

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIC ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
جامعة عمار 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:**

**BENYETTOU Hafsa**

### THEME

---

**Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques,  
élastiques et optique de compose chalcopyrite  $\text{LiInSe}_2$**

---

*Soutenu publiquement devant le jury composé de :*

<b>Mr. BENMAKHLOUF Abdennour</b>	<b>M.C.A</b>	<b>President</b>
<b>Mr. MAABAD Saïd</b>	<b>M.A.A</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr. HALIT Mohamed</b>	<b>Prof</b>	<b>Encadreur</b>

*Année Universitaire 2019- 2020*

# DEDICACES

*Je dédie ce travail :*

*A ma mère Fella et mon père Lakhdar qui reste toujours a  
mon cœur*

*A mes soeurs : Riham , Amani , Hanaa, Awatef*

*A mes frères : Amin, Saad, Mahi, Hicham,  
Abdelhamid*

*A toute la famille Benyattou*

*A tous mes amies : Elhadja mamma H , Mahdjouba K,  
Fadhila S, fatima B*

*A tous mes collègues professeurs surtout Le professeur  
HALIT Mohamed*

*A tous mes amis de la promotion de master physique*



## REMERCIEMENTS

*Je remercie tout d'abord Allah tout puissant pour son aide et sa bénédiction, Ma profonde gratitude à ma directrice de thèse Professeur **HALIT Mohamed** professeur à l'université de Laghouat qui a dirigé ce travail avec beaucoup de compétence et d'efficacité, en faisant toujours preuve à mon égard de compréhension et de gentillesse. Son expérience, son aide, ses encouragements et ses conseils ont été décisifs dans le développement de ce travail. Un grand merci aussi pour la liberté qu'elle m'a accordé pour exprimer mes idées.*

*Aussi, je tiens à remercier, les examinateurs, **BENMAKHOUL Abednour**, Maître de conférences à l'université de Laghouat et le Dr **MAABED Saïd**, Maître assistant à l'université de Laghouat pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.*

*Mes plus sincères remerciements vont également M<sup>er</sup> **BOUCHENAJA Mohamed** M<sup>er</sup> **MAABED Saïd** et tous les enseignants du département des Sciences de la matière qui ont enrichi ma formation.*

*Je tiens aussi à remercier M<sup>er</sup> **KHEMLOUL Fakherdine** pour leur aides*

*Enfin, je n'oublie pas de remercier tous ceux qui ont directement ou indirectement participé à l'accomplissement de ce travail.*

# TABLE DES MATIERES

## Liste des figures

## Liste des tableaux

<b>Introduction générales.....</b>	<b>01</b>
------------------------------------	-----------

### **Chapitre I : Généralités sur les matériaux chalcopyrites**

I.1 Introduction.....	03
I.2 Les matériaux chalcopyrites.....	03
I-3-Propriétés physiques des matériaux chalcopyrites (LiInSe <sub>2</sub> ) .....	05
I-3-1-Propriétés structurales .....	05
I-3-2-Propriétés électroniques et optiques.....	06
I-3-3-Les propriétés élastiques.....	08
I-5- Les avantages de la structure chalcopyrite.....	09

## Références bibliographiques\_

### **Chapitre II : La théorie de fonctionnelle de la densité(DFT) et méthodes de calcul**

II.1.Introduction.....	12
II-2-Approximation de Born-Oppenheimer.....	13
II-3- Approximation de Hartree .....	13
II-4-Approximation de Hartree-Fock.....	15
II-5-Approximation de Tomas-Fermi .....	15
II-6-La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	16
II-6-1- Introduction.....	16
II-6-2-Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	16
II-6-3- Les équations de Kohn-Sham.....	17
II-6-4-nctionnelle d'échange et corrélation .....	20
II-6-4-1-L'approximation de la densité locale (LDA) .....	20
II-6-4-2-L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	21
II-6-4-3-Les fonctions hybrides.....	22
II -7-Implémentations pratiques de la DFT.....	23
II-7-1-Théorème de Bloch.....	23
II-7-2 : Echantillonnage de la zone de Brillouin .....	23
II-7-3- La base d'onde plane .....	24
II-7-4 - Les pseudo-potentiels.....	25
II-8- Le Code CASTEP.....	26
II-9- : Conclusion .....	27

Références bibliographiques

### Chapitre III : résultats et discussions

Introduction.....	30
III-1- Détails du calcul .....	30
III-2-Teste de convergence .....	30
III-3- Propriétés physiques du composé $\text{LiInSe}_2$ dans la phase 1 a l'ambiante.....	32
III-3-1- Propriétés structurale .....	32
III-3-2- Propriétés électronique.....	33
III-3-2-1-Structure de bande de composé $\text{LiInSe}_2$ .....	33
III-3-2-2-Densité d'état électronique.....	35
III-3-3-Propriétés élastiques à pression nulle.....	36
III-3-3-1-Constantes élastiques $C_{ij}$ .....	36
III-3-3-2-Les grandeurs élastiques des solides .....	37
III-3-3-3- Température de Deby.....	39
III-3-4-Propriétés optiques à pression nulle .....	39
III-3-4-1 la fonction de électrique .....	40
III-3-4-2- L'indice de réfraction .....	41
III-3-4-3-Coeffecient d'absorption.....	43
III-3-4-4- la réflectivité.....	44
III-3-4-5- le spectre de perde d'énergie.....	45
III-4-Effet de Pression sur les Propriétés physiques.....	46
III-4-1-Introduction :.....	46
III-4-2-Effet de pression sur les propriétés structurales du $\text{LiInSe}_2$ :.....	47
III-4-2-Effet de pression sur les propriétés électroniques du $\text{LiInSe}_2$ :.....	48
III-4-5-L'effet de pression sur la stabilité mécanique de la structure $\text{LiInSe}_2$ :.....	51
III-4-5-Effet de pression sur les propriétés électroniques du $\text{LiInSe}_2$ .....	53
Références bibliographiques	
Conclusion générale.....	<b>56</b>

# Liste des figures

Figure	Titre	Page
<b>Chapitre I</b>		
I-1	<i>Comparaison de la blende de zinc et de la structure de la chalcopyrite. (a) Le composé zinc-blende. (b) Le composé de chalcopyrite ABX<sub>2</sub>. [7].</i>	04
I-2	<i>La maille élémentaire Lithium-indium di-séléniure LiInSe<sub>2</sub> dans la phase orthorhombique</i>	05
I-3	<i>structure de bandes d'énergie d'un matériau à bande interdite directe (a) et indirecte (b)</i>	07
<b>Chapitre II</b>		
II-1	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	19
II-2	<i>Illustration schématisé le potentiel de tout-électron et pseudo-électron et leurs fonctions d'onde correspondantes [26]</i>	25
<b>Chapitre III</b>		
III-1	<i>Convergence de l'énergie totale en fonction de <math>E_{cut}</math> de composé LiInSe<sub>2</sub> pour les deux structure</i>	31
III-2	Convergence de l'énergie totale en fonction de nkpt	32
III-3	<i>La première zone de Brillouin dans la phase orthorhombique.</i>	34
III-4	Structures des bandes d'énergie du LiInSe <sub>2</sub>	34
III-5	<i>Densités d'états ectrotiques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour le composé LiInSe<sub>2</sub> calculées en employant la GGA-PBE</i>	36
III-6	La partie $\epsilon_1(\omega)$ de fonction diélectrique	41
III-7	La partie $\epsilon_2(\omega)$ de fonction diélectrique	41
III-8	Le spectre d'indice de réfraction $n(\omega)$ de	43
III-9	Le spectre d'absorption l'approximation GGA-PBE	44
III-10	Spectre de la réflexion $R(\omega)$	45
III-11	le spectre de perde d'énergie $L(\omega)$	46
III-12	Graphiques montrant l'évolution des paramètres de mailles et le volume $V$ en fonction de la pression pour la structure	48
III-13	Variation des constantes élastiques $C_{ij}$ avec la pression pour le	49
III-14	Variation des modules d'élasticité avec la pression pour	50
III-15	Variation du rapport $B/G$ des modules d'élasticité avec la pression pour LiInSe <sub>2</sub> .	51
III-16	Evolution des conditions de stabilité mécanique en fonction de la pression pour le composé	52
III-17	Variation de l'energie de gap avec la pression pour LiInSe <sub>2</sub> .	53

## Liste des tableaux

tableau	Titre	Page
	<b>Chapitre I</b>	
<b>I-3</b>	<i>Positions des atomes et paramètres de maille dans les deux phases.</i>	06
	<b>Chapitre III</b>	
<b>III-1</b>	<i>: Les valeurs des paramètres de maille optimisés pour le composant LiInSe<sub>2</sub> à pression 0 GPa et la phase B1. Cal. (Résultats de calcul). Exp. (expérience).</i>	33
<b>III-2</b>	Les valeurs du gap de compose LiInSe <sub>2</sub> (calculés, expérimentale et théorique)	35
<b>III-3</b>	<i>Les constants élastiques C<sub>ij</sub> du LiInSe<sub>2</sub></i>	37
<b>III-4</b>	<i>Modules d'élasticités calculés par GGA-PBE en GPa</i>	37
<b>III-5</b>	Les valeurs la partie réelle de $\epsilon$ (0) et les indices de réfraction $n_0$ pour le Composé	42
<b>III-6</b>	Les valeurs principales de la partie réelle de $\epsilon(\omega)$ , le indice de réfraction $n(\omega)$ , le spectre de perte d'énergie $L(\omega)$ , Le coefficient de réflexion $R(\omega)$ pour le composé LiInSe <sub>2</sub>	46
<b>III-7</b>	Valeurs des coefficients résultants du fit linéaire de la fonction Pour les constantes élastiques	49
<b>III-8</b>	Les coefficients de l'équation de variation B,G et E en fonction de pression P	50
<b>III-9</b>	Conditions de stabilité mécanique	52

# Introduction générale.

## Introduction générale :

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup des domaines de notre vie quotidienne, tels que l'industrie, l'information, communication et la santé [1].

