

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:
Ahmani Omar

THEME

Etude théorique par le premier principe de quelques propriétés physiques des composés ternaires chalogénure dans la phase tétragonal

Soutenu publiquement devant le jury composé de:

Mr. HALIT Mohamed	M.C.A	Président
Mr. MAABED Saïd	M.A.A	Examineur
Mr. NADJAM Zoubir	M.C.B	Examineur
Mr. BOUCHENAF Mohamed	M.A.A	Encadreur
Mr. BENMAMAKHLOUF .A	M.C.A	Co-Encadreur

Année Universitaire 2016/2017

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail

A mon père ALAH IRHMO

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

SLIMAN, AISSA, ZAKARIA.

A toute la famille

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

REMERCIEMENTS

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

Je remercie mon encadreur Monsieur BOUCHENAFÀ Mohamed Maître ASISTANT à l'université de Laghouat, pour m'avoir proposé u 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 NADJAM zoubiret monsieur MAABED Saïd Maître assistant à l'Université de Laghouat d'avoir accepté d'être examinateu de ce travail.

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

Je remercie également tous mes collègues et mes amis surtout KHEMLLOUL 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	V
LISTE DES TABLEAUX	VII
INTRODUCTION GENERALE.....	1

Chapitre I : Concepts et Méthodes

I.1.1. Introduction	3
I.2. Equation de de Schrödinger	3
I.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer	4
I.2.2. Approximation de Hartree -Fock	4
I.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	6
I.3.1. Théorème de Hohenberg et Kohn	6
I.3.2. L'approche de Kohn-Scham	7
I.3.3. Approximation de la densité locale	7
I.3.4. L'approximation du gradient généralisé	8
I.4. Les pseudo-potentiels	8
I.5. Les propriétés élastiques	9
I.5.1. Tenseur de contrainte et de formation	10
I.6. Structure de bandes d'énergie des semi-conducteurs	11
I.7. Le code CASTEP	13
Références bibliographiques	14

Chapitre II: Les chalogénures de Type $A^I B^{III} C_2^{VI}$

II.1 Introduction	16
II.2. Propriétés Physiques de composés de Type $A^I B^{III} C_2^{VI}$	18
II.2.1. Propriétés structurales de composés de type $A^I B^{III} C_2^{VI}$	18
II.2.1.1. Structure ZnS	19
II.2.1.2. Structure NaCl	20
II.2.1.3. Structure TlSe	21
II.2.2. Propriétés physiques de composés de type $A^I B^{III} C_2^{VI}$	23
II.3. Application des composés chalcogénure $A^I B^{III} C_2^{VI}$	24
II.4. Chalcogénure de type $NaB^{III} C_2^{VI}$	25
Références bibliographiques	26

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1.Introduction.....	30
III.2. Détails du calcul	30
III.2.1. Convergence de E_{cut} (Energie cut-off)	30
III.2.2. Convergence de N_{kpt}	31
III.3. Etude Structural.....	32
III.4. Les propriétés élastiques des cristaux.....	34
III.5. Propriétés électroniques des composés $NaBTe_2$ (B=Al ,In).....	35
III.5.1. Structure de bandes électroniques des composés $NaBTe_2$ (B=Al ,In)	36
III.5.2. Densité d'état des composés $NaBTe_2$	37
Références bibliographiques	40
Conclusion générale	41

LISTE DES FIGURES

Figure (I.1) : Illustration schématisé le potentiel de tout- électron et pseudo-électron et leurs fonctions d'ondes correspondantes [13].....	9
Figure (II.1) : Structure de ZnS droite et la structure $\text{LiB}^{\text{II}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ gauche.....	20
Figure (II.2) : Structure de NaCl droite et la structure NaInS_2 gauche.....	21
Figure (II.3) : Structure cristallin de TlSe.....	22
Figure (II.4) : La maille élémentaire de NaBTe_2 (B=Al , In).....	26
Figure (III.1): Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure pour les composés NaBTe_2 (B=Al ,In).....	31
Figure (III.2): Convergence de l'énergie totale en fonction de Ngkpt pour les composés NaBTe_2 (B=Al ,In).....	32
Figure (III.3): (a) La Structure NaBTe_2 .(B= Al,In) (b) et la zone de Brillouin de la maille élémentaire correspondante, les coordonnées des points spéciaux de haute symétrie.....	33
Figure (III.4) : Structure des bandes d'énergie du NaAlTe_2 et NaInTe_2 calculée par GGA-PBE.....	36
Figure (III.5): La structure des bandes calculée suivant les points de haute symétrie avec l'usage d'une fonctionnelle hybride HSE06.....	37
Figure (III.6) : distribution de la densité des états électroniques dans le NaAlTe_2 calculée par GGA-PBE.....	38
Figure (III.7): distribution de la densité des états électroniques dans le NaInTe_2 calculée par GGA-PBE.....	39

LISTE DES TABLEAUX

Tableau (II.1) : La classification cristallographique des composés du type $A^I-B^{III}-C_2^{VI}$	17
Tableau (II.2) : Données cristallographiques sur les composés de type $A^I B^{III} C_2^{VI}$ [25]	19
Tableau (II.3) : Propriétés des composés de type $A^I-B^{III}-C_2^{VI}$ [25].....	24
Tableau (II.4) : Les valeurs des propriétés physiques du $NaBTe_2$	26
Tableau (III.1) : Convergence de l'énergie totale E_{Tot} en fonction de E_{cut} et des N_{kpt}	31
Tableau (III.2): Les propriétés structurales des $NaBTe_2$ (B=Al ,In); Paramètre du réseau, densité et volume	34
Tableau (III.3): Les constantes élasticités C_{ij} des $NaBTe_2$ (B= Al ;In), calculées en utilisant la GGA-PBE.....	34
Tableau (III.4): Modules d'élasticité isotropes ;BV, BR, BH, GR, GV, GH, E, et ν pour $NaBTe_2$ (B= Al ;In), calculés à 0 GPa utilisant GGA.....	35
Tableau (III.5): Gaps calculé par les deux approches GGA-PBE et HSE06, et comparaison avec les résultats expérimentaux disponibles.....	37

Introduction générale

Introduction générale

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

De nos jours, en physique de la matière condensée, les calculs des premiers principes «ab-initio» pour la simulation des propriétés physiques des matériaux sont beaucoup utilisés. La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory, DFT) développée par Hohenberg-Kohn [1] et Kohn-Sham [2], est actuellement la théorie la plus utilisée dans ce type de calculs. Cette méthode permet d'obtenir une large gamme d'informations sur l'origine microscopique des propriétés de ces matériaux. La plus importante caractéristique de la modélisation du premier principe à base de la DFT est qu'elle peut explorer le comportement physicochimique de la matière dans des conditions extrêmes inaccessible à l'expérience. Le caractère prédictif de la technique de la DFT permet de prédire de nouveaux matériaux et de nouvelles applications pour des matériaux connus, dans l'attente de la confirmation par l'expérience.

Les composés ternaires semi-conducteurs de la famille chalcogénures avec la formule générale $A^I - B^{III} - Q^{VI}$ ($A^I = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Ag}$), sont des matériaux qui peuvent être utilisés pour des applications optoélectroniques. Pratiquement, plusieurs éléments 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. La classification de ces matériaux est basée sur l'analyse des ratios de rayons ioniques et les types de construction de cristal de ces composés. Cette classification montre que la variation dans la structure cristalline des composés de type $A^I B^{III} Q_2^{VI}$ dépend directement de la grandeur du rapport des rayons ioniques de métal alcalin (A^I) à chalcogène (Q^{VI}).

Le travail présenté dans ce manuscrit est donc issu de ce constat. C'est avec perspective que nous nous sommes intéressés à de nouveaux composés semi-conducteurs ternaires pour étudier leurs propriétés structurales, électronique et élastiques à cause de leurs utilisations dans les différents domaines physique, photovoltaïques, chimiques et technologique. On s'est fixé comme objectif principal, d'examiner les propriétés structurales, électroniques, et élastiques des deux structures NaAlTe_2 et NaInTe_2 dans une étude modélisatrice par la DFT. Le formalisme des

pseudo-potentiels et des ondes planes avec l'approximation du gardien généralisé GGA implémentée dans le code CASTEP [3] seront adoptés.

- Dans le premier chapitre on expose les outils théoriques utilisés pour réaliser l'étude des propriétés structurales, électroniques et élastiques. On donne ainsi un bref aperçu sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la technique des pseudo-potentiels et l'approximation du Gradient Généralisé (GGA).
- Le deuxième chapitre donne quelques généralités sur les propriétés physiques de la famille des semi-conducteurs $A^I B^{III} C_2^{VI}$ et présente l'état de l'art des deux composés étudiés NaAlTe_2 et NaInTe_2 .
- Le dernier chapitre a été consacré à la présentation des résultats de nos calculs avec une discussion parallèle et une comparaison de ceux-ci avec les résultats expérimentaux disponibles. Les propriétés visées dans cette étude sont les structures électroniques (le gap, la densité d'états), les propriétés élastiques (constantes, modules d'élasticité et la température de Debye). Finalement, on termine par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Références bibliographique de l'introduction

- [1]: P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B. 1964, 136, 864.
- [2]: W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A. 1965, 140, 1133.
- [3]: M.D. Segall, P.J.D Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark and M. C. Payne, J. Phys. Cond. Matter. 2002, 14, 2717.

CHAPITRE I

Cadre

Théorique :

Concepts et

Méthodes

Chapitre I. Concept théorique

I.1.1. Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode fait partie des méthodes ab initio qui constituent un outil puissant pour prédire les propriétés physiques et chimiques des matériaux. Elle est basée principalement sur la résolution des équations de la mécanique quantique et en particulier l'équation de Schrödinger. La résolution exacte de cette dernière équation reste très difficile et n'est guère possible que dans de très rares cas, ce qui conduit à présenter de multiples approximations de manière à rendre la résolution de cette équation maîtresse plus facile.

I.2. Equation de de Schrödinger :

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide [1] Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux. D'un point de vue microscopique le problème peut être établi d'une manière simple. Ceci consiste à résoudre l'équation de Schrödinger décrivant un système cristallin périodique qui donnée par :

$$H \psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = E \psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \quad (I.1)$$

Ou E l'énergie de système à l'état fondamentale, l'Hamiltonien s'écrit comme suit :

$$H = T_e(r) + T_N(R) + V_{ee}(r) + V_{NN}(R) + V_{Ne}(r, R) \quad (I.2)$$

Les cinq termes représentent, l'énergie des noyaux, et celle des électrons, aussi que les différentes interactions entre eux. ψ_i fonction d'onde et sont appelées états stationnaires du système associé aux énergies E_i , l'état ψ_0 associé à l'énergie la plus basse E_0 est appelé état fondamental du système.

$$T_e(r) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_{r_i}^2 \quad \text{L'énergie cinétique des électrons}$$

$$T_N(R) = -\frac{\hbar^2}{2M_N} \sum_N \nabla_{R_N}^2 \quad \text{L'énergie cinétique des noyaux}$$

$$V_{ee}(r) = \sum_{r \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les électrons}$$

$$V_{NN}(R) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_j Z_i}{|R_i - R_j|} \quad \text{L'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux}$$

$$V_{Ne}(r,R) = \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_N}{|r_i - R_j|}$$

L'énergie potentielle d'interaction entre électrons-noyaux

La solution de cette équation s'annonce une tâche difficile compte tenu de la mémoire limitée des outils informatiques. Cependant, Il est possible de reformuler le problème en employant des approximations.

