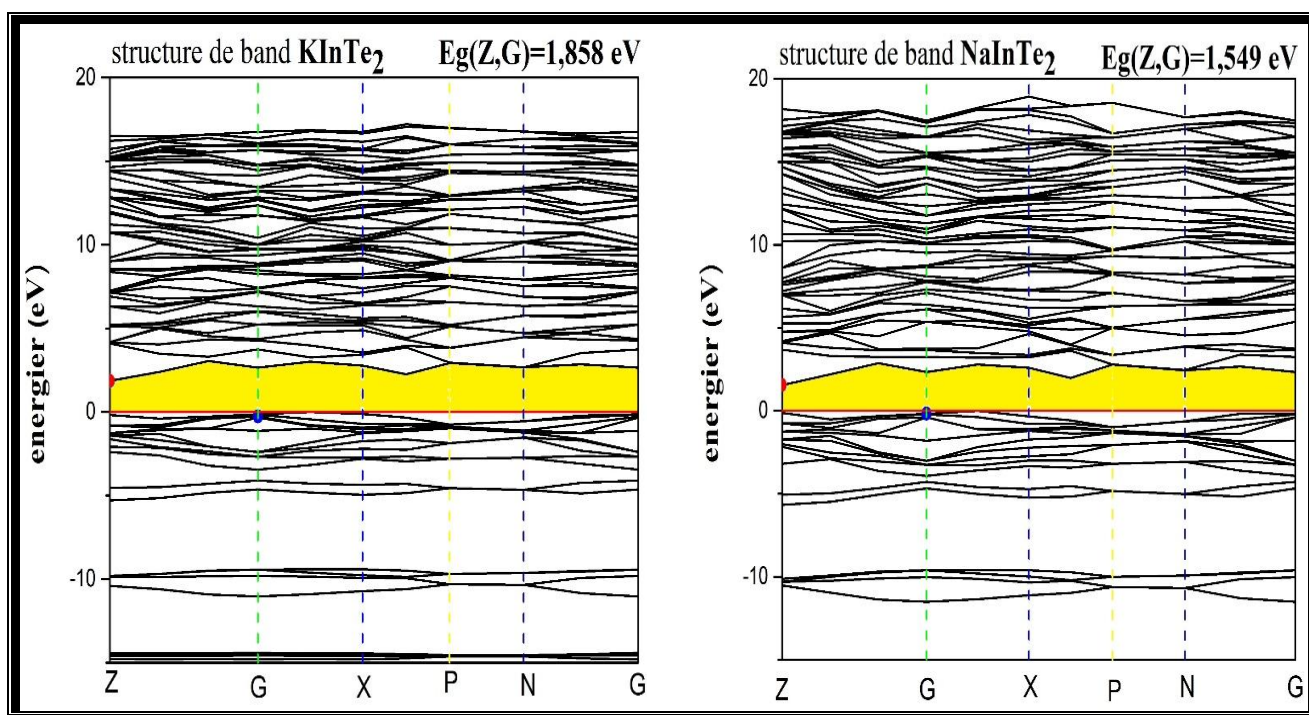


Figure (III.5) La structure des bandes calculée suivant les points de haute symétrie avec l'usage d'une fonctionnelle hybride HSE06.

Tableau (III.2) Gaps calculé par les deux approches GGA-PBE et HSE06, et comparé avec les résultats expérimentaux disponibles.

	Gap (eV)	Notre calculé GGA-PBE	HSE06	Exp
KInTe₂	Indirect (Z – G)	0.931	1.858	
NaInTe₂	Indirect (Z – G)	0.581	1.549	1.6 [7]

III-4.2. Densité d'état électronique :

La densité d'état électronique (DOS) donne une information sur l'occupation des bandes électronique d'un matériau [7]. **Nous avons** utilisé l'approche (GGA-PBE) pour calculer les densités d'états partielles (PDOS) et totale dos (TDOS). Les figures (III.6) et (III.7) représentent successivement la densité d'états du KInTe₂ et NaInTe₂. Les bandes de valences des matériaux étudiées peuvent être classées en trois régions comme suite :

- ❖ La première région [0 ; -5 eV] est divisé en deux sous-groupes distincts V¹ et V². Ce groupe est formé d'une mixture d'orbitales p et s de tellure (Te) et l'orbitales s de l'indium pour les deux composés avec une faible contribution de l'orbital s de Te pour le NaInTe₂.
- ❖ Dans la deuxième région située dans l'intervalle [-9 ; -11.5eV] (groupe V³), la densité d'états des deux matériaux KInTe₂ et NaInTe₂ montre que les orbitales s de l'atome (Te) sont dominants avec une très faible contribution des orbitales s, p de l'atome (In).
- ❖ La troisième région est centrée entre -12.5 eV et -15 eV (groupe V⁴). elle est formée par l'état d de l'indium (In) pour les NaInTe₂. Et dans le cas de KInTe₂ est divisé en deux sous-groupes (V⁴ et V⁵). Principalement formé par les états d de l'indium (In) et les états p du potassium (K), donc il y a une faible hybridation P-d.