Avant d'employer les matériaux dans l'industrie, il faut s'assurer la qualité de leurs propriétés physico-chimiques. Cependant, la compréhension de ces propriétés physiques pour un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, sa stabilité de phases et de ses différentes propriétés, mécaniques, élastiques, thermoélectriques, magnétiques et en particulier les propriétés optoélectroniques.

L'étude des propriétés des matériaux à un intérêt particulier sur le progrès technologique et industriel. Le développement est basé sur la fabrication, la caractérisation et la modélisation physique par simulation numérique joue un rôle de plus en plus prépondérant dans de nombreux domaines, allant de la physique de solide à la chimie moléculaire. L'arrivée sur le marché de processeurs de plus en plus puissants a permis l'implémentation de méthodes de calcul complexes, permettant ainsi de rendre compte toujours plus précisément des résultats expérimentaux [2].

Notre objectif c'est l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques de chalcopyrite ( $\text{LiInSe}_2$ ). Un intérêt particulier est porté sur la chalcopyrite à cause de leurs utilisations dans les différents domaines physique, photovoltaïque, chimique et technologique (à titre d'exemple : les cellules solaires en couches minces, les diodes électroluminescentes et Détecteurs).

Nous avons utilisé deux méthodes de calcul à savoir la méthode du Pseudo-Potentiel et celle des ondes planes, elles sont basées sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). L'utilisation de ces deux méthodes nous permet de déterminer les propriétés structurales

# Introduction généralisation

---

(Paramètre de maille, le volume de structure), électroniques (structure de bandes, densité d'état), élastiques (constantes élastiques) et optiques (fonction diélectrique, réflectivité, indice de réfraction, le coefficient d'absorption et le spectre de perte d'énergie) de chalcopyrite  $\text{LiInSe}_2$  à température et pression nuls et sous l'effet de pression hydrostatique jusqu'à 6 GPa sur ces propriétés physiques

Le présent mémoire est organisé comme suit :

- Introduction générale passant par l'importance des matériaux dans la technologie et ainsi que le rôle de la simulation et la modélisation en science des matériaux.
- Le chapitre I, représente une description, la structure chalcopyrite et le domaine d'application des chalcopyrites.
- Le chapitre II, énumère le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail. Les principes fondateurs de la théorie de la fonctionnelle de densité y sont exposés.
- Le chapitre III, nous exposons les principaux résultats trouvés.

Nous terminerons notre mémoire par une conclusion générale.

Chapitre I

Généralisation sur les  
chalcopyrites

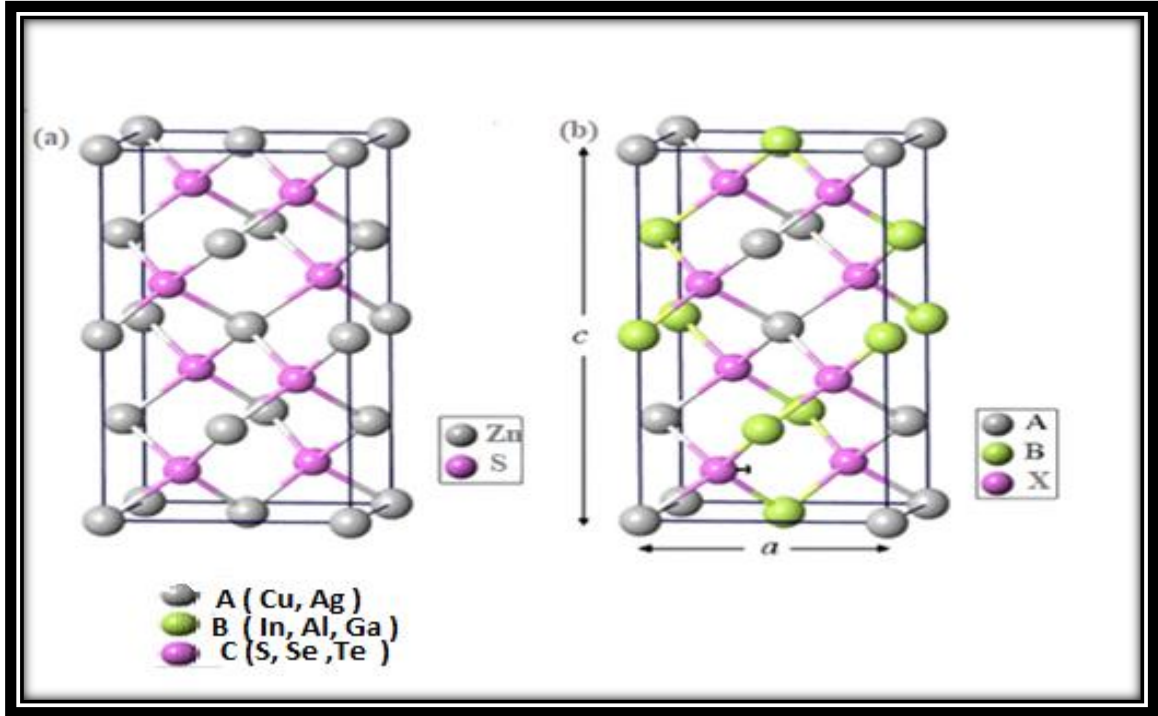
### I-1-Introduction :

Ces dernières années, les composés semi-conducteurs (**I-III-VI**) de structure chalcopyrite, ont trouvés un intérêt d'importance croissante. Cette émergence découle de la richesse de leurs propriétés physiques et chimiques. Leur basse symétrie, grande stabilité, grand coefficient d'absorption optique et bande interdite directe confèrent aux ternaires chalcopyrites des propriétés prometteuses en optique non linéaire, diodes électroluminescentes et comme candidat potentiels à l'usage photovoltaïque.

### I-2-Les matériaux chalcopyrites :

Les chalcopyrites sont des minéraux basés sur la formule chimique  $ABX_2$ , et qui ont un arrangement cristallin de type tétraédrique [3], originairement du composé  $CuFeS_2$  « sulfure de cuivre et de fer » composée de sulfure double (35 %), de cuivre (34,5 %) et de fer (30,5 %) (Décrite par Henckel en 1725). [4,5]. La structure des chalcopyrites ternaires est souvent comparée à celle des composés sphalérites, tel que  $ZnS$ , qui d'ailleurs est considéré comme leur analogue binaire.

Les semi-conducteurs ternaires de type Chalcopyrite se cristallisent dans le système cristallin tétragonal, à groupe d'espace ( $I\bar{4}2d$ ). Ils sont constitués de trois éléments : **A** un métal de transition (le cuivre, gallium, lithium....) et un élément **B** de la troisième colonne tel que l'indium ou le gallium...et **C** d'un chalcogène, sélénium ou soufre...etc. Figures (I-1). Généralement les chalcopyrites  $ABX_2$  sont composés d'un mélange entre deux structures Zinc-Blende introduit un changement de groupe de symétrie du ( $F-43m$ ) au ( $I\bar{4}2d$ ) caractérisant ainsi une structure quadratique chalcopyrite pour ces types de cristaux. En doublant son cube unité le long de l'axe  $z$  qui devient l'axe  $c$  de la structure chalcopyrite. Dans les cristaux chalcopyrites les plus réels, le rapport  $c/a$  est approximativement égal à 2. Pour une structure idéale chalcopyrite  $c=2a$  [6].



**Figure(I-1) :** Comparaison de la blende de zinc et de la structure de la chalcopyrite. (a) Le composé zinc-blende. (b) Le composé de chalcopyrite  $ABX_2$ . [7].