I.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approche de Born-Oppenheimer [2] est fondée sur le fait que les électrons, dont la masse est beaucoup plus faible que celle des noyaux, se déplacent beaucoup plus rapidement que ces derniers. En d'autres termes, ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux. Leur comportement n'est donc pratiquement pas modifié par les faibles déplacements des noyaux, que l'on peut considérer comme figés dans leurs positions instantanées. On considère donc que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux figés. nous pouvons définir une fonction d'onde comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau hamiltonien, c'est l'hamiltonien des électrons qui est donnée par :

$$H = T + V_{ne} + V_{ee} \quad (I.3)$$

Donc

$$\psi(r, R) = \psi_R(r) \cdot \varphi_r(R) \quad (I.4)$$

$$H_e \psi(r, R) = E_e \psi(r, R) \quad (I.5)$$

$$H_n \psi(r, R) = E_n \psi(r, R) \quad (I.6)$$

$\psi(r, R)$ est la fonction d'onde totale à un n électrons et N noyaux ; $\psi_R(r)$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions R de noyaux figés ; $\varphi_r(R)$ est la fonction d'onde nucléaire décrivant le mouvement des noyaux ; r et R symbolisant les coordonnées des électrons et des noyaux, respectivement.

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 [3, 4].

I.2.2. Approximation de Hartree -Fock :

Cette approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron. L'hamiltonien peut être écrit comme une somme des hamiltoniens chacune décrit le comportement d'un seul électron et la fonction d'onde du système électronique à la forme d'un produit de fonction d'ondes des électrons :

$$H = \sum_{i=1}^n H_i \quad (\text{I.7})$$

$$\Psi_e(r_1, r_2, r_2, \dots, r_n) = \prod_{i=1}^n \varphi_i(r_i) \quad (\text{I.8})$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(r, R) + V_{ee}(r) \right] \varphi_i(r_i) = \varepsilon_i(R) \varphi_i(r, R) \quad (\text{I.9})$$

Cette équation est appelée équation de Hartree, où $V_{ext}(r, R)$ représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux :

$$V_{ee}(r) = V_H(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r_j|} d^3r' \quad (\text{I.10})$$

V_{ee} : Le potentiel de Hartree associé à l'interaction coulombienne avec les autres électrons.

[5] La densité d'électrons $\rho(r')$ dans l'expression du potentiel de Hartree est donnée par :

$$\rho(r') = \sum_{i \neq j}^n |\varphi_j(r')|^2 \quad (\text{I.11})$$

Le fait d'écrire une relation telle que (I.9) va à l'encontre du principe d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire on introduit une interaction de chaque électron avec lui-même, ce qui incorrect. Cette seconde conséquence étant plus grave que la première. Pour corriger ce défaut, Fock a proposé le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [6] composé de spin orbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde $\varphi_i(r_1, r_2, r_2, \dots, r_n)$:

$$\varphi_e(r_1, r_2, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{pmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_1) \dots \dots & \varphi_1(r_n) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) \dots \dots & \varphi_2(r_n) \\ \varphi_n(r_1) & \varphi_n(r_2) \dots \dots & \varphi_n(r_n) \end{pmatrix} \quad (\text{I.12})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{n!}}$: est la constante de normalisation et N est le nombre d'électron, $\varphi_1(r_1)$ est la fonction d'onde mono électronique qui dépend des coordonnées spatiales et de spin des électrons, nommée la spin-orbitales.

I.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Le principe fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité est que toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(r)$ au lieu de la fonction d'onde à N corps comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Historiquement, la DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas [7] et Fermi [8] à la fin des années 1920, mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que la théorie de la fonctionnelle de la densité a été introduite dans deux articles fondateurs Hohenberg-Kohn(1964) [9] et Kohn-Sham(1965) [10] qui permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT.

I.3.1. Le théorème de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [11] qui s'annoncent:

Théorème 1 :

L'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{I.13})$$

Théorème 2 :

La valeur minimale de ce fonctionnel est l'énergie exacte de l'état fondamental et la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Un résultat important de ce théorème est que les autres propriétés de l'état fondamental d'un tel système, sont fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (\text{I.14})$$

ρ_0 la densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r) \cdot \rho(r) dr + F(\rho) \quad (\text{I.15})$$

Où V_{ext} représente le potentiel externe agissant sur les particules. La fonctionnelle $F(\rho(r))$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons puisqu'elle ne dépend que de la densité des électrons.

$$\text{Avec } F[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (\text{I.16})$$

I.3.2. L'approche de Kohn-Scham :

Kohn et Sham [5] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres. Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamentale $E_0[\rho(r)]$ s'écrit sous la forme :

$$E = [T_0(\rho(r)) + V_{ext}(\rho(r)) + V_H(\rho(r)) + V_{XC}(\rho(r))] \quad (\text{I.17})$$

$T_e(\rho(r))$ où est l'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction. 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 :

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (\text{I.18})$$

$$V_{XC}(r) = \int \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} \quad (\text{I.19})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + \int \frac{d^3r_j}{|r_i-r_j|} \rho(r_j) + V_{ext}(\rho) \right] \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (\text{I.20})$$

La détermination de l'état fondamental du système revient alors à résoudre d'une manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (I-19), appelées équations de Kohn et Sham. La somme des trois termes $V_H + V_{XC} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique de l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

I.3.3. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$. C'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \cdot E_{XC}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{I.21})$$

Où $E_{XC}^{LDA} [n(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

La LDA suppose que la fonctionnelle $E_{XC}^{LDA} [\rho(r)]$ est purement local.

I.3.4. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres cas elle a présenté des contradictions avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA (generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et son gradient $\varepsilon_{XC}(\rho, |\nabla\rho|)$:

$$E_{XC}^{GGA}(\rho) = \int \rho(r) \cdot \varepsilon_{XC}(\rho, |\nabla\rho|) dr \quad (I.22)$$

I.4. Les pseudo-potentiels :

Dans les molécules et les composés solides, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques, les électrons du cœur, qui sont sur les couches les plus profondes et proches du noyau, sont très peu sensibles à l'environnement, en outre elles sont difficiles à représenter sur une base d'onde planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. On peut donc regrouper les électrons du cœur avec les noyaux, pour former des ions rigides, dont les états électroniques resteront inchangés quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé ; c'est l'approximation du cœur gelé [12]. On peut aller plus loin en remplaçant l'interaction des électrons de valence avec l'ensemble {noyau et électrons de cœur} par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau avec tous les électrons, c'est ce potentiel effectif qu'on appelle un pseudo potentiel, voir la **Figure (I.1)** :

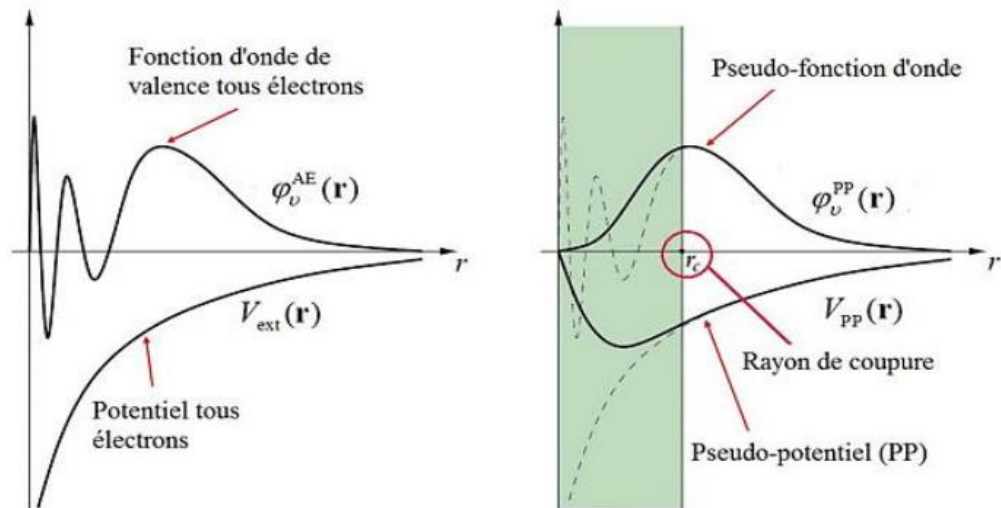


Figure (I.1) : Illustration schématisée le potentiel de tout-électron et pseudo-électron et leurs fonctions d'ondes correspondantes [13].

La **Figure (I.1)** montre les variations de la fonction d'onde et du potentiel dans les deux régions atomiques en fonction de distance (r) du noyau, et la corrélation qui existe entre les deux méthodes tout-électron (full potentiel FP) et pseudo-électron (pseudo potentiel est PP) à partir d'une certaine distance du cœur, cette distance est connue sous le nom rayon de coupure r_c . A l'intérieur d'un rayon de coupure la fonction d'onde est remplacée par une pseudofonction d'onde conçue pour simplifier les calculs ; à l'extérieur de cette sphère, la fonction d'onde exacte et la pseudo-fonction doivent coïncider dans le calcul d'un état atomique donné.

Le pseudo-potential permet donc de réduire le nombre d'électrons à prendre en compte dans le calcul et aussi de réduire le nombre d'ondes planes nécessaires à la description des fonctions d'ondes du solide. Ceci conduit à réduire le volume de calcul et d'abrégé le temps d'exécution.

Il existe trois grands types de pseudo-potentials, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients :

- Les pseudo-potentials à norme conservée introduit par Humman et al. [14].
- Les pseudo-potentials Ultra-doux introduit par Vanderbilt [15].
- Les pseudo-potentials Dual-space Gaussien introduit par Goedecker et al. [16].

I.5. 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.5.1. 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 [17] :

$$\blacktriangleright \sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad (\text{I.23})$$

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 $C_{ijkl} = C_{klij}$ [17], les éléments se réduitsent 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 $C_{\alpha\beta}$ [17,18], 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 :

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

Les propriétés élastiques des monocristaux peuvent être estimées à partir des calculs ab initio avec une précision raisonnable.

Décrivant le comportement élastique d'un cristal de symétrie tétragonal de groupe d'espace requis six constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , et C_{66} , [19,20] et son matrice écrit ce la forme :

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{I.25})$$

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. On note que après notre calculs des constantes élastiques, nous vérifions la stabilité mécanique de notre système (tétraгонаle) basé sur les critères de Born[21].

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0, \\ (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0, [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] > 0 \end{aligned} \quad (\text{I.26})$$

D'autres grandeurs liées aux constantes 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 :

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (\text{I.27})$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (\text{I.28})$$

$$B_V = \left(\frac{1}{9}\right)[2(c_{11} + c_{11}) + c_{33} + 4c_{13}] \quad (\text{I.29})$$

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

$$B_R = c^2 / M \quad (\text{I.31})$$

$$G_R = 15 \left\{ \left(\frac{18B_V}{c^2} \right) + \left[\frac{6}{c_{11} - c_{12}} \right] + \frac{6}{c_{44}} + \frac{3}{c_{66}} \right\}^{-1} \quad (\text{I.32})$$

Avec

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

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

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{I.33})$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{I.34})$$

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 caractérisé la résistance du solide a la déformation uni axiale. 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) caractérisés la traction du solide qui est perpendiculaire a la direction de l'effort appliqué.

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 [22], qui 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 .

$$\theta_D = \frac{h}{K} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{\rho N_A}{M} \right) \right] V_m^{1/3} \quad (I.35)$$

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (I.36)$$

$$V_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \quad V_l = \sqrt{\frac{[B + (\frac{4}{3}G)]}{\rho}} \quad (I.37)$$

I.6. Structure de bandes d'énergie des semi-conducteurs :

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leurs vecteurs d'ondes. On les représente donc dans l'espace réciproque. Et pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles décomposent en bandes de conduction la plus haute, la bande de valence la plus basse, et la bande interdite qui les sépare qui détermine principalement les propriétés de transport du semi-conducteurs.