La bande de conduction est située entre [0.93, 15eV] pour KInTe₂ et entre [0.581,15eV] pour NaInTe₂. Cette bande est formée des états s et p de Sodium (Na), Indium (In) et Tellure (Te) pour le composé NaInTe₂ et de Potassium (K), Indium (In) et de Tellure (Te) avec une faible contribution des états s et p de l'indium (In).

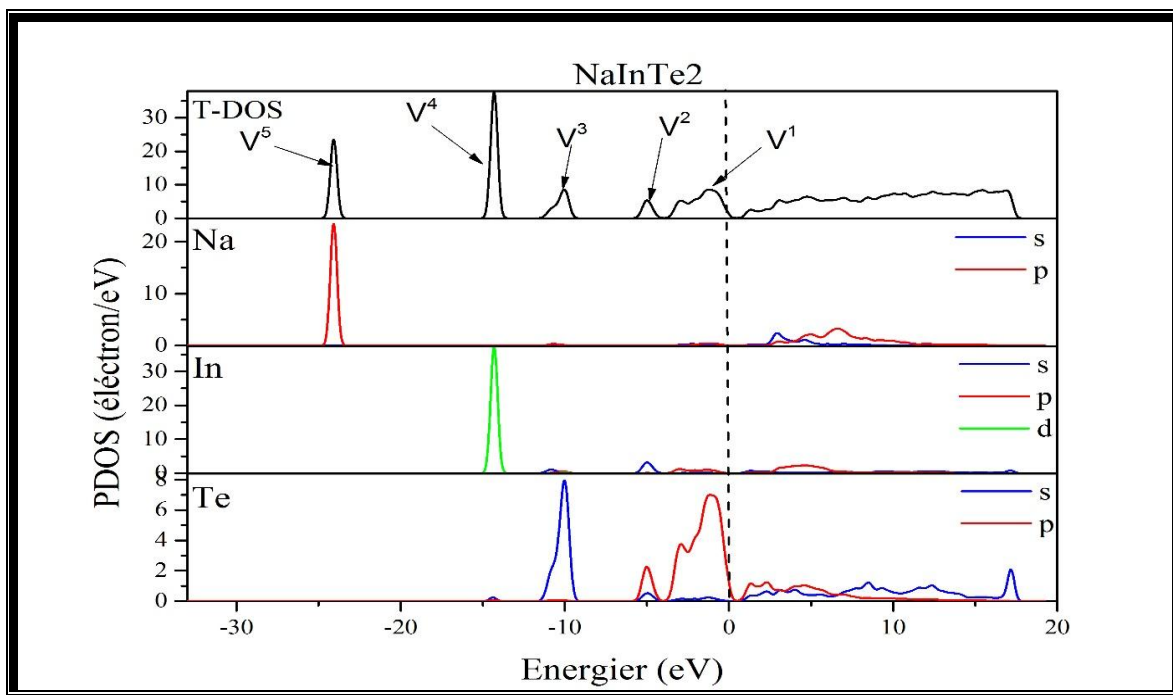


Figure (III.5) Le DOS total et partielles du NaInTe₂ dans l'approximation « GGA-PBE ».