La structure chalcopyrites présentent, de par l'alternance des cations, des modifications structurales qui sont : un déplacement anionique  $u$  (aussi appelé le paramètre interne) et une compression quadratique  $c/a$  [8]. Le paramètre interne  $u$  n'influe que sur les distances entre le premier voisin ( $d_{AX}$  et  $d_{BX}$ ). De plus, en raison des différences de rayon entre les deux cations, le réseau est distordu avec une hauteur de cellule unie et légèrement inférieure au double de la base. Le cristal entier se trouve comprimé le long de l'axe cristallographique  $c$ . Cette compression quadratique est caractérisée par  $\tau$ , tel que [8].

$$u = \frac{1}{4} + \frac{d_{AX}^2 + d_{BX}^2}{a^2} \quad (\text{I-1})$$

$$\tau = 2 - \frac{c}{a} \leq 0 \quad (\text{I-2})$$

$$\eta = \frac{c}{2a} \quad (\text{I-3})$$

Pour une chalcopyrite idéale,  $u = 1/4$ ,  $c/a = 2$ ,  $\tau = 0$  et  $\eta = 1$  [9]. Les deux atomes A et B sont coordonnés par un tétraèdre d'atomes X. Les deux distances les plus importantes  $d_{AX}$  et  $d_{BX}$  sont liées à la longueur de cellule et l'atome X par sa position interne libre par la relation [10]:

$$d_{AX} = \sqrt{a^2 u^2 + \frac{a^2 + c^2}{64}} \quad (\text{I-4})$$

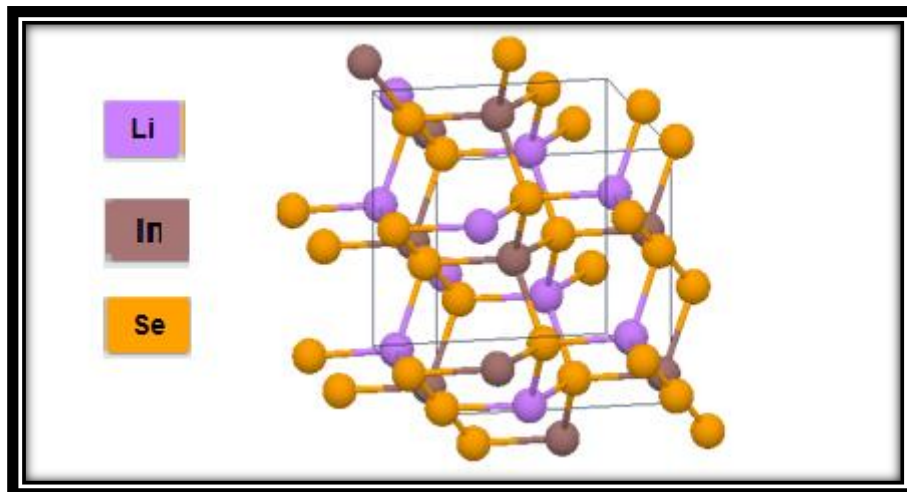
$$d_{BX} = \sqrt{a^2 \left(u^2 + \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{a^2 + c^2}{64}} \quad (\text{I-5})$$

### I-3-Propriétés physiques des matériaux chalcopyrites (LiInSe<sub>2</sub>)

Le composé chalcopyrite est souvent décrit comme des composés I-III-VI<sub>2</sub>, où I inclue l'élément **Li**, III comprend **In** et où VI représente l'élément **Se**. Lithium-indium di-séléniure (LiInSe<sub>2</sub>) est le nouveau matériau semi-conducteur, sensible aux neutrons thermiques. Le composé LiInSe<sub>2</sub> a été synthétisé à partir de Li (99,99%), In (99,999%), Se (99,999%). La croissance des monocristaux LiInSe<sub>2</sub> a été réalisée en utilisant l'option verticale de la méthode Bridgeman-Stockbarger [11]

#### I-4-1-Propriétés structurales :

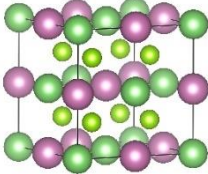
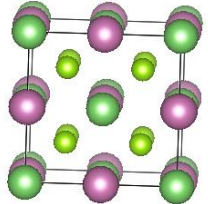
On considère que le LiInSe<sub>2</sub> cristallise dans la structure  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> qui possède une unité orthorhombique  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> cellule [12] **Figure (I.2)** [13]. Il existe deux tétraèdres centrés sur les anions, Se (1) Li In et Se (2) Li In. En conséquence, la structure de la wurtzite est déformée. Néanmoins, c'est vrai, puisque les tétraèdres InSe<sub>4</sub> sont à peu près réglés par rapport aux tétraèdres LiSe<sub>4</sub> [13].



**Figure I.2:** La maille élémentaire Lithium-indium di-séléniure LiInSe<sub>2</sub> dans la phase orthorhombique

LiInSe<sub>2</sub> se transforme de la phase orthorhombique à la phase cubique sous l'effet de pression qui reste métastable dans des conditions normales. **Le tableau (I.1)** représente les conditions de transformation de phase et les caractéristiques des mailles dans les deux phases

Tableau (I.1) : Positions des atomes et paramètres de maille dans les deux phases.

Formes cristallines	Paramètres de maille (Å)	Positions d'atomes	Conditions de présence	Ref
 Orthorhombique ( $Pna2_1$ [33])	$a = 7.183$ $b = 8.398$ $c = 6.781$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Li (0.4110, 0.3110, -0.0050) In (0.7870, 0.12610, 0.5000) Se (0.8010, 0.12830, 0.1200) Se (0.8420, 0.62210, 0.1278)	/	[14]
 Cubique ( $Fm\bar{3}m$ [225])	$a = 5.464$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Li (0.0000, 0.0000, 0.0000) In (0.5000, 0.5000, 0.5000) Se (0.2500, 0.2500, 0.2500)	25 (Gpa)	[14]

**I-4-2-Propriétés électroniques et optiques :**

Les structures électroniques et les propriétés optiques de matériaux ternaires chalcopyrites  $LiInSe_2$ , a été calculée à l'aide de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Il est démontré que le cristal appartient à semi-conducteur avec une bande d'énergie directe

d'environ 2,05 eV [15]. La Figure (I.3) montre la structure de bande d'un matériau

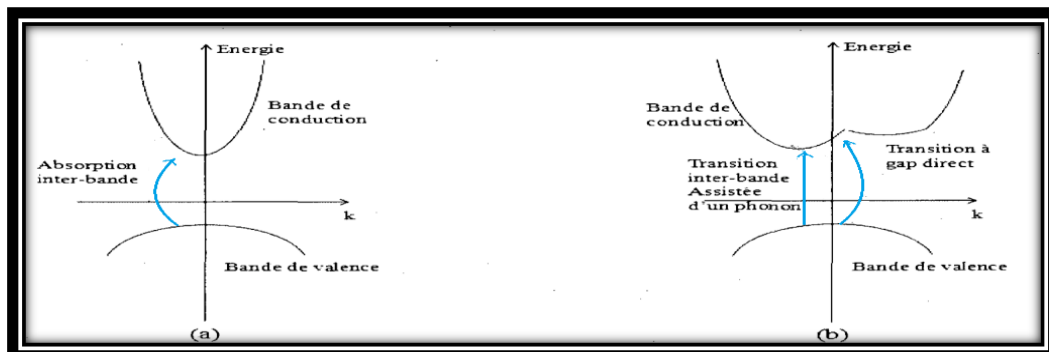
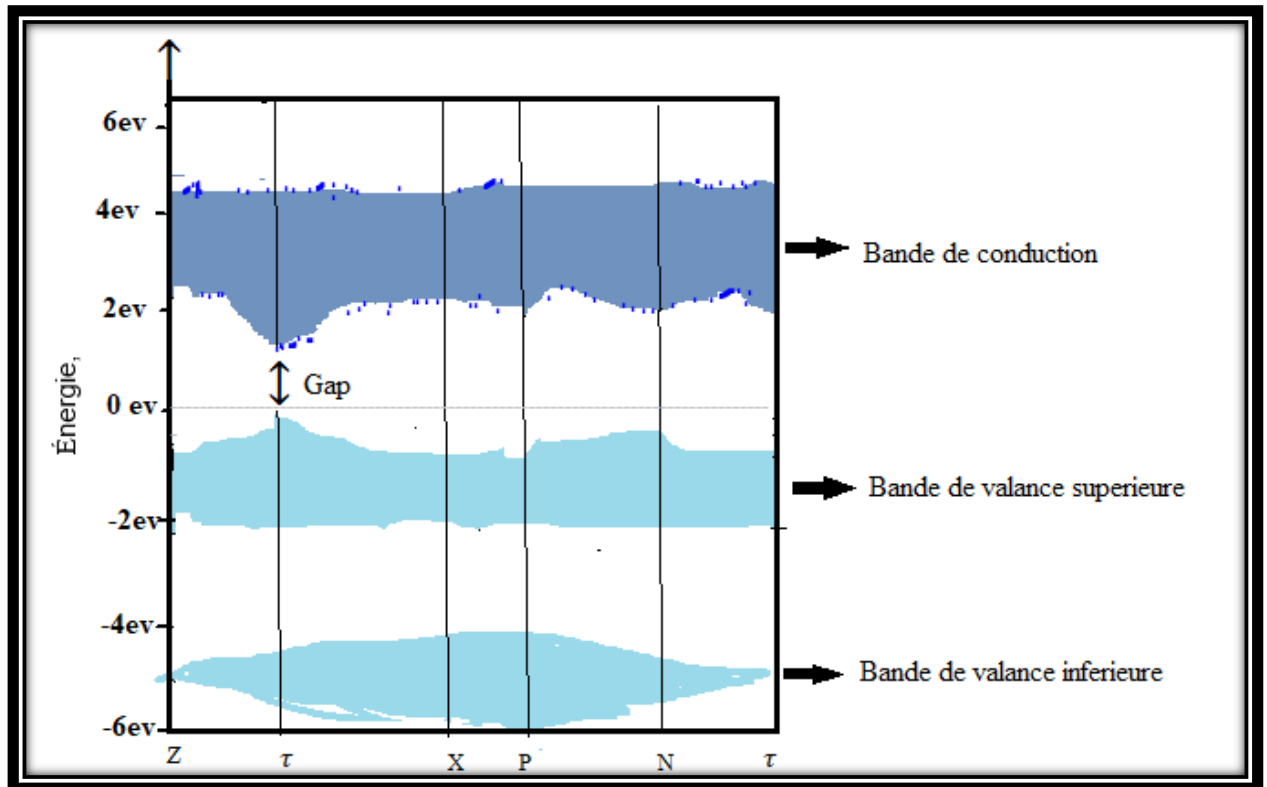