I.7. Le code CASTEP :

Il existe un grand nombre de codes de calculs basés sur la DFT, par exemple Dmol3, VASP, Abinit, Crystal. Dans ce travail, nous avons utilisé le code de calcul Castep. Le CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) est un ensemble de logiciels commercialisés par Accelrys. Il a été énormément décrit dans la littérature, aussi nous ne présenterons ici que ses essentielles caractéristiques. Il s'agit d'un code de calcul qui utilise des conditions périodiques, des super cellules, une intégration sur la zone de Brillouin (ZB), une base d'ondes planes et des pseudo potentiels pour calculer l'énergie totale d'un système. Dans castep, seules les orbitales de Kohn-Sham dans le vecteur K appartient à la partie irréductible de la (ZB) sont calculées, car la densité électronique peut être construite uniquement à partir de ces états, avec une étape de symétrisations qui fait appel aux matrices du groupe d'espace. L'utilisation de la symétrie permet de réduire de manière importante le temps de calcul. Afin de trouver l'état fondamental électronique du système étudié et optimisation géométrique, deux algorithmes SCF sont disponibles : l'algorithme BFGS (Méthode de Broyden Fletcher-Goldfarb-Shanno) ou l'algorithme de quasi-Newton [23]. La convergence est définie par des critères portant simultanément sur le module des forces, des contraintes et la dérivée de l'énergie totale. Nous avons sélectionné l'expression de méthode PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [24] de la fonction d'échange et de corrélation F_{XC} , qui inclut une correction de gradient généralisé (GGA). Les pseudo potentiels Ultra doux de Vanderbilt [25] extraits des bibliothèques de Materials studio sont utilisés pour chaque élément. Les résultats des calculs est analysé à l'aide des outils de « Materials Studio ».

Références :

- [1] Bassani, F. and P.P.G. Electronic states, *OPTICAL TRANSITIONS IN SOLIDS* 1975: Pergamon Press.
- [2] Born, M. and R. Oppenheimer, *Zur quantentheorie der molekeln*. Annalen der Physik, 1927. 389(20): p. 457-484.
- [3] Glowinski, R. and P. Le Tallec, *Augmented Lagrangian and operator-splitting methods in nonlinear mechanics* 1989: SIAM.
- [4] Grant, I., *Relativistic electronic structure of atoms and molecules*. Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics, 1994. 32: p. 169-186.
- [5] Bukowinski, M., *A theoretical equation of state for the inner core*. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1977. 14(4): p. 333-344.
- [6] J. C. Slater, "Note on Hartree's method," Physical Review, vol. 35, p. 210, 1930.
- [7] L .H. Thomas, "The calculation of atomic fields," in Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1927, pp. 542-548.
- [8] E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome," Rend. Accad. Naz. Lincei, vol. 6, p. 32, 1927.
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," Physical Review, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.
- [10] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," Physical Review, vol. 140 ,p. A1133, 1965.
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," Physical Review, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.
- [12] : D. Khadidja : « Propriétés électroniques et élastiques des semi-conducteurs anorganiques » . Thèse de Doctorat, Universtie de SeTIF, 2012.
- [13] : M. Ahmed Nassim : « ÉTUDE ab-initio Des Défauts intrinsèques dans les matériaux chalcopyrites Cu-III-S2 », Mémoire de magister, Université de Laghouat, 2012.
- [14] : D. R. Hamann, M. Schluter and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 1979, 43 (20), 1494-1497.
- [15] : D. Vanderbilt, Phys. Rev. B. 1990, 41, 7892-7895.
- [16] : S. Goedecker, M. Teter and J. Hutter, Phys. Rev. B. 1996, 54 (3), 1703.
- [17] : M.Hosseini, T.Movlaroooy and A.Kompany, Eur.Phys.J.B.2005,46,463-469.
- [18] : P. Pavlov, A. Khokhlov. Physique du solide. Ed. Mir, Moscou, 1989,416p.

- [19] : M .Born et K .Huangg, Dynamical Theory of the crystal Lattice, édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [20] : J. F. Nye, physical Properties of crystals, Clarendon: Oxford (1957).
- [21] : M .Born et K .Huangg, Dynamical Theory of the crystal Lattice, édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [22] :O.L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids 24, 909-917.(1963).
- [23] : Thomas H. Fischer, Jan Almlöf. *J. Phys. Chem.*, 1992, 96 (24), pp 9768–9774
- [24] : J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 1996, 77 (18), 3865.
- [25] : D. Vanderbilt, Phys. Rev. B. 1990, 41, 7892-7895.

Chapitre II :
Les
chalogénures
de Type
A^IB^{II}C₂^{VI}

Chapitre II : Les chalogénures de Type $A^I B^{III} C_2^{VI}$

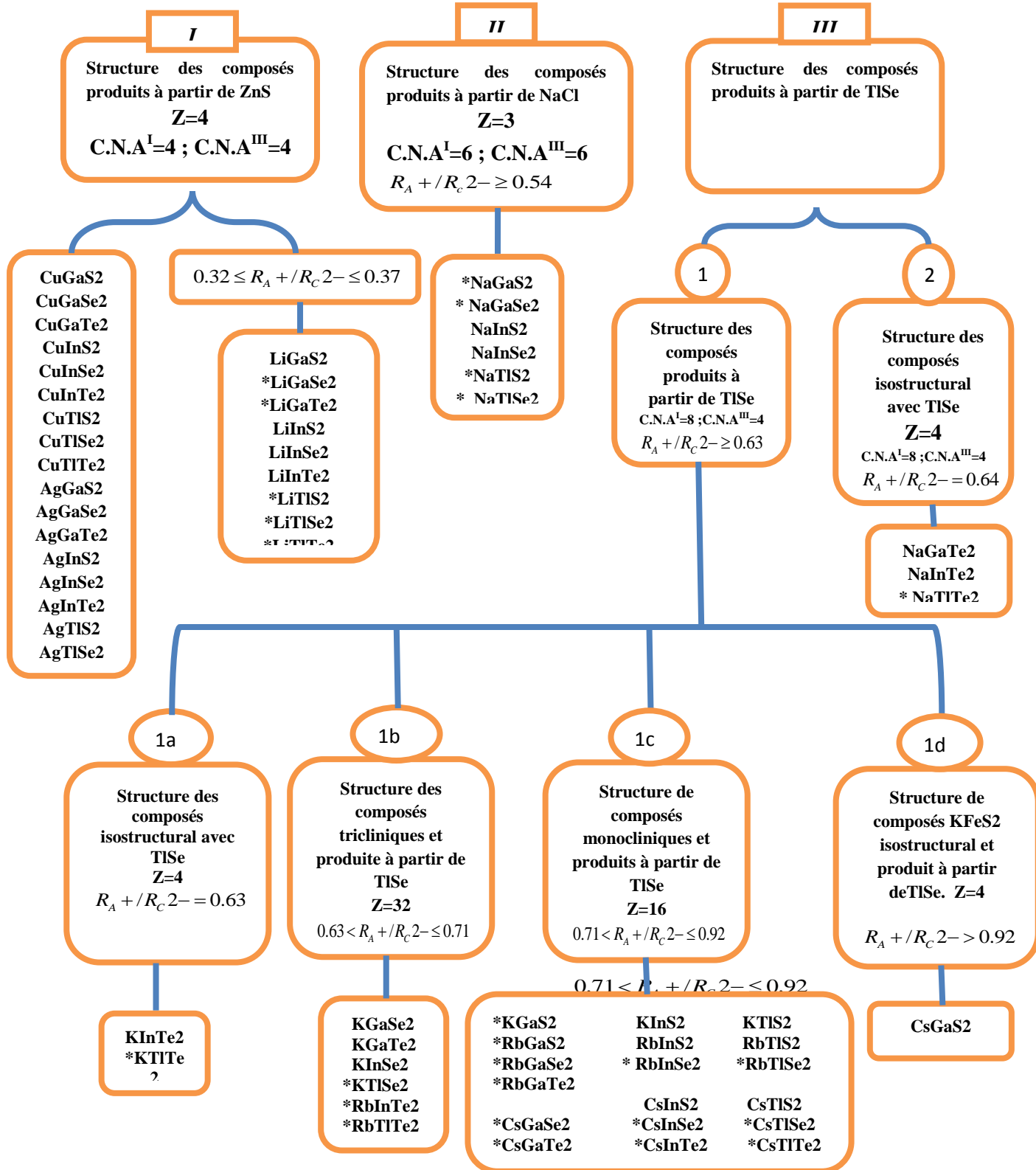
II.1 Introduction :

Les progrès dans les domaines de la science et de la technologie sont dans une large mesure déterminés par le degré d'évolution de la physique des matériaux et des dispositifs électroniques. Les propriétés électroniques et structurales des solides sont largement mises à profit pour la réalisation de nombreux dispositifs et de différents appareils. 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 chalogénures avec la formule chimique $A^I B^{III} C_2^{VI}$ (A est un atome alcalin, de cuivre (Cu) ou d'argent (Ag), B est un atome d'aluminium (Al), de galium (Ga) ou de d'indium (In) et C est un atome de chalogénures (S, Se et Te) ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs riches structures chimiques [1] et propriétés physico-chimiques admirables très variées qui leurs permettent d'occuper une grande importance grâce à leurs applications dans divers domaines technologique. Dans ce cadre, les composés ternaires avec la formule générale $A^I B^{III} C_2^{VI}$ (A = Li, Na; B = Al, Ga, In ; C = S, Se, Te), 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'optique non linéaire (ONL) et les détecteurs [3-9].

La plupart des recherches menées sur les composés ternaires $A^I B^{III} C_2^{VI}$ ont mis l'accent sur les composés contenant du cuivre $CuB^{III} C_2^{VI}$ [10-12], de l'argent $AgB^{III} C_2^{VI}$ [13-17], et du lithium $LiB^{III} C_2^{VI}$ [3, 18-20] (des échantillons de monocristaux de certains composés des sous familles d' $A^I B^{III} C_2^{VI}$ sont présentés sur la Fig. 1). Un nombre limité de travaux de synthèse, de caractérisation des propriétés structurales et de calculs de l'énergie de gap de ces matériaux ont été réalisés et présentés dans les références [1, 21-24]. La structure cristalline des composés de type $A^I B^{III} C_2^{VI}$ directement dépend de la grandeur du rapport des rayons ioniques de métal alcalin (A^I) à chalogènes (C^{VI}) comme illustrer sur le **tableau (II.1)**

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



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

Z - Le nombre d'unités de formule.

C.N. - Le numéro de coordination.

A travers les recherches que nous avons menées dans le cadre de ce travail, nous avons constaté que les composés chalcogénures ternaires des sous familles $\text{NaB}^{\text{III}}\text{Te}_2$ (B= Al, In) et n'ont pas été suffisamment pris en considération par les chercheurs. De ce fait, nous nous sommes intéressés à une étude théorique détaillée des propriétés physiques (structurales, électroniques, élastiques) des composés NaAlTe_2 et NaInTe_2 afin de fournir de nouvelles données de références pour les chercheurs expérimentateurs et contribuer à une meilleure compréhension des propriétés physiques de ces matériaux.

II.2. Propriétés Physiques de composés de Type $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$:

II.2.1. Propriétés structurales de composés de type $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$:

La diversité et le nombre de recherche et d'applications industrielles concernant les matériaux chalcogénures démontrent la richesse de cette famille. En effet, il existe de multiples combinaisons possibles, notamment selon la valence des cations A^{I} et C^{VI} . La structure cristalline des composés du type $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ ont été étudiés aux références [25]. Les données obtenues ont été analysées pour trouver les règles régissant leur structure cristalline. Les données cristallographiques de ces composés du type $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ sont présentées dans le **tableau (II.2)**. En dépit d'être le même type de composé, Ils ont des structures différentes, qui sont causées par les différents types de liaison chimique entre les atomes et les différences correspondantes dans la coordination atomique.

Les structures cristallines de composés du type $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ peuvent être classées en trois types de structures cristallines, dérivés des types structuraux ZnS, NaCl et TiSe.

Tableau (II.2). Données cristallographiques sur les composés de type $A^I B^{III} C_2^{VI}$ [25]

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>Pna2₁</i>	0.651	0.786	0.622		4
LiInS ₂	<i>Pna2₁</i>	0.6887	0.8050	0.6474		4
LiInSe ₂	<i>Pna2₁</i>	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
KTlS 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
RbTlS ₂	Monoclinique	1.589	1.107	1.130	$\beta = 101$	16
CsTlS 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.2.1.1. La structure ZnS :

Pour décrire la structure cristalline prenons un exemple de chalcogénures. Prenons le cas de $A^I B^{III} C_2^{VI}$ (A= Li, Cu, et Ag, B= In, Ga et Tl C= S,Se,Te) appartient au groupe des composés ternaires chalcogénure purs qui sont dérivés de la classe du groupe I **tableau(II.1)**.