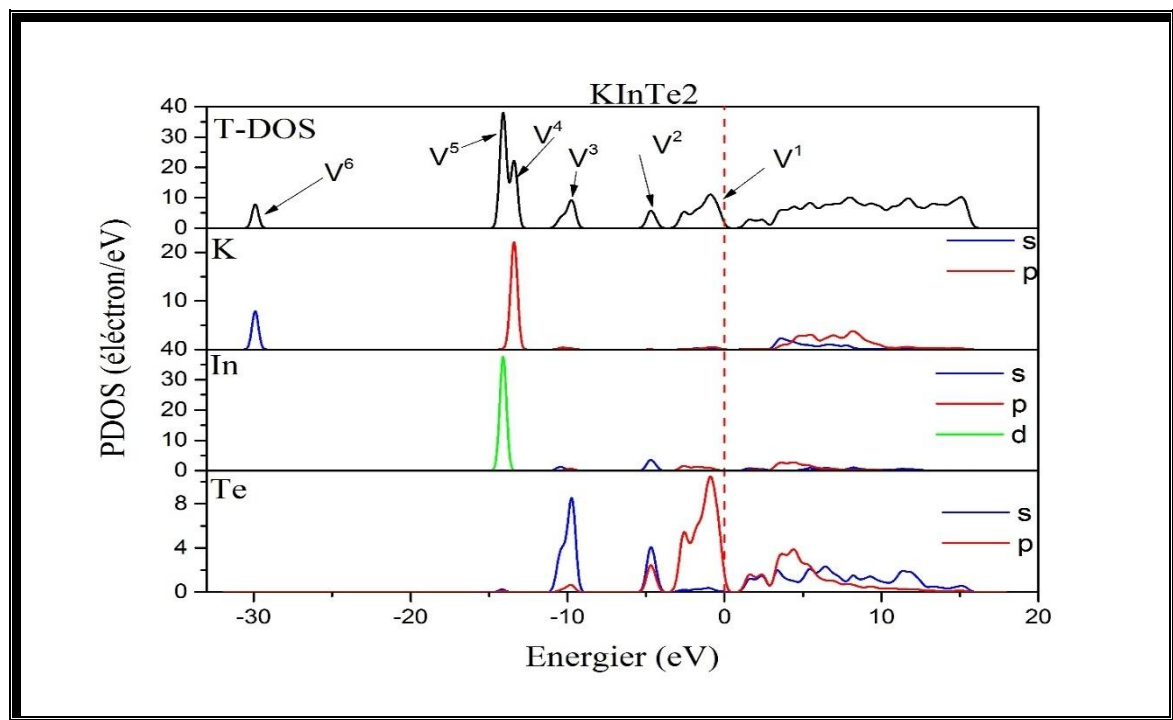


Figure (III.6) le DOS total et partielles du KInTe₂ dans l'approximation « GGA-PBE ».

III-5. Les propriétés élastiques des cristaux :

III-5.1. Les constants des élastiques

Les valeurs des constants élastiques pour nos composés NaInTe₂ et KInTe₂ en phase tétragonale de groupe d'espace (I4/mcm N⁰140) à partir de l'approximation (GGA-PBE) sont présentées sur le tableau (III.3). IL est connu que l'approximation GGA sous-estime les modules d'élasticités par contre l'approximation LDA surestime ces modules [8]. A notre connaissance, il n'y a pas de résultats expérimentaux ou théoriques concernant les propriétés élastiques de ces deux chalcogénures. Donc, les valeurs des C_{ij} calculés et présentés dans le tableau III.3 sont la première estimation des valeurs de ces constantes pour les deux composés NaInTe₂ et KInTe₂ .

Tableau (III.3) Les constants élastiques C_{ij}

	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₆₆
NaInTe ₂	46.91190	28.16605	21.92035	67.42830	23.73390	12.82885
KInTe ₂	42.02655	22.72105	19.88880	57.15415	24.10650	13.99905

Les conditions de stabilité mécanique de Born [9] obtenues en imposant que les valeurs propres de la matrice des constants élastiques soient positives sont vérifiées pour les deux matériaux. Ce qui indique que les deux composés sont stables mécaniquement dans la phase tétragonale.

La rigidité suivant la direction [001] est plus élevée pour les deux composés par rapport aux deux directions [100] et [010] car C₃₃ > C₁₁. Les valeurs élevées de la constante élastique C₃₃ est la résistance à la compression suivant la direction [001], comparées aux valeurs des constantes élastiques C₁₁ quantifiant les résistances à la compression suivant les deux directions [100] et [010] respectivement.

III-5.2. Les grandeurs élastiques des solides

Une fois que nous avons calculé le module de Young E, le module de compressibilité B et le module de cisaillement G, nous pouvons obtenir la température de Debye θ_D [10], qui est un paramètre d'une importance fondamentale lié à plusieurs propriétés physiques tel que la chaleur calorifique et la température de fusion. Une méthode standard pour calculer la température de debye à partir des constants élastiques et le lien qui existe entre la vitesse d'onde

moyenne V_m et θ_D , on a la température de Debye est de 188.167 et 186.225 K pour NaInTe₂ et KInTe₂ respectivement qui donnée par les relations suivantes :

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

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

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

Nos résultats sont enregistrés dans le tableau (III.4). Nous signalons qu'il n'y a pas de résultats expérimentaux ou théoriques pour ces modules. On constate que les deux composés approximativement les mêmes modules de compressibilités, de cisaillement, de l'élasticité et de poisson. Pour prédire le comportement fragile et ductile des matériaux, Pugh [11] on présente une relation simple qui donne le rapport entre le module de compression et le module de cisaillement (B/G) est associée à des caractères du ductiles ou fragiles d'un matériau. Si $B/G < 1.75$, le matériau à un comportement fragile, autrement, d'une manière ductile. Pour les deux matériaux NaInTe₂ et KInTe₂, la valeur calculée de B/G est 2.0016 et de 1.7629 Respectivement, ce qui indique que les composés sont ductiles. Pour un cristal isotope, le facteur d'anisotropie A doit être égal à un. Notre valeur est de 0.747 et de 0.654 pour les deux composés NaInTe₂ et KInTe₂ respectivement, ce qui confirme que les deux matériaux admettent un degré d'anisotropie important.