Figure (I.3) : structure de bandes d'énergie d'un matériau à bande interdite directe (a) et indirecte (b)

Le caractère structurel important de composé a qu'il y a une forte hybridation entre les orbitales In-5s, 5p, Li-2s et Se-4p dans la bande de valence supérieure. La dispersion des états électroniques est bien prononcée dans les bandes de conduction et de valence autour du centre de la zone de Brillouin ( $\Gamma$  point) { voir la **figure (I.4)** }



*Figure (I.4) : Structure de bande typique des chalcopyrites  $\text{LiInSe}_2$*

Les propriétés optiques du chalcopyrite  $\text{LiInSe}_2$  sont déterminées par la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  qui est principalement à partir des structures électroniques. La fonction diélectrique est un paramètre très important pour un matériau car elle est la caractéristique fondamentale de la réponse linéaire à une onde électromagnétique et détermine uniquement le comportement de propagation du rayonnement à l'intérieur. La partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique pourrait être obtenue à partir des éléments de la matrice de moment entre les zones occupées et inoccupées et la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique peut être évaluée à partir de  $\epsilon_2(\omega)$  à l'aide de la méthode de Kramer-Kronig. Nous pourrions également calculer les autres propriétés optiques, telles que la réflectivité  $R(\omega)$ , le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$ , la partie réelle de l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , la partie imaginaire de l'indice de réfraction  $K(\omega)$ , et le spectre de perte d'énergie  $L(\omega)$  [16]

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + j\varepsilon_2(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + j\varepsilon_2(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (\text{I.6})$$

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.7})$$

$$n(\omega) = \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} / \sqrt{2} \quad (\text{I.8})$$

$$L(\omega) = \varepsilon_2(\omega) / [\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)] \quad (\text{I.9})$$

#### I-4-3-Les propriétés élastiques :

Les propriétés élastiques des matériaux sont très importantes car elles sont liées à diverses propriétés fondamentales telles que l'équation d'état et les spectres de phonons. Elles sont également liées thermodynamiquement à la chaleur spécifique, à la dilatation thermique, à la température de Debye et au point de fusion [17].

Neuf souches (I.10) indépendantes coefficients ( $C_{ij}$ ) sont nécessaires pour calculer les constantes élastiques de composé  $\text{Pna}2_1$  orthorhombique

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (\text{I.10})$$

La constante élastique  $C_{44}$  est le paramètre le plus important qui régit indirectement la dureté d'un matériau. Une grande  $C_{44}$  signifie une forte résistance à la déformation de cisaillement. Il existe deux méthodes d'approximation pour calculer le module polycristallin, à savoir la méthode Voigt et la méthode Reuss. Pour un cas d'un treillis orthorhombique, le module de cisaillement Reuss ( $G_R$ ) et le module de cisaillement Voigt ( $G_V$ ) sont donnés par [17]

$$G_R = \frac{4}{15}(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - \frac{4}{15}(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + \frac{3}{15}(S_{44} + S_{55} + S_{66}) \quad (\text{I.11})$$

et

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - \frac{1}{15}(C_{12} + C_{13} + C_{23}) + \frac{1}{15}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (\text{I.12})$$

Le module de Reuss ( $B_R$ ) et le module de masse de Voigt ( $B_V$ ) sont définis comme :

$$B_R = (S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}) \quad (\text{I.13})$$

$$B_V = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{12} + C_{13} + C_{23}) \quad (\text{I.14})$$

Dans les équations (I.11) et (I.13),  $S_{ij}$  sont les constantes de conformité élastique. En prenant la moyenne empirique de Hill, le module élastique du matériau chalcopyrites pour le cisaillement  $G$  et le module global  $B$  sont :

$$G = \frac{G_R + G_V}{2} \quad (\text{I.15})$$

$$B = \frac{B_R + B_V}{2} \quad (\text{I.16})$$

Le module de Young ( $E$ ) et le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) pour un isotrope les matériaux sont donnés par  $E = 9B G / (3B + G)$  et  $\nu = (3B - 2G) / 2 (3B + G)$ , respectivement. En utilisant les relations ci-dessus, pour calculer , le module de cisaillement, le module de Young et le coefficient de Poisson pour le composé  $\text{LiInSe}_2$ .

## I-5- Les avantages de la structure chalcopyrite :

- ❖ Ils sont fabriqués en couches minces, soit de type p soit de type n, ce qui permet une production à faible coût d'une variété de composants en homojonction et hétérojonction.
- ❖ Ce sont des semi-conducteurs à gap direct, facteur qui minimise la longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaires.
- ❖ La possibilité d'élaboration de ce semi-conducteur par plusieurs techniques et sur différents types de substrat [18].
- ❖  $\text{LiInSe}_2$  est un nouveau matériau biaxial de chalcopyrite non linéaire transparent de 0,4 à 12  $\mu\text{m}$ , qui a été cultivé avec succès en grandes dimensions et en bonne qualité optique [19]
- $\text{LiInSe}_2$  a été exploré comme candidat pour la détection des neutrons en raison de la résistivité globale élevée  $8.2 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}$  [20], de la bande interdite appropriée

# References

[1]: **KERROUM.Djamel** «Etude des propriétés structurales, électronique, élastiques et optique des chalcopyrites  $\text{CuInX}_2$ ».

[2]: **Ascri Rachid** «Etude des propriétés physique des chalcopyrites  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{Cu(In, Ga) Se}_2$  »Université Mohamed Boudiaf - Msila (2015).

[3]: **REGUIEG Soumia**, « Etude et modélisation du composé  $\text{CuInS}_2$  pour son utilisation comme Couche absorbante dans la cellule solaire», Mémoire de Magister en physique, Université Abou-Bekrbelkaid-Tlemcen, (Algérie), (2012).

[4]: **David L. Jones**, „ The Leaching of Chalcopyrite,“, these de doctorat, University of British Colombia, Vancouver 8, Canada, (1974).

[5]: MohsenManutchehr-Dancu, „Dictionary of Gems and Gemology,“ (page 151), ISBN: 978-3-540-72795-8 (Print), ISBN: 978-3-540-72816-0 (Online), (2009).

[6]: Bensaada Ichrak Abdellaoui Aziza Physical Review B, Vol 28, N° 10, p5822-5847, (1983).

[7]: Three-Dimensional Topological Insulators in I–III–VI<sub>2</sub> and II–IV–V<sub>2</sub> Chalcopyrite Semiconductors Physical Review Letters 106(1):016402 · January 2011

[8]: Ouahrani Tarik, “ Calcul des propriétés structurales, thermiques et optiques des composés chalcopyrites par la méthode FP-(L)APW “, Thèse de doctorat en physique, Université de Tlemcen, (2011).

[9]: Wernicke et al, “Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications“, (livre), Pergamon press, (1975).

[10]: J. E. Jaffe and Alex Zunger, Physical Review B, Vol 29, N° 4, p1882-1906, (1984)

[11]: Study of  $\text{LiInSe}_2$  single crystals for the thermal neutron detection» Applied Physics Letters 101(20) · November 2012

[12]: KAMIJOH, T. ; KunZYANfA, K. : J. Cryst. Croissance 61 (1981) 6.