La structure de chalcogénure $A^I B^{III} C_2^{VI}$ (A= Li, Cu, et Ag, B= In, Ga et Tl C= 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= 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.1)** . 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** $0.32 \leq R_A/R_C \leq 0.3$ est vérifié [25].

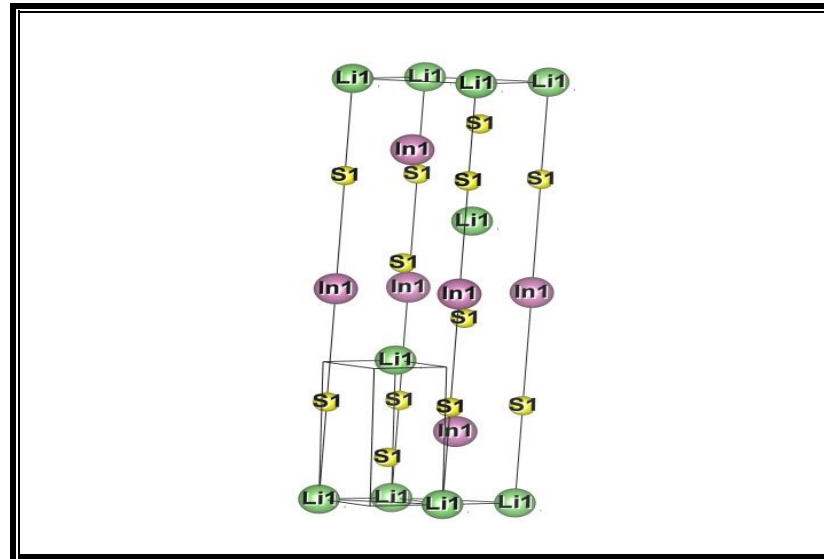


Figure (II.1) : Structure $\text{LiB}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$.

II.2.1.2. La Structure NaCl :

La structure tétraédrique de chalcogénures $\text{NaB}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ (B=In, Ga et Tl, C= S ou Se) peut être considéré comme une double structure de NaCl le long de l'axe Z et de remplissage de site de réseau ou comme une structure de super-réseau de NaCl. Un sous-réseau est occupé par des cations Na ou B(B=Al, In) et l'autre par des anions C. Dans une ternaire chalcogénures les cations en autre remplacée par un cation de valence plus élevé ou un cation de valence inférieure qui occupent le sous-réseau cationique dans une ordonnée de manière que respecté sur la **Figure(II.2)** En ce sens $\text{NaB}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ (B= In, Ga et Tl, C= S et Se) peut être envisagée comme l'analogue ternaire de binaire NaCl. La symétrie réduite, en raison de trois types de cations, conduit à une maille conventionnelle de Z=3 formula dans la structure $\text{NaB}^{\text{II}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ (B= In, Ga et Tl, C= S et Se) compare à une maille conventionnelle de Z=4 formula dans la structure NaCl.

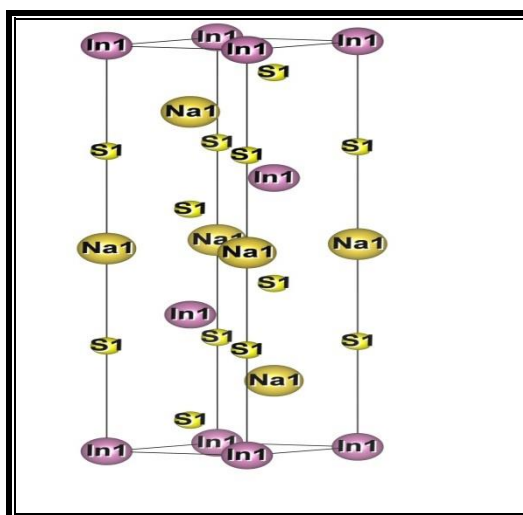


Figure (II.2) . Structure NaInS_2 .

II.2.1.3. La structure TlSe :

Les composés de structure TlSe doit être considéré comme $\text{Tl}^{\text{I}}\text{Tl}^{\text{III}}\text{Se}_2$ puisque les atomes de Thallium occupent différentes positions cristallographiques dans la structure cristalline [25]. On peut considérer que le nombre d'oxyde pour Tl^{I} est égal à +1 et pour Tl^{III} est égal +3 en conséquence. Les atomes Tl^{I} sont disposés aux centres du tétraédrique (C.N de $\text{Tl}^{\text{III}}=4$) et forment des cadres avec des atomes de l'anion C (C= S, Se, Te) **Figure (II.3)** 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 Tl^{I} mais les atomes B^{III} sont sur les sites de l'atome Tl^{III} à cause desquels le nombre de coordination de A^{I} est égal 8 mais le nombre de coordination de cation B^{III} est égal 4.

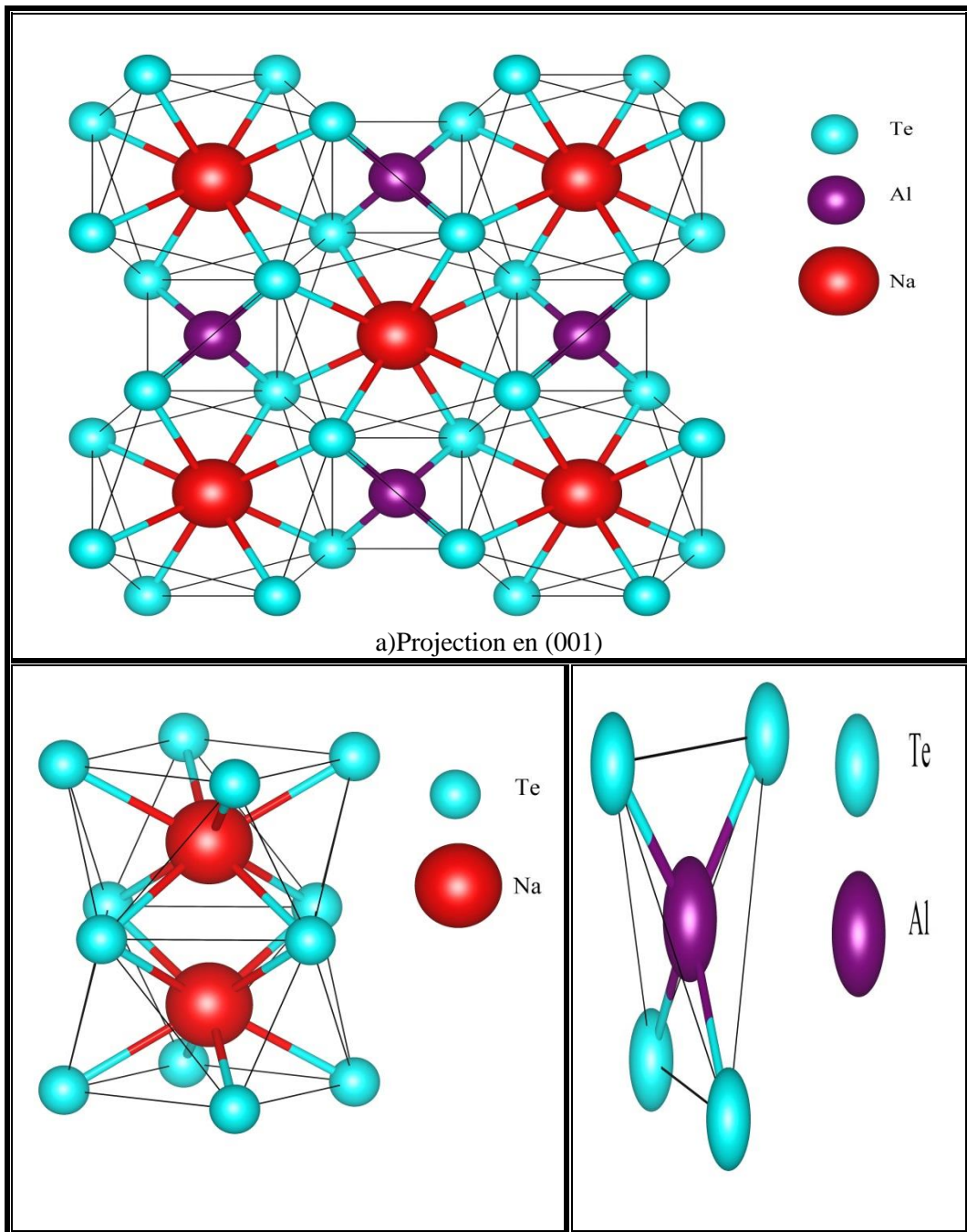


Figure (II.3) Structure cristallin de TlSe.

Les composés ternaires chalcogénure qui sont dérivé de la classe du groupe III **tableau(II.1)**, peuvent être divisé en deux catégories 1 et 2 ou la catégorie 1 est divisé en quatre sous groupes 1a, 1b, 1c et 1d basé sur le nombre de formula unit Z et le rapport R_A/R_C comme suit :

Catégorie 1 :

✚ Système TlSe :

Le composé KInTe_2 est isostructure avec $\text{Tl}^{\text{I}}\text{Tl}^{\text{III}}\text{Se}_2$ ou le nombre de formula unit Z est égal 4 dans la maille conventionnelle et le rapport R_A/R_C est égal 0.63.

✚ Système triclinique

Les composés appartient au sous-group 1b cristallise dans un système triclinique qui peut être considéré comme pseudo-tétragonal . La maille conventionnelle est formée par 32 formula unit et le rapport R_A/R_C varie entre 0.63 et 0.71.

✚ Système monoclinique :

Les composés de type chalcogénure qui appartient au sous-group 1c cristallise dans le système monoclinique (couche : layered) tel que le nombre de formula unit Z est égal 16 dans la maille conventionnelle et leur rapport R_A/R_C varie dans l'intervalle 0.71 et 0.92.

✚ Système monoclinique :

Thiogallate de Césium, il cristallise toujours dans le système monoclinique et iso structural avec KFeS_2 ou le nombre de formula unit Z est égal 4 et le rapport R_A/R_C est supérieur ou égal à 0.92.

Catégorie 2 :

La deuxième catégorie dérivé de $\text{Tl}^{\text{I}}\text{Tl}^{\text{III}}\text{Se}_2$, contient NaBTe_2 ($B = \text{In}$ et Ga) ou le nombre de formula unit Z est égal 4 et le rapport 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 [25].

II.2.2. Propriétés physiques de composés de type $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$:

Quelques propriétés physiques des composés de type $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$, étudiés par les chercheurs, ainsi que ceux décrits dans la littérature, sont présentés dans le **tableau (II.3)**.

Tableau (II.3) Propriétés des composés de type $A^I B^{III} C_2^{VI}$ [25]

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	–

II.3. Application des composés chalcogénure $A^I B^{III} C_2^{VI}$:

La plupart des recherches menées sur les composés à base de Lithium (Li) [3, 18-20], Cuivre (Cu) [10-12] et d'Argent(Ag)[13-17]. Cependant, on sait moins sur les matériaux chalcogénures de potassium (K) et de sodium (Na) à savoir les matériaux $A^I B^{III} C_2^{VI}$ (A=Na, K, Rb, Cs), peuvent être en raison des difficultés de synthèse de ce type de matériaux et leurs sensibilités à l'air [26].

Les composés chalcogénure de formule générale $A^I B^{III} C_2^{VI}$ sont considérés comme des matériaux prometteurs pour l'utilisation à plusieurs applications. Les chalcogénures ont

récemment retenu l'attention pour leurs utilisation dans des dispositifs d'optique non linéaires dans les gammes de longueurs d'ondes à court et moyen infrarouge [3-9]. Ils peuvent avoir des applications de potentielle optoélectroniques comme des diodes électroluminescentes (LED) [2, 3]. Les chalcogénures à base de cuivre $\text{CuB}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ (B= Al, Ga, C=S, Se) sont des semi-conducteurs et des candidats pour des applications optoélectroniques plusieurs reprise en raison de leurs énergie de bande interdite. Les chalcogénures peuvent appliquer dans des dispositifs photovoltaïques.