Tableau (III-4) 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	ν_H	B_H/G_H
NaInTe₂	33.7333	18.0090	15.6972	16.8531	43.3415	188.167	0.747	0.2858	2,0016
KInTe₂	29.4094	17.6896	15.6743	16.6819	42.0880	186.225	0.654	0.2614	1,7629

III-6. Les propriétés optiques :

Les propriétés optiques d'un matériau sont généralement décrites par certains paramètres physiques tel que la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$, le coefficient d'absorption α , l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient de réflectivité $R(\omega)$. Comme on a indiqué au chapitre I, ces paramètres peuvent être théoriquement calculés à partir de la fonction diélectrique. Les propriétés optiques calculées de NaInTe_2 et de KInTe_2 suivant les trois directions de propagations des ondes électromagnétiques [100], [010] et [001], sont présentés dans les figures (III.7,8, 9, 10,11) pour une gamme d'énergie de 0eV à 20eV.

III-6.1. La fonction diélectrique

Les figures (III.7, 8) montrent les parties réelles $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaires $\varepsilon_2(\omega)$ des deux matériaux. Selon ces illustrations, les fonctions diélectriques sont similaires pour les deux structures NaInTe_2 et de KInTe_2 . Sur la base de la structure électronique, la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ est reliée aux transitions électroniques dans la structure de bande. La courbe $\varepsilon_2(\omega)$ présente 3 pics distingués dans l'intervalle 0 eV à 20 eV : E_0 , E_1 et E_2 suivant les directions de propagation [100] et [001] pour les deux matériaux étudiés NaInTe_2 et KInTe_2 . Le premier pic E_0 provienne généralement de la transition entre l'extrémité supérieure d'électrons de valence (état p de Te) à la bande de conduction (hybridation des états s et p de Te avec s de In) le long de la direction (G-Z); cela est dû au gap fondamental d'énergie (gap indirect). Les autres pics E_1 et E_2 sont équivalentes à celles des transitions de p de In et s, p de Te de la bande de valence à s de In et s, p de Te de la bande de conduction. La limite de zéro-fréquence de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(0)$ est un paramètre important. La valeur calculée est environ 8 et 10.42 suivant les deux directions [100] et [001] pour les matériaux NaInTe_2 et KInTe_2 , respectivement.

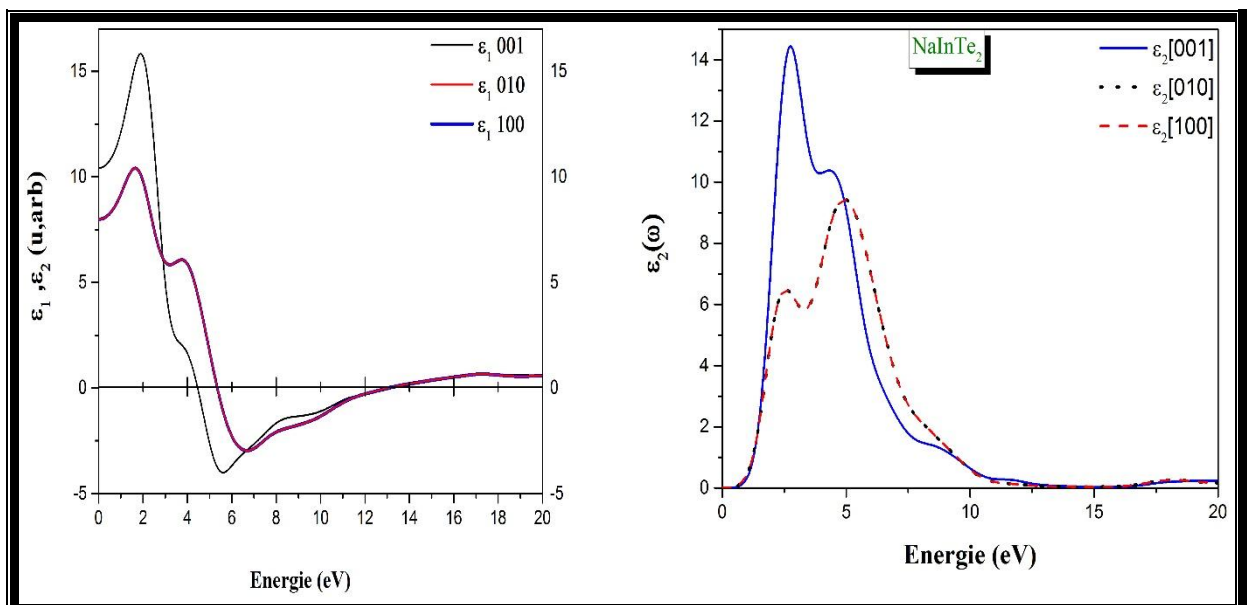


Figure (III.7) Les parties $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ de fonction diélectrique pour NaInTe_2