[13]: HoJLE, G. K HN\* et H. NEUMANN Z. anorg. general chem. 643 (1986) 161-168y. A. Barth, Leipzig

[14]: H. J. Beister, S. Ves, \* W. Honle, and K. Syassen 0-7010 Leipzig, Germany(Received 1 October (1990))

[15]: First principles studies of the structural, electronic and optical properties of  $\text{LiInSe}_2$  and  $\text{LiInTe}_2$  chalcopyrite crystals .org/10.1016/j.ssc.2014.11.021

[16]: First-principles study of the electronic, optical, and lattice dynamics properties of  $\text{LiInSe}_2$  J. Appl. Phys. 106, 033704 (2009); 10.1063/1.3187788

[17]: Ab initio investigation of the elastic and piezoelectric properties of lithium based Chalcogenides  $\text{LiMX}_2$  (M = Ga,In; X = S,Se)10.1016/j.commat.2012.11.010

**[18]** Assia Bouraiou, Thèse de magister, Université Mantouri-Constantine (2009), et références citées

**[19]:** Optical, vibrational, thermal, electrical, damage and phase-matching properties lithium thioindate <https://doi.org/10.1364/JOSAB.21.001981>

**[20]:** Crystals on carrier transport behaviors and alpha particles detection Author links open overlay panel [10.1016/j.nima.2019.162772](https://doi.org/10.1016/j.nima.2019.162772)

## Chapitre II

La théorie de fonctionnelle  
de la densité(DFT) et  
méthodes de calcule

**II-1-Introduction :**

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les noyaux et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger [11].

$$H \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = E \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \quad (\text{II.1})$$

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction (répulsion ou attraction) suivant la charge des particules (noyau, électron) [10].

$$H_{total} = T_n + V_{n-n} + V_{e-n} + V_{e-e} + T_e \quad (\text{II.2})$$

Où :

- $T_n = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2$  : l'énergie cinétique des noyaux.
- $V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$  : l'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux.
- $V_{n-e} = -\sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$  : l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.
- $V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$  : l'énergie potentielle répulsion entre les électrons.
- $T_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$  : l'énergie cinétique des électrons.

- $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j)$ : la fonction d'onde du système dépendant des coordonnées de toutes les particules qui le composent
- $\vec{r}_i, m$  : la position et la masse de l'électron ou  $\vec{r}_i = 1, \dots, N_e$
- $\vec{R}_i, M$  : la position et la masse de noyau ou  $\vec{R}_i = 1, \dots, N_n$
- E est l'énergie totale du système.

La solution de l'équation (I.2) conduit à la résolution d'un problème à N corps. Il y a plusieurs théories (on cite : la théorie de la DFT et la théorie de Hartree- Fock comme exemples

très utilisés) pour résoudre ce problème ; mais toutes ces théories sont basées sur deux approximations fondamentales, vu l'impossibilité de résoudre le problème de façon exacte. Ces approximations sont :

- ❖ Approximation des noyaux gelés (ou approximation de Born-Oppenheimer),
- ❖ Approximation des électrons indépendants (ou approximation de Hartree).

### II-2-Approximation de Born-Oppenheimer:

La première approximation que nous pouvons appliquer a été élaborée conjointement par Born et Oppenheimer en 1927. Elle consiste à prendre en compte l'importante différence de masse qui existe entre les noyaux et les électrons. La première observation est que la période associée au mouvement des nucléons est souvent moins rapide que celle des électrons. En fait la faible masse des électrons par rapport à celle des protons (dans le cas le plus défavorable) est environ 1 pour 1836, c à d que leur vitesse est plus grande. l'Hamiltonien d'écrit dans l'équation peut donc se réduire a un Hamiltonien électronique [17].

L'hamiltonien s'écrit sous la forme :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \quad (\text{II.3})$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.4})$$

$\Psi_e$  l'état propre et  $E_e$  l'énergie propre du système de  $Ne$  électrons. Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution exacte de cette équation est toujours impossible

### II-3- Approximation de Hartree :

L'approximation de Hartree consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen crée par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen crée par les autres électrons et noyaux. Cela permet de remplacer le potentiel du type  $\frac{1}{r_{ij}}$  qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé. Alors on peut écrire

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{II.5})$$

Avec

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (\text{II.6})$$

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

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

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

L'équation (II.6) s'écrit :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) \quad (\text{II.7})$$

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

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

$$\varphi_e(r_1 r_2 r_3 \dots r_n) = \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \dots \varphi_n(r_n) \quad (\text{II.8})$$

$$E = E_e = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n \quad (\text{II.9})$$

Avec

$$H_i \varphi_i = H_i \varphi_i \quad (\text{II.10})$$

$$H_e \varphi_e = H_e \varphi_e \quad (\text{II.11})$$

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

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.12})$$

Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'énergie de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree, pour corriger Ce défaut fock, a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli ,en utilisant une autre Approximation dite Hartree-fock **[1]**

**II-4-Approximation de Hartree-Fock**

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

$$\varphi_e = \varphi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \cdot & \cdot & \cdot & \varphi_1(r_n) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) & \cdot & \cdot & \cdot & \varphi_2(r_n) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_n(r_1) & \varphi_n(r_2) & \cdot & \cdot & \cdot & \varphi_n(r_n) \end{bmatrix} \quad (\text{II.13})$$

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

Le système d'équation (II.13) se résout de manière auto-cohérente dans la mesure où potentiel dépend des fonctions d'onde. Cette approximation conduit à de bons résultats notamment en physique moléculaire [37], mais dans le cas des systèmes étendus comme les solides restes difficiles .

**II-5-Approximation de Tomas-Fermi :**

En 1927 Tomas et Fermi ont exprimé l'énergie total d'un gaz inhomogène d'électrons uniquement en fonction de la densité électronique à partir de la densité connue à l'époque qui est celle d'un gaz homogène. Subdivisant le gaz inhomogène en région très petite dans lesquelles la densité électronique  $\rho (r)$  peut être considéré comme invariante : l'énergie totale d'un tel système s'exprime alors comme :

$$E = \int \varepsilon_i [\rho(r)] dr \quad (\text{II.14})$$

Avec  $\varepsilon_i$  : l'énergie de l'élément i calculée pour une densité qui considère le gaz localement homogène

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E_F^{\frac{3}{2}} \quad (\text{II.15})$$

L'énergie cinétique d'un gaz homogène s'écrit, en fonction de l'énergie de Fermi  $E_F$  comme :

$$T = \frac{3}{5} \rho E_F \quad (\text{II.16})$$

L'énergie totale de Tomas Fermi sera :

$$T_{TF} = \int T dr \Rightarrow T_{TF} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr \quad (\text{II.17})$$

Lorsqu'on néglige le terme de corrélation entre les électrons ( $E_{xc} = 0$ ) elle s'écrit :

$$E_{TF}[\rho] = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr + \int V(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (\text{II.18})$$

La théorie de Tomas Fermi est une approximation locale de la densité qui ne tient pas compte de la corrélation des électrons parce qu'elle considère que le gaz inhomogène est localement homogène et on connaît les lois dans ce cas pour calculer l'énergie totale

L'approximation de Tomas- Fermi a été appliquée dans le domaine de la physique du plasma.

Tous ces travaux ont été essentiels pour le développement de la théorie fonctionnelle de la densité.

### **II-6-La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :**

#### **II-6-1- Introduction :**

La théorie de la fonctionnelle de la densité (sous-entendu électronique) DFT (de l'anglais: Density Functional Theory) trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas [3,4] et Enrico Fermi [5,6] à la fin des années 1920.

L'objectif principal de la théorie de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique (utilisée dans la théorie de Hartree-Fock) [1.2] par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Il s'agit d'une quantité plus facile à traiter tant

mathématiquement (parce qu'elle dépend seulement de 3 variables, par opposition à la fonction d'onde multiélectronique qui dépend de  $3N$  variables) (où  $N$  est le nombre de particules du système)

#### **II-6-2-Théorèmes de Hohenberg et Kohn :**

Le formalisme de la DFT est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [8].

**1-Le premier théorème :** Pour un système de particules en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{ext}$  Hohenberg et Kohn ont montré que ce dernier est une fonctionnelle unique de la densité électronique ( $\rho$ ) [8].

**2- Le deuxième théorème (principe variationnel) :** Il existe une fonctionnelle universelle  $E[\rho(r)]$  exprimant l'énergie totale en fonction de la densité électronique  $\rho(r)$ , valide pour tout potentiel externe  $V_{ext}(r)$ . L'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle et la densité  $\rho_0(r)$  correspondante est la densité exacte de l'état fondamental.

De ce fait l'énergie totale du système qui est une fonctionnelle de la densité électronique prend la forme suivante [8] :

$$E[\rho] = T[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + \int d^3(r) d^3(r') E_{xc}[\rho] \quad (II.19)$$

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn n'ont pas une grande valeur pratique. Ils déclarent fondamentalement qu'une fonctionnelle exacte de la densité existe cependant ils ne disent rien au sujet de la façon de l'obtenir. Dans cette expression les formules de l'énergie cinétique et d'échange corrélation restent toujours inconnues. Puisque la contribution du premier terme à l'énergie totale est important il ne peut pas être exprimé par une expression approximative contrairement au terme  $E_{xc}$ .