II.4. Chalcogénure de type $\text{NaB}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$:

Le premier ayant rapporté sur les composés ternaires de chalcogénures d'Aluminium et de l'Indium à base de sodium c'était Jurgen Weis et al (1976) et R Erich et al [27, 28] respectivement. En 1993, Y-C Hung et al ont synthétisé les composés KInTe_2 et déterminer leurs structures cristalline par la technique XRD [29] qui isostructurale avec NaAlTe_2 et NaInTe_2 . En revanche, les informations sur les propriétés physiques des matériaux NaAlTe_2 et NaInTe_2 sont très limités. L'étude par la diffraction des rayons X (XRD) dans la littérature [19] montre que ces deux composés sont isostructurales avec les structures de composé TlInTe_2 (Muller, Eulenberger ET Hahn, 1973) La structure est construite avec les anti prismes carrée NaTe_8 et les tétraèdres InTe_4 **Figure (II.4)** [28].

La structure **Tétragonal** ou quadratique de $\text{NaB}^{\text{III}}\text{Te}_2$ [27, 28] (groupe d'espace $I 4/m c m$, numéro 140) est schématisée sur la **figure (II.4)**. Cette structure est caractérisée par des paramètres de réseau $a = b \neq c$ et des angles $\alpha = \beta = \gamma = 90$. La maille comporte au totale 4 atomes : deux atomes tellure **Te** occupent les positions **(0.16910, 0.66910, 0)** pour **NaAlTe₂** et **(0.18000, 0.68000, 0)** pour **NaInTe₂**, atome de cation B

(B= Al, In) positionné dans les positions **(0, 0.50000, 0.25000)** et le sodium Na occupe les positions **(0, 0.00000, 0.25000)**. Les données cristallographiques de ces composés ont été dérivées au moyen d'imagerie spin et sont résumées dans le **tableau (II.4)**.

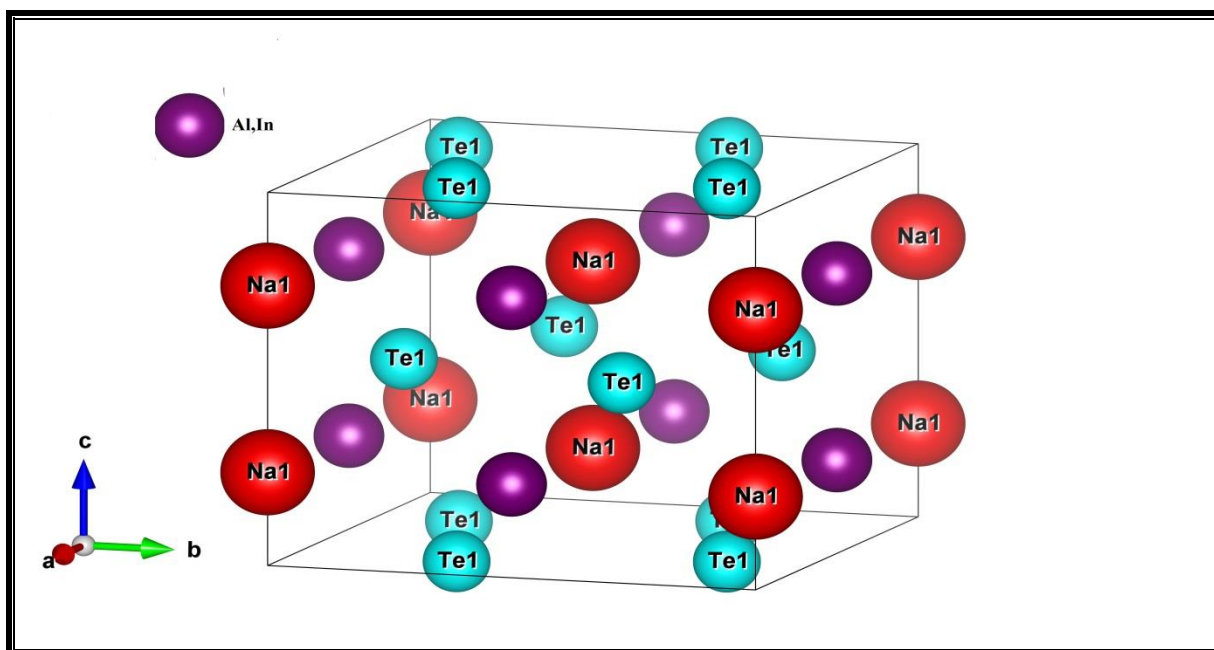


Figure (II.4) La maille élémentaire de NaBTe₂ (B=Al , In).

Tableau (II.4) Les valeurs des propriétés physiques du NaBTe₂

Composant	Réf	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	γ (c/a)	V(A°) ³	ρ (g/Cm ³)	E_g (eV)
NaAlTe ₂	[27]	8.310	--	6.710	--	0.80746089	463.4	--	--
NaInTe ₂	[28]	8.330	--	7.270	--	0.872749099	504.5	4.98	--

Références bibliographiques du chapitreII :

- [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: LiAlSe_2 , $\alpha\text{-LiAlTe}_2$, and $\beta\text{-LiAlTe}_2$," *Inorganic Chemistry*, vol. 39, pp. 3092-3097, 2000.
- [4] P. Li, L.-H. Li, L. Chen, and L.-M. Wu, "Synthesis, structure and theoretical studies of a new ternary non-centrosymmetric $\beta\text{-LaGaS}_3$," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 183, pp. 444-450, 2010.
- [5] B. Wiggins, M. Groza, E. Tupitsyn, E. Lukosi, K. Stassun, A. Burger, and A. Stowe, "Scintillation properties of semiconducting 6-LiInSe_2 crystals to ionizing radiation," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 801, pp. 73-77, 2015.
- [6] Y. Cui, P. Bhattacharya, V. Buliga, E. Tupitsyn, E. Rowe, B. Wiggins, D. Johnstone, A. Stowe, and A. Burger, "Defects in 6-LiInSe_2 neutron detector investigated by photo-induced current transient spectroscopy and photoluminescence," *Applied Physics Letters*, vol. 103, p. 092104, 2013.
- [7] T. Ma, H. Zhang, J. Zhang, Z. Lei, C. Zhu, and C. Yang, "Preparation and optical properties of LiInSe_2 crystals," *Journal of Crystal Growth*, vol. 448, pp. 122-127, 2016.
- [8] G. Boyd, H. Kasper, and J. McFee, "Linear and nonlinear optical properties of LiInS_2 ," *Journal of Applied Physics*, vol. 44, pp. 2809-2812, 1973.
- [9] T. Negran, H. Kasper, and A. Glass, "Pyroelectric and electrooptic effects in LiInS_2 and LiInSe_2 ," *Materials Research Bulletin*, vol. 8, pp. 743-748, 1973.
- [10] C. Rincón, S. Wasim, G. Mariñ, J. Huntzinger, J. Galibert, and A. Zwick, "Raman spectra of the chalcopyrite compound CuGaTe_2 ," *Materials Letters*, vol. 38, pp. 305-307, 1999.
- [11] G. Mariñ, C. Rincón, S. M. Wasim, C. Power, and G. Sánchez Pérez, "Temperature dependence of the fundamental absorption edge in CuInTe_2 ," *Journal of Applied Physics*, vol. 81, pp. 7580-7583, 1997.
- [12] H. Soliman, "Structural and optical properties of thin films of," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 31, p. 1516, 1998.
- [13] A. El-Korashy, M. Abdel-Rahim, and H. El-Zahed, "Optical absorption studies on AgInSe_2 and AgInTe_2 thin films," *Thin Solid Films*, vol. 338, pp. 207-212, 1999.

- [14] G. Kanellis and K. Kampas, "Far-infrared reflection spectra of AgInSe₂ and AgInTe₂," *Materials Research Bulletin*, vol. 13, pp. 9-16, 1978.
- [15] A. Singh and R. Bedi, "Characterization of AgInTe₂ films grown by a hot wall epitaxy technique on KCl substrates," *Thin Solid Films*, vol. 398, pp. 427-431, 2001.
- [16] G. Kanellis and K. Kampas, "Phonons optiques par réflexion infrarouge des composés ternaires AgGaSe₂ et AgGaTe₂," *Journal de Physique*, vol. 38, pp. 833-839, 1977.
- [17] A. Uruno, A. Usui, and M. Kobayashi, "Structural and optical properties of AgAlTe₂ layers grown on sapphire substrates by closed space sublimation method," *Journal of Applied Physics*, vol. 116, p. 183504, 2014.
- [18] L. Isaenko, I. Vasilyeva, A. Merkulov, A. Yelisseyev, and S. Lobanov, "Growth of new nonlinear crystals LiMX₂ (M= Al, In, Ga; X= S, Se, Te) for the mid-IR optics," *Journal of Crystal Growth*, vol. 275, pp. 217-223, 2005.
- [19] L. Isaenko, A. Yelisseyev, S. Lobanov, A. Titov, V. Petrov, J. J. Zondy, P. Krinitsin, A. Merkulov, V. Vedenyapin, and J. Smirnova, "Growth and properties of LiGaX₂ (X= S, Se, Te) single crystals for nonlinear optical applications in the mid-IR," *Crystal Research and Technology*, vol. 38, pp. 379-387, 2003.
- [20] L. Isaenko, A. Yelisseyev, S. Lobanov, P. Krinitsin, V. Petrov, and J.-J. Zondy, "Ternary chalcogenides LiBC₂ (B= In, Ga; C= S, Se, Te) for mid-IR nonlinear optics," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 352, pp. 2439-2443, 2006.
- [21] R. Hoppe, W. Lidecke, and F. C. Frorath, "Zur Kenntnis von NaInS₂ und NaInSe₂," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 309, pp. 49-54, 1961.
- [22] J. Weis, H. Schäfer, and G. Schön, "Neue ternäre Telluride und Selenide der Alkalimetalle mit Elementen der 3. Hauptgruppe," *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 31, pp. 1336-1340, 1976.
- [23] Y.-C. Hung and S.-J. Hwu, "The KInTe₂ structure revisited," *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, vol. 49, pp. 1588-1589, 1993.
- [24] KISH, Z.Z., FORMATION, CRYSTALLOGRAPHIC CLASSIFICATION AND PROPERTIES OF COMPOUNDS IN Ai-Biii-Cvi SYSTEMS
- [25] Kish, Z., et al., Systematics and the rules of variations in the properties of AIBIIIC₂VI-type compounds. *Inorganic Materials*, 1987. 23(5): p. 697-703.

- [26] J. Kim and T. Hughbanks, "Synthesis and Structures of Ternary Chalcogenides of Aluminum and Gallium with Stacking Faults: KMQ_2 ($M = Al, Ga$; $Q = Se, Te$)," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 149, pp. 242-251, 2000.
- [27] Weis, J., H. Schäfer, and G. Schön, Neue ternäre Telluride und Selenide der Alkalimetalle mit Elementen der 3. Hauptgruppe. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1976. 31(10): p. 1336-1340.
- [28] 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.
- [29] LYNCH, D.E., G. SMITH, and C.H. KENNARD, REGULAR STRUCTURAL PAPERS. *Acta Cryst*, 1993. 49: p. 115m-152.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter et discuter les résultats de nos calculs sur les propriétés structurales, électroniques, élastiques des $A^I B^III C_2^{VI}$ ($A=Na$, $B=Al$, In ; $Q=Te$) effectués dans le cadre de la DFT (Density Functional Theory). Les calculs ont été menés avec le code CASTEP 8.0 (Cambridge Serial Total Energy Package) [1] en utilisant la méthode des ondes planes (PW) et celle des pseudo-potentiels (PP) ultra soft introduit par Vanderbilt. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par Perdew-Burk-Ernzerhof (PBE) [2]. Pour corriger les erreurs d'échange et mieux simuler les propriétés électroniques, une meilleure représentation de cette contribution a été introduite via un fonctionnel hybride de type HSE06.