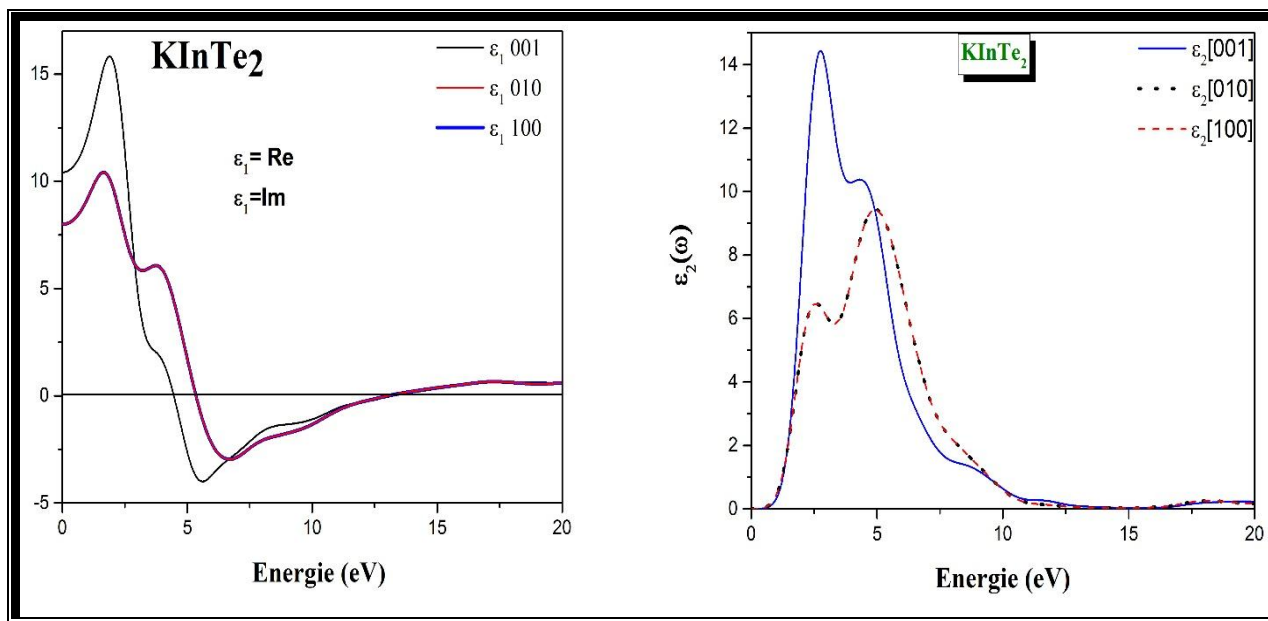


Figure (III.8) Les parties $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ de fonction diélectrique pour $KInTe_2$

III-6.2. Le coefficient d'absorption

L'absorption de la lumière par un milieu optique est quantifiée par son coefficient d'absorption α . Le spectre d'absorption est représenté dans la figure (III.9) Le bord d'absorption est à environ 0.58 eV et 0.93eV jusqu'à atteindre une valeur maximale égale approximativement à $2.5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ce qui correspond à une énergie de 5.76eV et 5.6eV suivant la direction [001] et 6.97eV et 6.68eV suivant la direction [100] pour les deux matériaux $NaInTe_2$ et $KInTe_2$, respectivement. On note que ces composés sont caractérisé par un grand coefficient d'absorption dans le domaine proche de ultra-violet.