### II-6-3- Les équations de Kohn-Sham :

L'objectif atteint est celui d'avoir substitué au système réel à plusieurs particules en interaction un autre système modèle où les particules sont sans interaction mais dont la densité est la même que celle du système réel. L'équation de Schrödinger est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn-Sham [15] qui est en fait une équation de Schrödinger avec un potentiel effectif dans lequel des quasi-particules se déplacent. Les équations de Kohn-Sham sont couplées par la densité électronique  $\rho(r) = \sum_i \psi_i(r)^* \psi_i(r)$

couplage inclus dans la solution obtenue d'une manière itérative. Pour l'expansion d'orbitales en termes de base de fonctions d'ondes, différentes bases peuvent être utilisées. Une fois ce choix fixé, les orbitales sont utilisées pour trouver une meilleure densité  $\rho$  au travers du cycle auto-cohérent. Kohn et Sham, ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto

cohérente (self consistent) de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, appelées équations de Kohn et Sham :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 V_{eff}(r) \right\} \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (II.20)$$

$$\rho(r) = \sum_{occup} |\varphi_i(r)|^2 \quad (II.21)$$

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

Avec : les  $\varphi_i$  sont les états d'une seule particule.

:  $\rho(r)$  densité électronique de l'état fondamental

$$: V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} : \text{Le potentiel d'échange et de corrélation} \quad (II.23)$$

$$\text{Et } : V_H(r) = \int \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} dr' \quad (II.24)$$

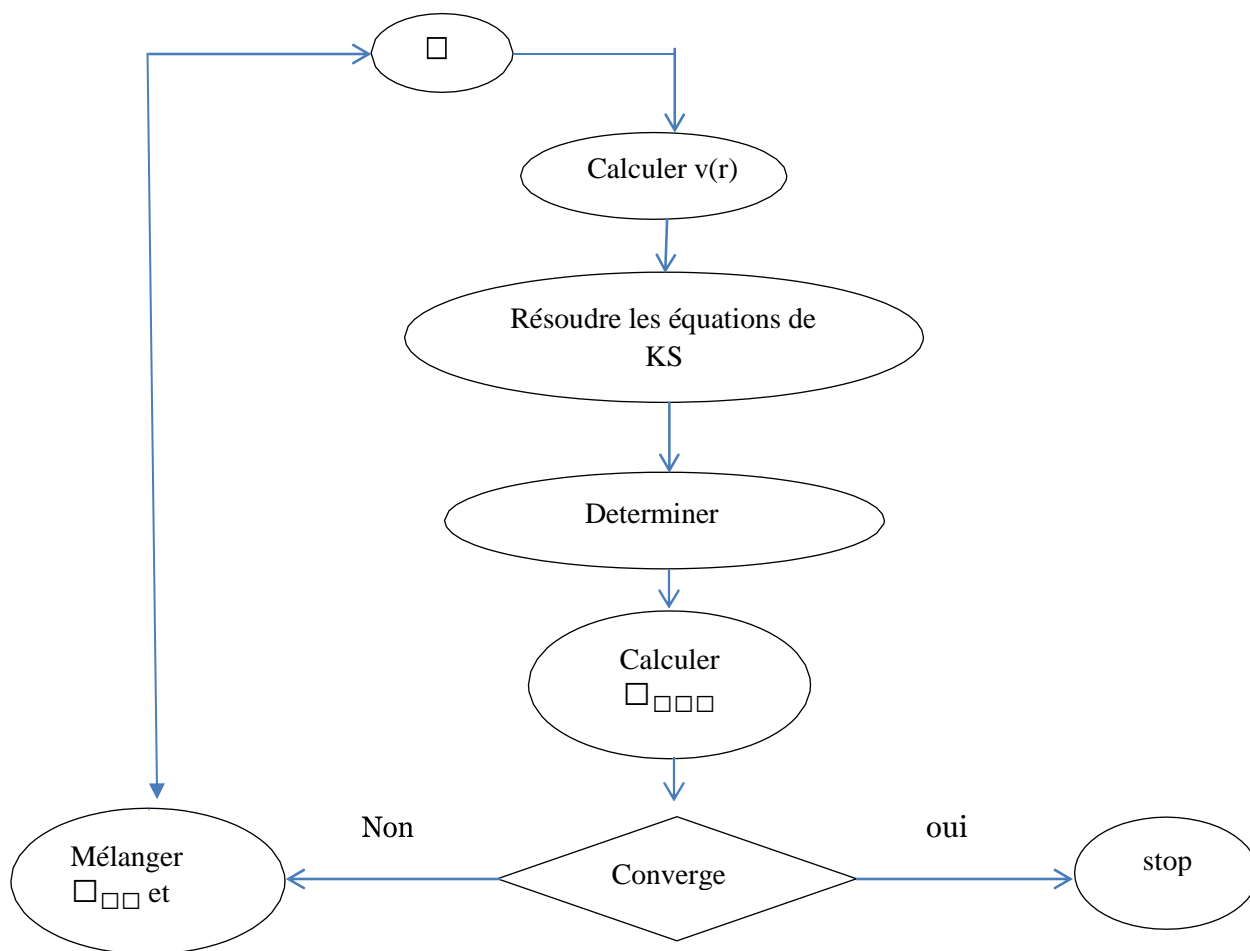
L'énergie totale est obtenue à partir de la résolution des équations de Kohn et Sham à l'aide de l'équation suivante :

$$E(\rho) = \sum_{i \text{ occup}} \varepsilon_i - \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{XC} - \int V_{XC}(r) \rho(r) dr \quad (II.25)$$

La nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées. Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{j+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^j + \alpha\rho_{out}^j$$

Je représente la  $j$  ème itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. On peut présenter ce cycle par le schéma ci-après :



**Figure II.1 :** Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

### II-6-4-Fonctionnelle d'échange et corrélation

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham (KS) est le terme d'échange et de corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS difficile, Néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité, ceci dit l'énergie  $E_{XC}$  peut être écrite sous la forme :

$$E_{XC} = \int n(r) \varepsilon_{XC}([\rho], r) d^3 r \quad (\text{II.26})$$

$\varepsilon_{XC}([\rho], r)$  est l'énergie d'échange et de corrélation par électron au point  $r$ , elle dépend de  $n(r)$  dans le voisinage de  $r$ . Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière. Nous allons apporter quelques définitions des plus populaires d'entre elles [16].

#### II-6-4-1-L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation : LDA) [12] repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale  $\rho(r)$ , c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant homogène [13]. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3 r \quad (\text{II.27})$$

Où :

$\varepsilon_{XC}$  représente l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons uniforme.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'approximation de la densité locale de spin (Local Density Spin Approximation : LSDA), ou l'énergie d'échange-corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{XC}^{LSDA}[S \uparrow, S \downarrow] = \int E_{XC}^{hom}(S \uparrow, S \downarrow) \rho(\vec{r}) d^3 r \quad (\text{II.28})$$

$E_{XC}^{hom}$  : est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

La LDA suppose que la fonctionnelle est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$E_{XC}(\rho) = E_X(\rho) + E_C(\rho) \quad (\text{II.29})$$

$E_X(\rho)$  est l'énergie d'échange et  $E_C(\rho)$  est l'énergie de corrélation.  $E_{XC}(\rho)$  La fonctionnelle peut être constante mais, généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner, Ceperly et Adler, Perdew et Zunger, Kohn et Sham, Hedin et Lundqvist, Perdew et Wang [9,15].

### II-6-4-2-L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient  $\nabla_\rho(\vec{r})$ . Ainsi la fonctionnelle  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons [14].

Dans ce cas, la contribution  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  de à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), |\nabla_\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II.30})$$

$\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), |\nabla_\rho(\vec{r})|]$ : représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

Il existe plusieurs versions de la GGA par-exemple :

- ✓ PW-GGA introduite par Perdew et Wang en 1992,
- ✓ PBE-GGA introduite par Perdew, Burke et Ernzerhof en 1996,
- ✓ Meta-GGA introduite par Tao et al en 2003,
- WC-GGA introduite par Wu-Cohen en 2006, etc...

### II-6-4-3-Les fonctions hybrides :

L'emploi de la LDA ou de la GGA dans le cadre de la DFT permet une description étonnamment précise de la plupart des propriétés des solides et des molécules. Cependant, l'utilisation de ces deux approximations génère encore quelques erreurs significatives notamment lors du calcul de l'énergie fondamentale de petites molécules et du gap énergétique de systèmes étendus.

Afin de compenser ces failles, une nouvelle génération de fonctionnelles a été récemment élaborée. Dans ces modèles, la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation fait appel à la fois à des termes issus des méthodes Hartree-Fock et à d'autres issus du formalisme de la DFT (LDA ou GGA), d'où leur appellation de fonctionnelles hybrides.