III.2. Détails du calcul :

Les calculs de premiers principes effectués dans ce travail sont basés sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudo-potentiels (PP) avec les ondes planes (PW) implémentée dans le code **CASTEP**. 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]. Étant donné que la GGA sous-estime les gaps d'énergie, nous avons utilisé un fonctionnel 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-potential ultra doux de Vanderbilt [3]. Les états de valence considérés au cours de nos calculs pour les atomes constituant les matériaux étudiés sont donnés comme suit **Na** : $2 S^2 2 P^6 3 S^1$; **In** : $4 d^{10} 5 S^2 5 P^1$; **Te** : $5 S^2 5 P^4$; **Al** : $3 S_2 3 P_1$.

III.2.1. Convergence de E_{cut} (Energie cut-off) :

Les orbitales de Kohn-Sham sont décomposées sur une base d'onde plane. Cette décomposition n'est toutefois exacte qu'à condition que cette base contienne une infinité de fonctions (on parle alors d'une base complète), en pratique les bases sont souvent tronquées, ce qui est à l'origine de l'erreur sur l'énergie totale du système E_{tot} et sur les propriétés simulées. En effet plus la base est petite plus l'erreur est importante. La taille de la base est donnée par l'énergie cinétique de l'onde plane dont la fréquence est la plus élevée, cette énergie est appelée cut-off (pour coupure) E_{cut} . Une taille de base est considérée suffisante lorsque l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} atteint un plateau. Pour une énergie suffisamment basse, on dit que le calcul est convergé en E_{cut} ou par rapport à la taille de la base.

Pour composition ABQ_2 ($A=Na$; $B=Al,In$; $Q=Te$) la convergence par rapport à la taille de base et satisfaisante ($E-E_F \leq 0.06$ eV) et $\frac{E_F-E_i}{E_F} \leq 10^{-6}$ pour une énergie de coupure E_{cut} de (700 eV) avec un pseudo potentiel ultra doux (soft) voire la **figure (III.1)** et le **Tableau (III.1)** que représente la convergence de l'énergie totale E_{tot} en fonction de E-cut et des N_{kpt} des composés ABQ_2 ($A=Na$; $B=Al,In$; $Q=Te$).

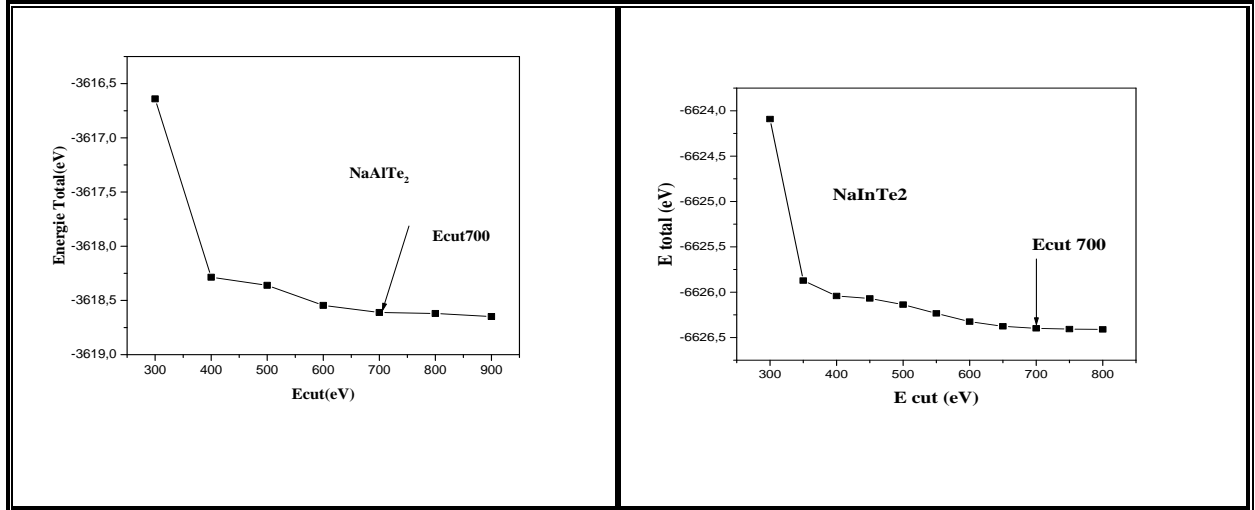


Figure (III.1): Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure pour les composés $NaBT_2$ ($B=Al, In$).

Tableau (III.1) : Convergence de l'énergie totale E_{Tot} en fonction de E_{cut} et des N_{kpt} .

E_{cut} (eV)	E_{tot} (eV)	$\frac{E_F - E_i}{E_F}$	Kpoints	E_{tot} (eV)
300	-3616,64	-	5 5 6	-3618,61
400	-3618,28	$4.53 \cdot 10^{-04}$	6 6 7	-3618,61
500	-3618,36	$2.21 \cdot 10^{-05}$	7 7 8	-3618,61
600	-3618,54	$4.97 \cdot 10^{-05}$	8 8 10	-3618,61
700	-3618,61	$1.93 \cdot 10^{-05}$		
800	-3618,62	$2.76 \cdot 10^{-06}$		
900	-3618,64	$5.52 \cdot 10^{-06}$		

III.2.2. Convergence de N_{kpt} :

Dans un solide périodique, le nombre d'orbitales mono électroniques Ψ_{nK} est infini. L'indice k prend toutes les valeurs dans la zone de Brillouin (ZB). En pratique le calcul est

nécessairement réalisé avec un nombre fini de point k que l'on choisit le plus faible possible tout en réalisant un échantillonnage représentatif de la zone de Brillouin (ZB). Dans CASTEP la méthode utilisée est celle de Monkhorst et Pack [4]. On dit que le calcul est convergé par rapport au nombre des point k lorsque l'énergie E_{tot} atteint un plateau en fonction des points k (N_{kpt}). Dans cette étude, ce plateau est atteint pour une grille d'échantillonnage de 6^*6^*7 ce qui correspond à (75 points K). Voir la Figure (III.2).

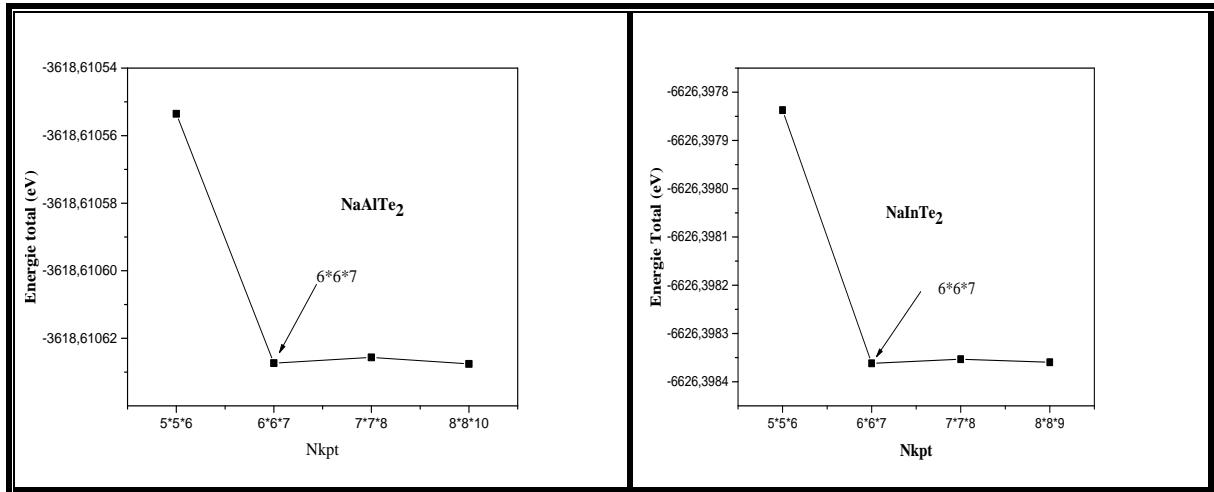


Figure (III.2): Convergence de l'énergie totale en fonction de Nkpt pour les composés $NaBTe_2$ (B=Al, In)

III.3. Etude Structural :

Les forces s'exercent sur les noyaux (les contraintes et donc la pression hydrostatique s'exerçant sur la maille) peuvent être calculé, lorsque Ψ_e est connue à l'aide du théorème de Hellman- Feynman [5, 6]. Cela ouvre la possibilité de rechercher la position d'équilibre des noyaux (ainsi que les paramètres de maille d'équilibre), c.-à-d. la configuration des noyaux pour laquelle les forces et les contraintes sont nulles. Cette configuration d'équilibre est également celle qui minimise l'énergie totale du système. Une telle procédure est appelée optimisation Géométrique est réalisée grâce à un algorithme de prédiction correction proposé par Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [7]. La structure est considérée optimale lorsque les critères suivants sont remplis :

- Tolérance par rapport à l'énergie : $1,0e-5$ eV/atom.
- 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)** Représente la structure tétragonale (groupe d'espace **I4/mcm**, numéro **140**) décrite par $a=b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ et la première zone de Brillouin qui lui est associée ainsi qu'une identification des principaux points de haute symétrie. Dans cette structure, les trois atomes de **Te** occupent les positions **(0.16910, 0.66910, 0)**, l'atome de **Na** (**0, 0.00000, 0.25000**) et l'atome **B (Al, In)** occupe (**0.0000, 0.5000, 0.2500**).

les composés NaBTe_2 (B= Al,In) cristallise dans le système tétragonale de groupe d'espace $I4/mcm N^\circ .140$. Les données cristallographiques paramètre de maille sont présentes dans le **tableau (III.2)**. En semble avec les donnés expérimentales [8, 9]. Pas d'autres données théoriques sont disponibles pour notre comparaison. Il y a un atome de sodium (Na), un atome d'Aluminium (Al) ou In et deux atomes Te dans la maille élémentaire comme indiqué dans la **figure (III.3)**.

On remarque que si en remplace Al par In, les paramètres de maille et le volume augmente **tableaux (III.1)**. Comme exemple les volumes de la mailles varient en 475.24 (Å)^3 et de 515.72 (Å)^3 pour le composé NaAlTe_2 et NaInTe_2 respectivement. Une comparaisons de nos résultats avec des résultats expérimentaux montre un très bon accord [8, 9] avec une erreur d'environ 1%, ces résultats nous donnent confiance dans la précision des calculs pour prédire les propriétés physique des composés NaBTe_2 (B= Al ,In).