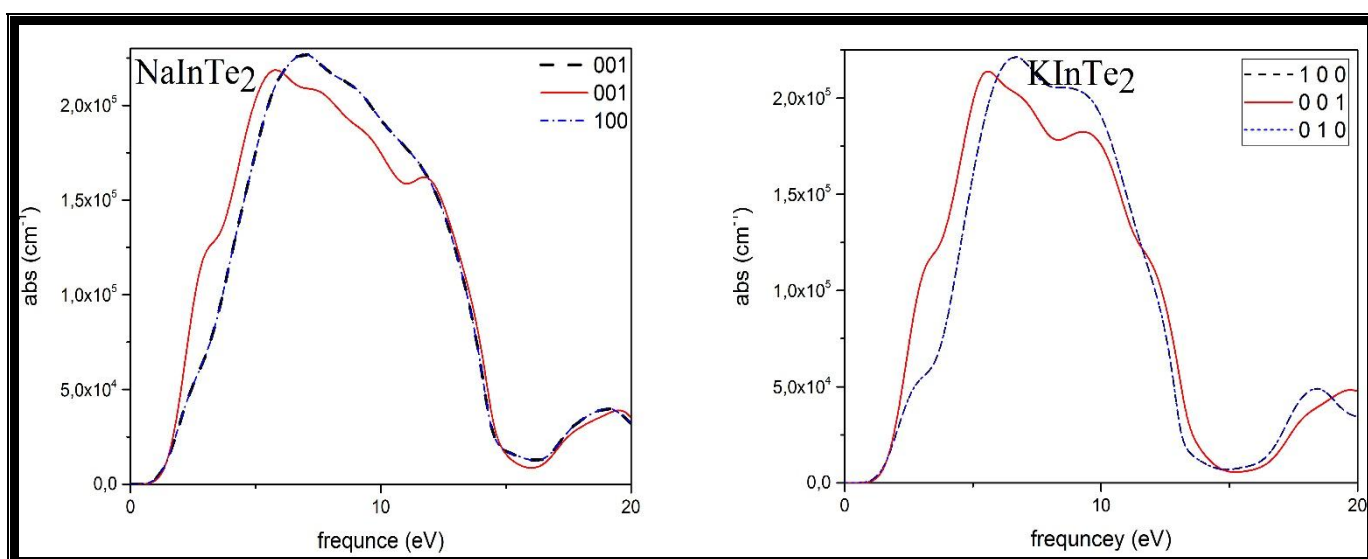


Figure (III.9) Le spectre d'absorption de $NaInTe_2$ et $KInTe_2$

III-6.3. L'indice de réfraction

La propagation du faisceau lumineux à travers un milieu transparent est décrite par l'indice de réfraction $n(\omega)$. Le spectre d'indice de réfraction $n(\omega)$ est schématisé sur la figure (III.10). La valeur de l'indice de réfraction est de 3.21 et 3.64 suivant les directions de propagations [100] et [001] et 2.82 et 3.22 pour les deux matériaux NaInTe_2 et KInTe_2 respectivement. Il augmente avec l'augmentation de l'énergie pour atteindre une valeur maximale est égale à 3.64 et 4.54 suivant les directions de propagations [100] et [001] et 3.26 et 4.07 pour les deux matériaux NaInTe_2 et KInTe_2 respectivement, qui correspond un pic dans l'infrarouge à environ 1.54eV et 1.80eV pour NaInTe_2 , et un pic dans le domaine visible à environ 1.74eV et 2.03 eV pour KInTe_2 dans les mêmes directions de propagations [100] et [001] respectivement. Il diminue ensuite à un niveau minimum approximativement 0.14 correspond une énergie 13eV.