Actuellement, les fonctionnelles hybrides les plus courantes sont PBE0, HSE03, HSE06 et B3LYP [18-19]. Selon la proportion de termes HF/DFT utilisés pour générer une fonctionnelle, celle-ci sera plus ou moins adaptée au calcul d'une propriété précise [20].

L'emploi de telles fonctionnelles permet de se rapprocher mieux des données expérimentales connues, tels que les paramètres de maille ou encore le gap énergétique de certains systèmes [20]. De manière générale, les fonctionnelles hybrides sont particulièrement efficaces pour la description de molécules et des matériaux isolants, semi-conducteurs et les oxydes des métaux de transitions. Leur inconvénient majeur est que de tels calculs sont généralement plus gourmands en ressources informatiques que pour les fonctionnelles classiques, du fait de l'incorporation de termes Hartree-Fock.

### II -7-Implémentations pratiques de la DFT

#### II-7-1-Théorème de Bloch

Le théorème de Bloch est fondé sur la symétrie de translation qui est l'une des caractéristiques fondamentales d'un cristal dans lequel, les atomes ou ions sont rangés de manière périodique. Le système étant de taille infinie, il pourra donc être décrit de manière finie grâce à la conception de périodicité. Si  $\vec{R}$  désigne le vecteur translation du réseau direct, alors le potentiel  $V(\vec{r})$ , la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  obéissent à :

$$\begin{aligned} V(\vec{r}+\vec{R}) &= V(\vec{r}) \\ \rho(\vec{r}+\vec{R}) &= \rho(\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{II.31})$$

Ainsi, l'invariance des propriétés du cristal dans l'espace direct entraîne l'invariance des propriétés du cristal dans l'espace réciproque et toute fonction propre peut de ce fait être exprimée sous forme de fonction de Bloch [21] :

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (\text{II.32})$$

où  $u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = u_{\vec{k}}^n(\vec{r}+\vec{R})$  est une fonction ayant la même périodicité du potentiel,  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  est une fonction d'onde plane,  $n$  est l'indice de la bande et  $\vec{k}$  est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin. Le théorème de Bloch permet de ce fait de transformer la résolution d'un nombre infini d'équations mono-électroniques en celle d'un nombre fini d'équations mono-électroniques. Néanmoins, cette base d'ondes planes reste continue et doit être échantillonnée plus ou moins finement selon la précision du calcul recherchée.

#### II-7-2 : Echantillonnage de la zone de Brillouin

La première zone de Brillouin peut être décrite par une série de points  $k$   $\{\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)\}$  dans l'espace réciproque, donc l'énergie électronique du système résultera de la contribution des états occupés pour tous ces points. Pour des raisons numériques, un maillage de la zone de Brillouin devrait être utilisé, ce qui revient à calculer la densité électronique sur un nombre fini et minimal de points  $k$ . Ainsi, un nombre de points  $N_i$  est choisi dans chacune des directions de l'espace réciproque et  $N_1 \times N_2 \times N_3$  points  $k$  sont générés. Ceci revient à calculer l'énergie d'un cristal de  $N_1 \times N_2 \times N_3$  points. Pour calculer cette énergie, la zone de Brillouin devrait être échantillonnée le plus finement possible.

On pratique, le choix du maillage en points  $k$  est un point déterminant étant donné que la taille du réseau réciproque est inversement proportionnelle à celle du réseau direct. Ainsi, si on réduit le système à sa maille élémentaire, le nombre de points  $k$  sera plus important pour une meilleure

intégration de la zone de Brillouin. Plusieurs méthodes d'échantillonnage existent. Parmi elles, les plus utilisées sont celles de Baldereschi [22], Chadi et Kohen [23] et Monkhost et Pack [24].

### II-7-3- La base d'onde plane

Suite au théorème de Bloch, la fonction d'onde en chaque point  $k$  peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. En principe pour bien représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les coefficients  $C_{i,\vec{K}+\vec{G}}$  pour les ondes planes de petite énergie cinétique  $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{K} + \vec{G}|^2$  sont plus importants que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique [25]. En conséquence, la base d'ondes planes peut

être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique "cut-off énergie"  $E_{cut}$ . La limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de

l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie critique. En principe la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix d' $E_{cut}$  détermine le degré d'exactitude du calcul.

La représentation de la fonction d'onde dans une base d'onde plane, présente deux problèmes majeurs, même avec l'utilisation de l'énergie critique. Premièrement, les calculs deviennent de plus en plus coûteux (en temps) au fur et à mesure que la taille des atomes augmente.

Deuxièmement, le fait que les orbitales de Kohn-Sham doivent être orthogonales entre elles, induisent une augmentation importante de l'énergie cinétique maximale. Dans ce cadre, certains éléments du tableau périodique vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autres, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calculs extrêmement importants.

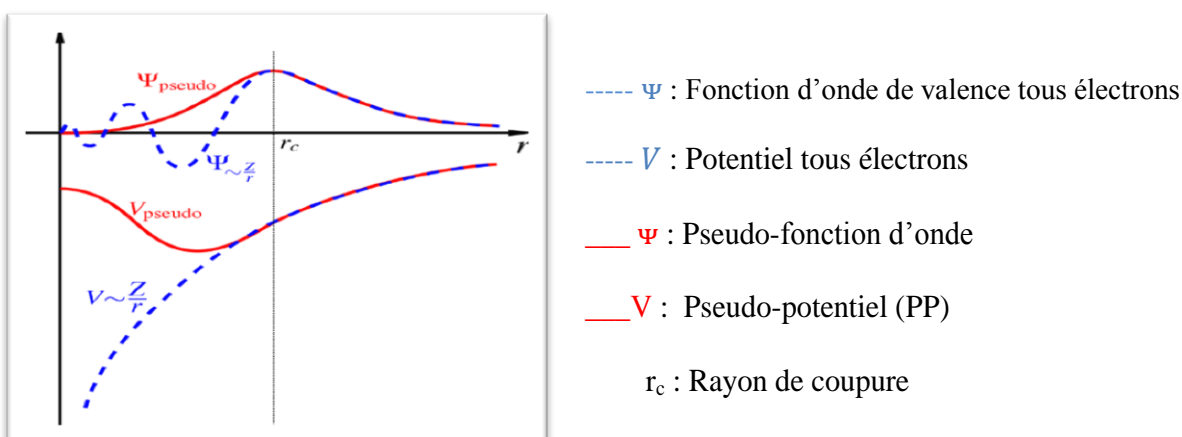
Le premier problème peut être évité en utilisant l'approximation du cœur gelé "Frozen core approximation", et le deuxième peut être limité par l'utilisation de la méthode du pseudo-potentiel.

**II-7-4 - Les pseudo-potentiels**

Dans les molécules et les composées 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 sensible 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 [26]. 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 (II.2.)**



*Figure (II.2) : Illustration schématisant le potentiel de tout-électron et pseudo-électron et leurs fonctions d'onde correspondantes [26]*

La **Figure (II.2)** 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 et 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 pseudo-fonction 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-potentiel 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 quatre grands types de pseudo potentiel, qui ont chacun leurs avantages et leurs Inconvénients :

- \_ Les pseudo-potentiels : à norme conservée introduits par Hamann et al
- \_ Les pseudo-potentiels : Ultradoux introduit par Vanderbilt [27]
- \_ Les pseudo-potentiels : dual-space gaussian introduit par Geodecker et al [28-29]
- \_ Le pseudo-potentiel projeté PAW, acronyme de l'anglais « Projector augmentedwave» [30], qui ne conservent pas la norme.

### **II-8- Le Code CASTEP**

CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) est un logiciel qui utilise la théorie de la fonctionnelle densité par la méthode des pseudo potentiels pour fournir un niveau ayant une bonne description de toutes sortes de matériaux et de molécules .

CASTEP sert à calculer les énergies totales, forces et contraintes d'un système atomique, ainsi que le calcul de la géométrie optimale, les structures de bandes, les spectres optiques, spectres de phonons et bien plus encore, il peut également effectuer des simulations de dynamique moléculaire.

CASTEP a été créé par le professeur Mc Payne et développé par les chercheurs de l'université du Royaume-Uni, principalement par l'équipe de la médecine traditionnelle chinoise du groupe de Cambridge.

Le code CASTEP nécessite comme paramètres d'entrée le groupe d'espace, paramètre de maille et choix des pseudo-potentiels et le type des fonctionnelles (LDA.GGA.etc...) [31].

### **II-9- : Conclusion**

Dans cette partie, nous avons vu que la théorie de la DFT mise en place par Kohn, Hohenberg et Sham dans les années 60 permet d'approcher la densité électronique de l'état fondamental d'un gaz d'électrons sans avoir à calculer sa fonction

d'onde exacte. Cette théorie très répandue en physique du solide est utile pour évaluer finement les propriétés des matériaux à l'échelle atomique. Il est important de pouvoir calculer quantiquement de tel système à moindre coût grâce à la DFT d'une part et aux méthodes physico numériques employées d'autre par.