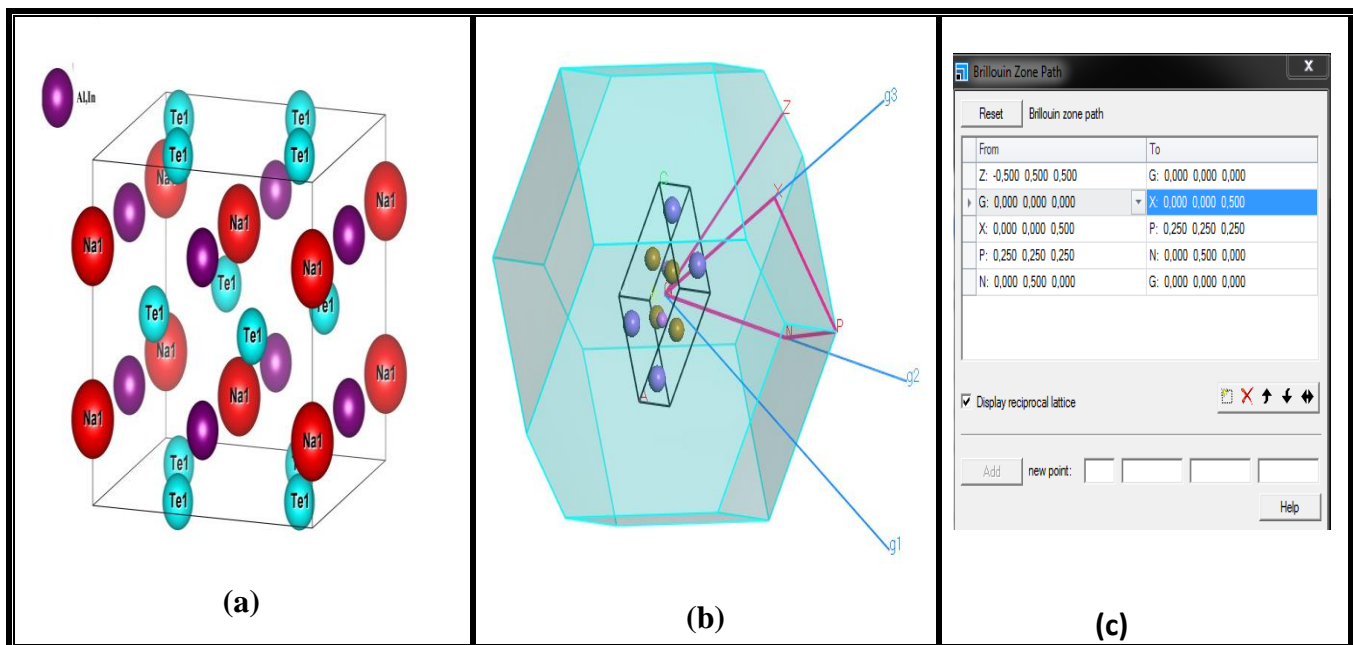


Figure (III.3):(a). La structure NaBTe_2 .(B= Al,In) (b) et la zone de Brillouin de la maille élémentaire correspondante,(c) les coordonnées des points spéciaux de haute symétrie

Tableau (III.2): Les propriétés structurales des NaBTe_2 (B=Al, In); Paramètre du réseau, densité et volume

		a (Å)	c (Å)	V(Å ³)	ρ (g/cm ³)
NaAlTe ₂	Nos calculs	8.309	6.883	475.24	4.265
	Exp [8]	8.310	6.710	463.4	-
NaInTe ₂	Nos calculs	8.415	7.282	515.72	5.061
	Exp [9]	8.330	7.270	504.5	4.98

III.4. Les propriétés élastiques des cristaux :

Les valeurs des constantes élastiques pour nos composés NaAlTe₂ et NaInTe₂ en phase tétragonale [10, 11] 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'élasticité par contre l'approximation LDA surestime ces modules [12]. Pour le NaAlTe₂ et NaInTe₂ (voir le **tableau III.3**), nos résultats C_{ij} , à notre connaissance, il n'y a pas de résultats expérimentaux ou théoriques concernant les propriétés élastiques de ces deux chalcogénures. Pour tous nos calculs, et d'après la condition de stabilité mécanique de Born [10] (signalé au chapitre I) sont obtenues en imposant que les valeurs propres de la matrice des constantes élastiques soient positives.

Tableau (III.3): Les constantes élastiques C_{ij} des NaBTe_2 (B= Al ;In), calculées en utilisant la GGA-PBE.

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
NaAlTe ₂	47.70	33.39	23.90	71.85	28.16	13.18
NaInTe ₂	46.91	28.16	21.92	67.42	23.73	12.82

La rigidité suivant la direction [001] est plus élevée pour les deux composés par rapport aux deux directions [100] et [010]; $C_{33} > C_{11}$. Les valeurs élevées de la constante élastique C_{33} (C_{33} est la résistance au compression suivant la direction [001], comparées aux valeurs des constantes élastiques C_{11} quantifiant les résistances à la compression suivant les deux directions [100] et [001] respectivement. On peut constater que la résistance à la compression est plus grande que la résistance du cisaillement pour les deux composés NaAlTe₂ et NaInTe₂.

Tableau (III.4) illustre les modules de compressibilité B , de cisaillement G , module de Young E , coefficient de poisson ν et la température de Debay θ_D , nous signalons qu'il n'y a pas de résultats expérimentaux ou théoriques de 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 [13] 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 ductile, autrement, d'une manière ductile. Pour les deux matériaux NaAlTe_2 et NaInTe_2 , la valeur calculée de B/G est **2.10479504** et de **2.0016050431** Respectivement, ce qui indique que les composés sont ductiles. Pour un cristal isotope, le facteur d'anisotropie A^U doit être égal à zéro. Notre valeur est de **1.56024** et de **0.74740** pour les deux composés NaAlTe_2 et NaInTe_2 respectivement, ce qui confirme que les deux matériaux admettent un degré d'anisotropie.

Tableau (III.4): Modules d'élasticité isotropes ; B_V , B_R , B_H , G_V , G_R , G_H , E_H , ν et θ_D pour NaBTe_2 ($B = \text{Al ; In}$), calculés à 0 GPa utilisant GGA.

	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	E_H	ν	B_H/G_H	A^U	$\theta_D(K^\circ)$
NaAlTe_2	36.62	36.25	36.44	19.63	14.99	17.31	44.84	0.29	2.10	1.56	212.17
NaInTe_2	33.91	33.54	33.73	18.009	15.69	16.85	43.34	0.28	2.00	0.74	188.16

III.5. Propriétés électroniques des composés NaBTe_2 ($B = \text{Al, In}$) :

En physique du solide, la théorie des bonds est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. D'une façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprise dans certaines intervalles, lesquels sont séparés par des bands d'énergie interdites.

Selon la façon dont ces bands sont réparties, il est possible de faire la distinction entre un isolant, semi-conducteur, semi-métal, demi-métal.

III.5.1. Structure de bandes électroniques des semi-conducteurs

NaBTe₂ (B=Al, In) :

Les structures de bandes des composés étudiés ont été calculées avec les paramètres de maille optimisé ou d'équilibre, les **figures (III.4)**, représentent les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à la structure TlSe. Les structures sont obtenues par résolution des équations de Kohn-Sham avec l'approche de GGA-PBE pour NaAlTe₂ et NaInTe₂ respectivement. Une première comparaison entre les structures des bandes révèle une topologie similaire pour la bande de valence et de conduction. Le maximum de la bande de valence est situé au point Z (0 eV et 0 eV) et le minimum de la bande de conduction est situé au point Z et G (1.289 eV et 0.581 eV) pour le NaAlTe₂ et NaInTe₂ respectivement, qui indique que le composé NaAlTe₂ à gap direct et le composé NaInTe₂ est un semi-conducteur à gap indirect.

L'approximation récente HSE06 conçue pour améliorer le gap est utilisée dans cette étape et les structures de bandes obtenues par cette approche sont représentées dans la **figure (III.5)**. Nous constatons une nette amélioration par rapport à GGA-PBE. Le **tableau(III.5)**. Suivant le résumé les énergies de gap des composés ternaire chalcogénure NaInTe₂ et NaAlTe₂ par les deux approches.

Notre résultat de l'énergie de gap calculé par l'approche HSE06 est en bon accord avec l'expérimentale [9] pour le composé NaInTe₂, d'une part, par ailleurs, les composés NaAlTe₂ et NaInTe₂ sont iso structurale, donc on admet que la valeur du gap NaAlTe₂ est proche de la valeur expérimentale réelle.

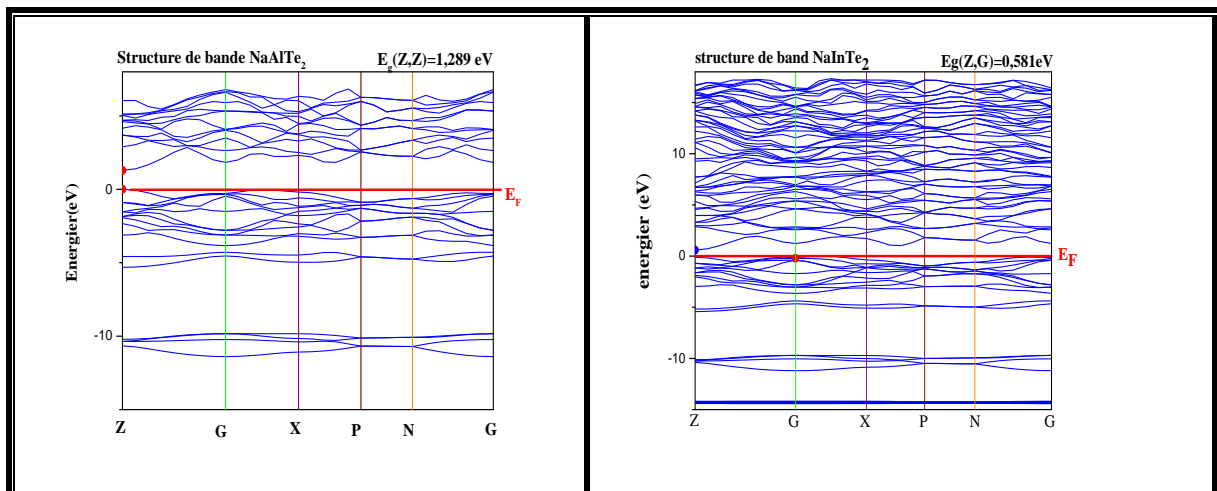


Figure (III.4) : Structure des bandes d'énergie du NaAlTe₂ et NaInTe₂ calculée par GGA-PBE.

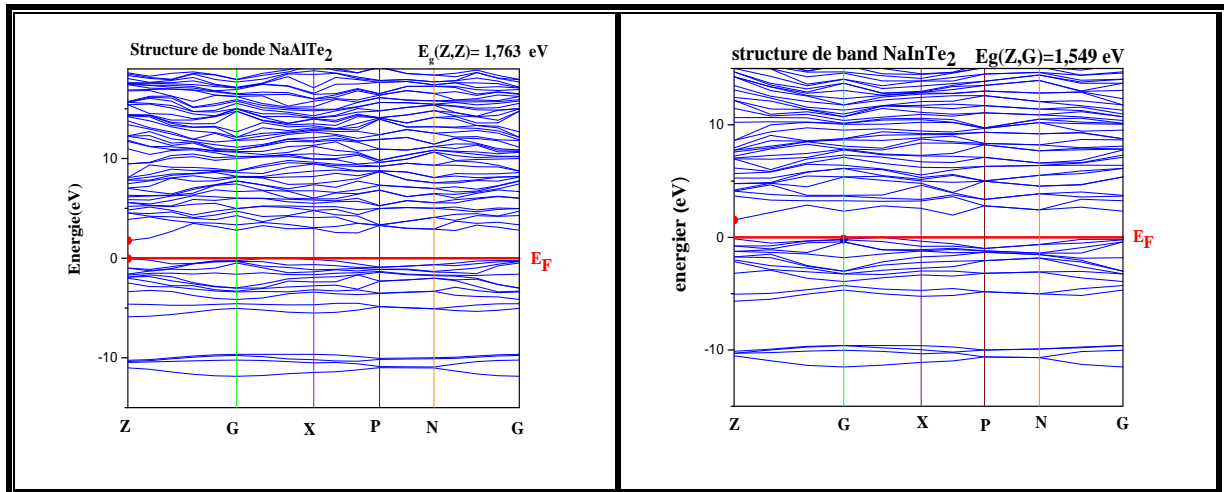


Figure (III.5): La structure des bandes calculée suivant les points de haute symétrie avec l’usage d’une fonctionnelle hybride HSE06.

Tableau (III.5): Gaps calculé par les deux approches GGA-PBE et HSE06, et comparaison avec les résultats expérimentaux disponibles.

	Gap(eV)	Nos calculé GGA-PBE	HSE06	Exp
NaAlTe_2	Direct (Z-Z)	1.289	1.763	-
NaInTe_2	Indirect (Z-G)	0.581	1.549	1.6 [9]

III.5.2. Densité d’état des composés NaBTe_2 :

Nous présentons dans les **figures (III.6-7)**. De **-16 eV** à **20 eV** les densités d’états partielles (PDOS) et totale (TDOS) des composé NaAlTe_2 et NaInTe_2 . Le niveau de Fermi est pris comme étant origines des énergies de ces digrammes. L’analyse des courbes des densités d’états partielles d’un matériau tel que NaAlTe_2 et NaInTe_2 permet de connaitre les états électronique contribuant aux différents pics et sous-bandes de la densité d’état de celle-ci.