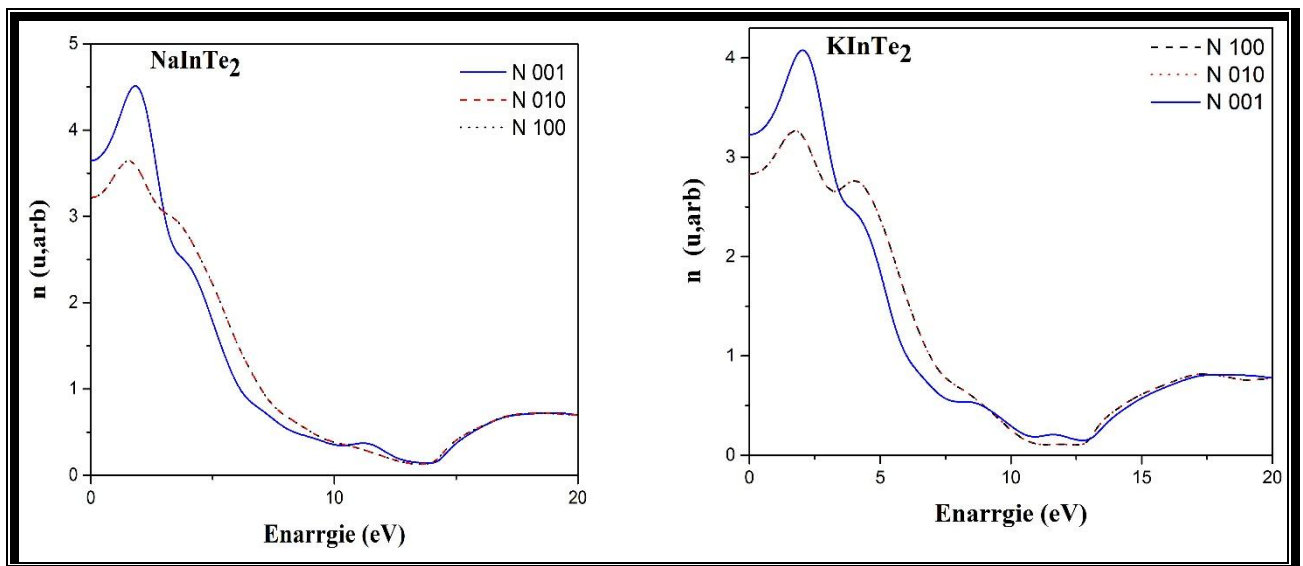


Figure (III.10). Le spectre d'indice de réfraction $n(\omega)$ de NaInTe_2 et KInTe_2

III-6.4. La réflectivité

Les réflexions sur les surfaces de matériau est décrite par le coefficient de réflexion ou de la réflectivité, noté habituellement par $R(\omega)$. Notre résultat de spectre de la réflexion est affiché dans la figure (III.11). La réflexion calculée à une valeur maximale d'environ 65% qui correspond une énergie de 13eV.

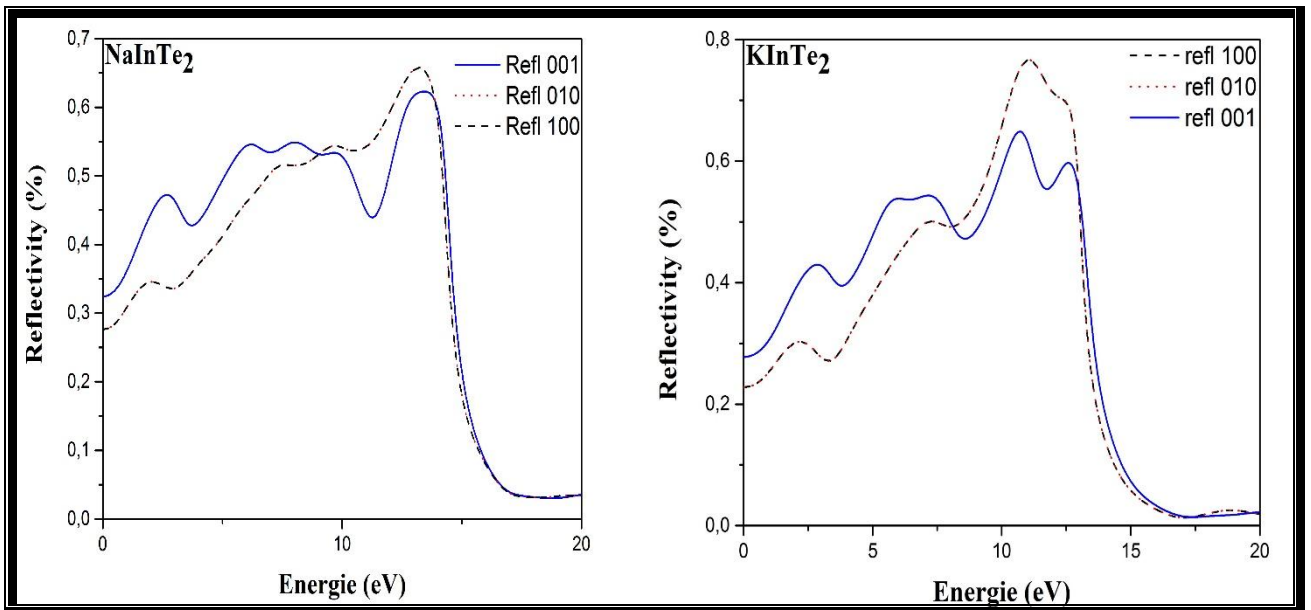


Figure (III.11) spectre de la réflexion $R(w)$ de NaInTe_2 et KInTe_2

III-7. Conclusion

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques, et optique, des composés NaInTe_2 , et KInTe_2 par les deux approximations (GGA-PBE), et pour améliorer le gap on a utilisé l'approche hybride HSE06. Nous avons calculé les paramètres de maille, pour chaque composé NaInTe_2 , et KInTe_2 avec l'approximation (GGA-PBE), les résultats sont bon accord avec l'expérimentale. Les calculs des structures des bandes d'énergie montrent que les deux matériaux sont des semi-conducteurs à gap indirecte. Les constantes et les modules d'élasticité qui décrivent le comportement élastique de ces matériaux, ainsi que l'anisotropie de leurs comportements élastiques ont aussi été étudiés. Et nous avons calculé les propriétés optiques, en l'occurrence : la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, l'absorption et la réflectivité ont été calculés est commentés pour une large gamme de fréquences spectrales.

Références :

- [1] : M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard; P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code", *J. Phys.: Condens. Matter*, 4,2717-2743 (2002).
- [2] : N. Ashcroft and N. Mermin, *Physique des solides* (EDP Sciences, 2002).
- [3] : R. Feynman, *Phys. Rev.* 1939, 56, 340.
- [4]. Franke, E.R. and H. Schäfer, Zur Strukturchemie ternärer Telluride der Alkali- und Erdalkalimetalle mit den Elementen der 3. Hauptgruppe/On the Structural Chemistry of Ternary Tellurides of Alkali- and Earthalkalimetals with the Group-(III)-Elements. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1972. 27(11): p. 1308-1315.
- [5]: T. H. Fischer and J. Almlof, *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 9768-9774.
- [6]. Hung, Y.-C. and S.-J. Hwu, The KInTe₂ structure revisited. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 1993. 49(9): p. 1588-1589.
- [7]. KISH, Z.Z., FORMATION, CRYSTALLOGRAPHIC CLASSIFICATION AND PROPERTIES OF COMPOUNDS IN Ai-Biii-Cvi SYSTEMS.
- [8]. Ghafir Sofiane Abdelkader : «Etude ab initio des propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs III-V à base de Phosphore (AlP, InP) », Thèse de Magistère, UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID –TLEMCEM, 2013.
- [9]. Zhi-jian Wu et al, *PHYSICAL REVIEW B* 76, 054115 2007
- [10] : O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 24, 909-917. (1963).
- [11] To cite this article: S.F. Pugh (1954) XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45:367, 823-843, DOI: 10.1080/14786440808520496.

Conclusion

Générale

Conclusion générale

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés KInTe_2 , et NaInTe_2 , par la technique pseudo-potentielle couplée avec la méthode des ondes planes pour résoudre l'équation de Khon-Sham. Cette technique est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant deux approximations : l'approximation gradient généralisée (GGA-PBE) et l'approximation (HSE06) implémentée dans le code CASTEP.

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

La prédiction des propriétés électroniques, telles que la densité d'états et la structure de bande montre que les composés étudiés sont des semiconducteur à gap indirecte.

Par ailleurs, les constants élastiques des composés ainsi que les coefficients de poisson, et la température de Debye ont été calculées dans l'approximation gradient généralisée (GGA) et on a confirmé que ces matériaux possèdent un caractère fragile.

Afin d'étudier le comportement des semi-conducteurs KInTe_2 et NaInTe_2 , nous avons calculé leurs propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, la réflectivité, le coefficient d'absorption, indice de réfraction.

Cette étude nous a permis d'avoir une idée globale sur le comportement des propriétés physique étudiées. Alors en raison de l'absence de données théorique concernant les propriétés physique ce travail sera certainement une contribution importante à la littérature.

الملخص :

بواسطة برنامج (CASTEP) الذي يستخدم نظرية اشباه الكمونات (PP) والامواج المستوية (PW) التي تركز على نظرية دالة الكثافة (DFT) قمنا بحساب الخصائص البنوية ، الالكترونية ، المرورية ، والضوئية للمركبات المعرفة باسم الكالوجينات (les chalcogénure $AInTe_2$ حيث يمثل A احد العناصر الكيميائية (Na ,K) الخصائص البنوية ، الالكترونية ، المرورية والضوئية تم حسابها باستعمال تقريب التدرج المعمم (GGA -PBE) لطاقة التبادل والارتباط ولاعطاء احسن تقدير لطاقة الفجوة وضمنا تقريب غير موضعي موصوف بدالة من نوع HSE06.

الكلمات المفتاحية : الكالوجينات ، نظرية دالة الكثافة ، اشباه الكمونات ، والامواج المستوية .

Résumé :

On a étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques de la phase tétragonale des chalcogénure $AInTe_2$ ($A = Na, K$). On a utilisé le code CASTEP basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), le formalisme du pseudo-potential et des ondes planes (PW-PP). L'approximation du gradient généralisé paramétré par Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) pour l'énergie d'échange-corrélation a été adoptée. Pour donner une meilleure estimation l'énergie de gap une fonctionnel hybride du type HSE06 été utilisée.

Mots Clés : Les pérovskites, DFT, pseudo-potentiels, ondes planes,

Abstract

We have studied the structural, electronic, optical and elastic properties of the tetragonal chalcogens compounds $AInTe_2$ ($A = Na, K$). We have used the CASTEP code which is based on the density functional theory (DFT), pseudo-potentials formalism and plane wave method. The calculations were performed within the generalized gradient approximation of Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) for exchange correlation energy. To get an accurate estimate of the energy band gaps, additional calculations have been performed using a non-local approximation functional HSE06.

Key Word : les perovskites, DFT, pseudopotentials, planes waves