Les courbes des densités d’états partielles PDOS et total DOS de NaAlTe_2 et NaInTe_2 sont similaire. L’analyse de ces courbes (PDOS et TDOS) montre que la bande de valence est constitué de deux structures pour le composé NaAlTe_2 et trois structures pour le composé NaInTe_2 .

La bande de valence BV_1 supérieure, large de **5.32eV** pour le composé NaAlTe_2 . Elle est due essentiellement aux états p de Tellure (Te) qui plus dominante comparaison avec les états s,

p de l'Aluminium (Al) pour le composé NaAlTe_2 et l'Indium (In) pour le composé NaInTe_2 , indique une faible hybridation sp. Cette faible hybridation est révélatrice du caractère covalent des liaisons Al-Te.

La bande BV_2 varie de -11.83eV jusqu'à -9.59eV . Elle est due des états s de Te dominante avec une faible contribution des états s, p de l'Aluminium (Al) pour le composé NaAlTe_2 et l'Indium (In) pour le composé NaInTe_2 . On note qu'il y a une très faible hybridation sp donc une liaison covalente Al-Te.

Un pic étroit, noté BV_3 , situé à -14.45eV , il est dû aux états d de l'indium (In) pour le composé NaInTe_2 .

Dans la bande de conduction BC, entre 1.28eV jusqu'à 7eV pour le composé NaAlTe_2 et 0.58eV jusqu'à 17.69eV pour le composé NaInTe_2 . Elles sont due essentiellement aux états s, p des atomes de sodium (Na), l'Aluminium (Al), Indium (In) et de Tellure (Te).

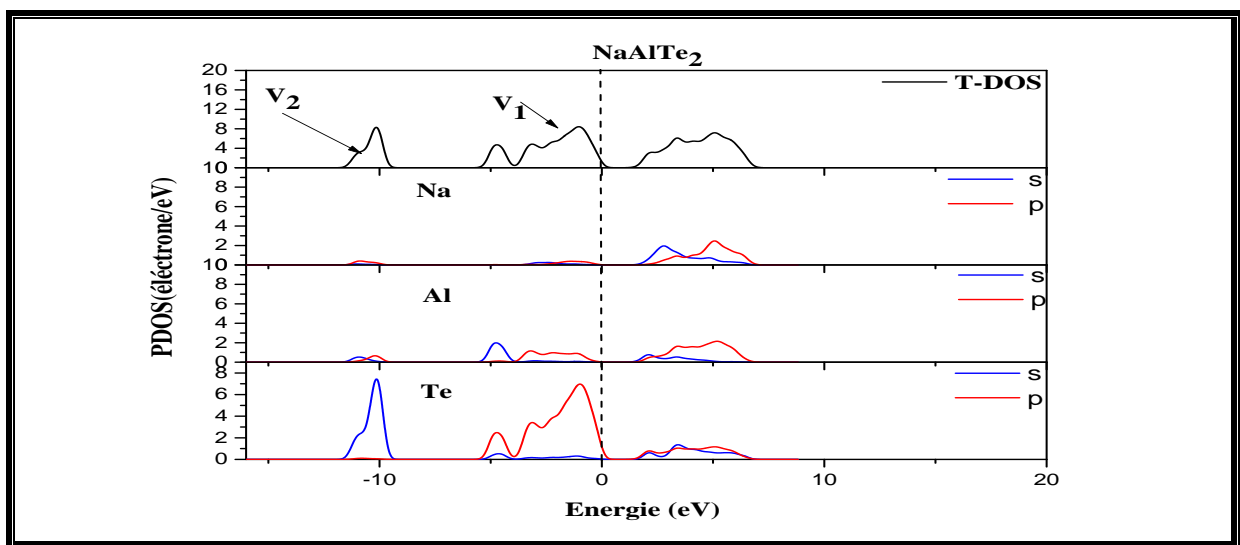


Figure (III.6) : distribution de la densité des états électroniques dans le NaAlTe_2 calculée par GGA-PBE.

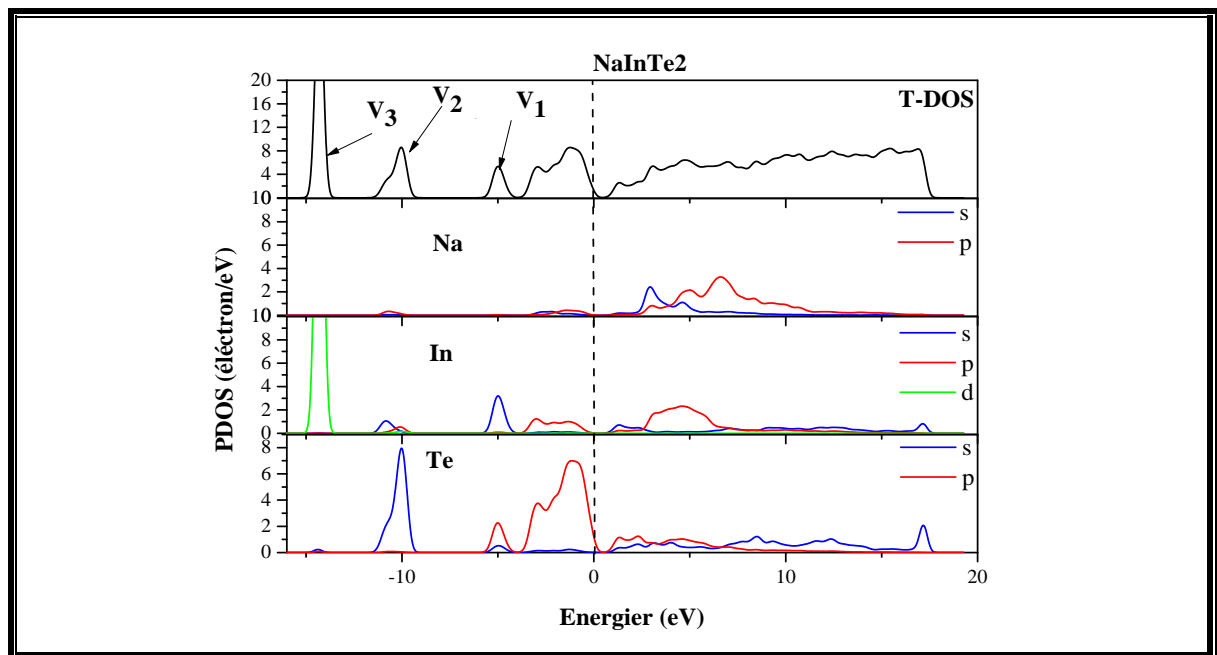


Figure (III.7): distribution de la densité des états électroniques dans le NaInTe₂ calculée par GGA-PBE.

Références bibliographiques du chapitre III :

- [1] M. D. Segall, P. J. D Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark and M. C. Payne, *J. Phys. Cond. Matter.* 2002, 14, 2717.
- [2]: J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77 (18), 3865.
- [3] : D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B.* 1990, 41, 7892-7895.
- [4] : H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B.* 1976, 13 (12), 5188.
- [5] : R. Feynman, *Phys. Rev.* 1939, 56, 340.
- [6] : H. Hellmann. Franz Deuticke, Leipzig, 1937.
- [7] : T. H. Fischer and J. Almlof, *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 9768-9774.
- [8] : Weis, J., H. Schäfer, and G. Schön, Neue ternäre Telluride und Selenide der Alkalimetalle mit Elementen der 3. Hauptgruppe. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1976. 31(10): p. 1336-1340.
- [9] : 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.
- [10] : M. Born et K. Huang, *Dynamical Theory of the crystal Lattice*, édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [11] : J. F. Nye, *physical Properties of crystals*, Clarendon: Oxford (1957).
- [12] 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.
- [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

En utilisant l'approche DFT, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques des semi-conducteurs appartenant à la famille $A^I B^{III} C_2^{VI}$ (A^I Sont des métaux alcalins ; $B^{III} = \text{Ga, In, Ti, Al}$; et $C_2^{VI} = \text{S, Se, Te}$) Nous avons adopté dans cette étude la technique des pseudo-potentielle couplée avec la méthode des ondes planes comme implémentés dans le code CASTEP. Pour calculer le terme d'échange et de corrélation, nous avons utilisé deux approches. Le premier est basé sur l'approximation du gradient généralisé GGA paramétrées par Perdew Burk –Ernzerhof (PBE) et le deuxième utilise la fonctionnelle hybride HSE06 connu pour son amélioration du gap par rapport à l'approximation GGA-PBE.

Après les tests de convergence, les propriétés structurales ont été déterminées dans un processus itératif de minimisation de l'énergie totale par relaxation des structures et l'optimisation des paramètres de maille et des positions atomiques. Nos résultats concernant les propriétés structurales, sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Le volume de la maille conventionnelle augmente si l'on remplace l'atome Al par l'atome In, ce comportement est dû à la différence des rayons ionique $R_{Al} < R_{In}$.

Les calculs effectués sur la structure électronique et la densité d'état (TDOS) et (PDOS), ont montré que les deux composés NaAlTe_2 et NaInTe_2 sont des semi-conducteurs à gap direct et à gap indirect, respectivement.

Notre résultat de l'énergie du gap calculé par l'approche HSE06 égale à 1.549 eV est en bon accord avec la valeur de mesure de 1.6 eV pour le composé NaInTe_2 . Donc, on admet que la valeur du gap de 1.763 eV calculée pour le composé NaAlTe_2 avec HSE06 est une valeur réelle en attendant une confirmation par l'expérience.

Les valeurs des constantes élastiques calculées montrent que les deux composés sont stables mécaniquement. Le rapport B_H/G_H est supérieur a 1.75 pour les deux composé étudiés, ce qui indique que les deux matériaux NaAlTe_2 et NaInTe_2 ont un caractère ductile.

Finalement, nous souhaitons que ce travail soit une modeste contribution à la compréhension des propriétés physiques des composés étudiés. D'autre part les résultats de calcul précis montrent que le code CASTEP s'avère un code de calcul très puissant qui permet la prédiction de plusieurs propriétés physiques des matériaux.

الملخص

في هذا البحث قدمنا دراسة نظرية للخصائص البنيوية , الالكترونية , المرونية , في اطار نظرية دالية الكثافة الالكترونية (DFT) اضافة الى نظرية اشباه الكمونات (PP) و الامواج المستوية (PW) , للمركبات المعرفة باسم $NaBTe_2(B=Al,In)$ ذات تطور رباعي الزوايا: الخصائص البنيوية , الالكترونية والمرونية للمركبات المدروسة تم حسابها باستعمال التدرج المعمم (GGA-PBE) لطاقة التبادل و الارتباط , باستعمال البرنامج « CASTAP » و لاعطاء احسن تقدير لفجوة الطاقة وظفنا تقريبا غير موضعي موصوف بدالية من النوع HSE06 . النتائج المتحصل عليها على توافق جيد مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة .

الكلمات المفتاحية نظرية دالية الكثافة , اشباه الكمونات , الامواج المستوية , الخصائص الالكترونية, الخصائص المرونية , الخصائص الهيكلية

Résumé :

Au sein du formalisme de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudo potentiels (PP) avec les ondes planes (PW) implémenté dans le code CASTEP, une étude systématique des propriétés structurales, électroniques, et élastiques de la Tétraogonal $NaBTe_2(B=Al,In)$ a été menée. 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. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

Mots Clés : DFT, pseudopotentiels, ondes planes, propriétés électroniques, élastiques.

Abstract

We have performed first principle calculation within the density functional theory (DFT) and the pseudopotentials with planes waves approach, for structural, electronic, and elastic properties of the tetragonal $NaBTe_2(B=Al,In)$. Using the CASTEP package, the calculations where 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 fonctional HSE06. Our résultats are in good agreement with the available experimental and theoretical results.

Key Word : DFT, pseudopotentiels, planes waves, electronic, elastic properties.