# Références

- [1] D.R. Hartree. The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field : parts i, ii, iii. Proc. Cambridge Phil. Soc., 24 :89, 111, 426, 1928.
- [2] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [3] F. Fischer, M. Keller, T. Gerhard, T. Behr, T. Litz, H. J. Lugauer, M. Keim, G. Reuscher, T. Baron, A. Waag and G. Landwehr //J. App. Phys. Lett. 84: 1650, 1998.
- [4] L.H. Thomas. The calculation of atomic fields. Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., 23 :542, 1927.
- [5] K. Wilmers, T. Wethkamp, N. Esser, C. Cobet, W. Richter, V. Wagner, A. Waag, H. Lugauer, F. Fischer, T. Gerhard, M. Keim, and M. Cardona, Phys. Status Solidi B215: 5, 1999.
- [6] E. Fermi. Un methodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell atome. Rend. Accad. Naz. Lincei, 6 :602, 1927.
- [7] P.A.M. Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas-fermi atom. Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., 26 :376, 1930.
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 136(3B) :B864–B871, Nov 1964. doi : 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [9] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [10] M. Adel F. Al Alam, Thèse de Doctorat ‘‘ Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d’Intermétalliques’’ Univ Bordeaux I École Doctorale des Sciences Chimiques 2009.
- [11] P. Kireev, La physique des semi-conducteurs, 2e édition, Mir. Moscou, (1975).
- [12] D. M. Ceperley and B. J. Adler, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [13] MARTENS, T., D’HAEN, J., MUNTERS, T., BEELEN, Z., GORIS, L., MANCA, J., D’OLIESLAEGER, M., VANDERZANDE, D., DE SCHEPPER, L. et ANDRIESSEN, R. (2003).
- [14] J.A. White and D.M. Bird. Implementation of gradient-corrected exchange-correlations potentials in Car-Parrinello total-energy calculations. Phys. Rev. B. 50(70):4957, Aug 1994.
- [15] W. Kohn and L. J. Sham. Phys. Rev. 140 (4A) 1133 (1965).
- [16] FODIL BOUMERIA, Thèse de Magister ‘‘ ETUDE DES PROPRIETEE STRUCTURALE ELECTRONIQUE ET MAGNETIQUE DE Ga<sub>0.5</sub> Cr<sub>0.5</sub> As’’. Université des Sciences et de la Technologie d’Alger - Moulay Tahar , (2015).

- [17]: M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, 87, 457 (1927).
- [18]: R. Wahl, D. Vogtenhuber and G. Kresse, *Phys. Rev. B*. 2008, 78, 104116.
- [19]: M. Marsman, J. Paier, A. Stroppa and G. Kresse, *J. Phys. Cond. Matter*. 2008, 20, 064201.
- [20]: Marsman, *J. Phys. Cond. Matter*. 2008. 20(6), 064201.
- [21] LEE, Chengteh, YANG, Weitao, et PARR, Robert G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 1988, vol. 37, no 2, p. 785.
- [22] A. Baldereschi, *Phys. Rev.* **B 7** (1972) 5212.
- [23] D.J. Chadi, M.L. Cohen, *Phys. Rev.* **B 8** (1973) 5747.
- [24] H.J. Monkhost, J.D. Pack, *Phys. Rev.* **B 13** (1976) 5188.
- [25] A. Zaoui and F. Elhadj Hassan, *J. Phys, Condens-Matter*. 18 (2006) 3647.
- [26] K.Fakhereddine { Des propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques des pérovskites }.Thèse de mémoire Université de Laghouat, 2016
- [27] D.Vanderbilt.*Pys.REV.B.41*, 7892(1990)
- [28] S.Geodecker , M . Teter and J.Huter . *Phys.Rev.B.54*, 1703 (1996)
- [29] C,Hartwigsen , S.Geodecker and J.Hutter.*Phys.Rev.B.58*,3641(1998)
- [30] P.E.Bloch, *Phys,Rev.B.50*.(24),17953(1
- [31] G, Fouad Yacine { Etude des propriétés Structurales, électroniques , optiques et thermodynamiques des polytypes Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> } mémoire de magister, Université d'Oran
- [32] J. C. SLATER, "A SIMPLIFICATION OF THE HARTREE-FOCK METHOD," *PHYSICAL REVIEW*, VOL. 81, P. 385, 1951.

# Chapitre III

## Résulta et discussion

### Introduction :

Ce travail rapporte les résultats de calcul basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) en utilisant l'approche du pseudo-potentiel associé à celui des ondes planes (PP-PW), implémentés dans le code CASTEP pour calculer les propriétés physiques de matériaux ternaire chalcopyrite  $\text{LiInSe}_2$ . En premier lieu nous avons abordé le calcul des propriétés structurales (paramètre du réseau à l'équilibre, module de compressibilité et sa dérivée), ensuite on a étudié les propriétés électroniques, à savoir les structures de bande et les densités d'états totales et partielles ainsi que leurs propriétés optiques.

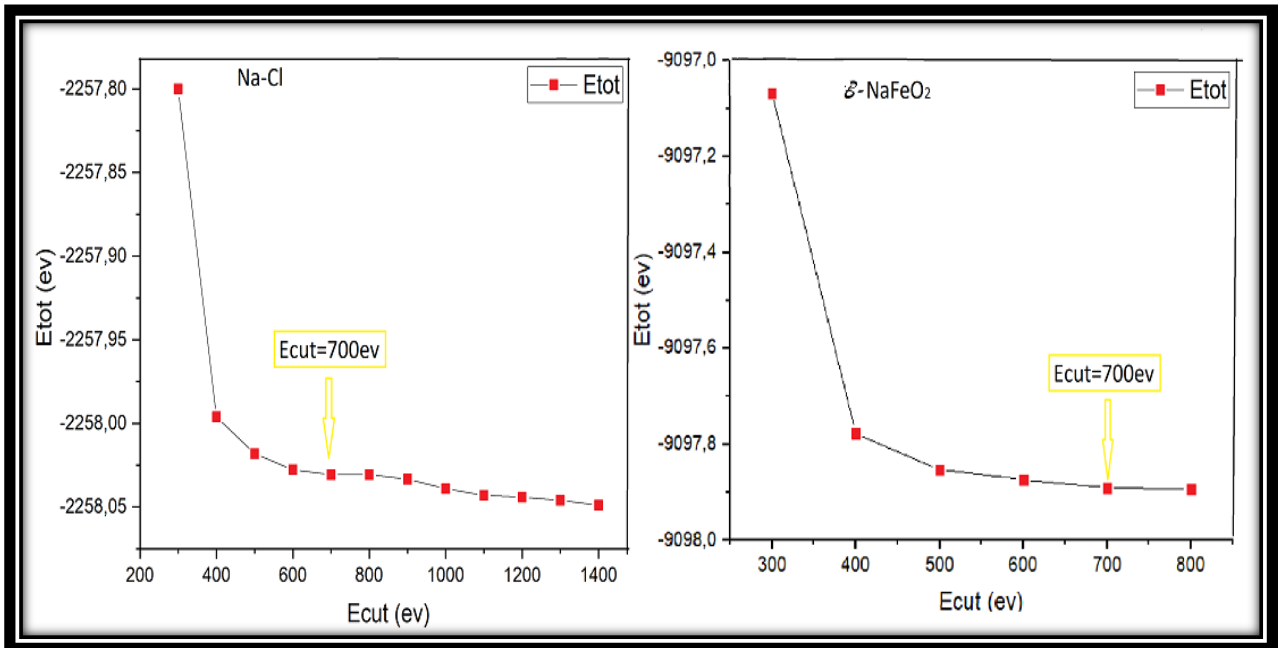
### III-1- Détails du calcul :

Nous avons choisi l'approximation du gradient généralisé (GGA) dans sa version paramétrée par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [1]. Pour le traitement de l'interaction électron-ion, nous avons choisi pour chaque élément un pseudo-potentiel ultra doux de Vanderbilt [2]. Les états de valence considérés au cours de nos calculs pour les atomes constituant le matériaux étudié sont donnés comme suit : **Li** :  $2S^1$ , **In** :  $5S^2 5P^1$ , **Se** :  $4S^2 4P^4$ . Les calculs d'auto-cohérence sont considérés comme convergés lorsque l'énergie totale du système est stable. Les résultats obtenus sont comparés à d'autres travaux théoriques et à des données acquises expérimentalement.

Avant de commencer des calculs ab-initio, il est nécessaire d'optimiser les paramètres d'entrée tels que : l'énergie de coupure  $E_{\text{cut}}$  « Cutoff » qui permet de donner une approximation correcte des fonctions propres et le nombre de points dans la première zone de Brillouin (Nkpt). L'intégration sur la zone de Brillouin a été remplacée par une sommation discrète sur un ensemble spécial de points- k en utilisant la méthode standard de Monkhorst et Pack. [3. 24]

### . III-2-Test de convergence :

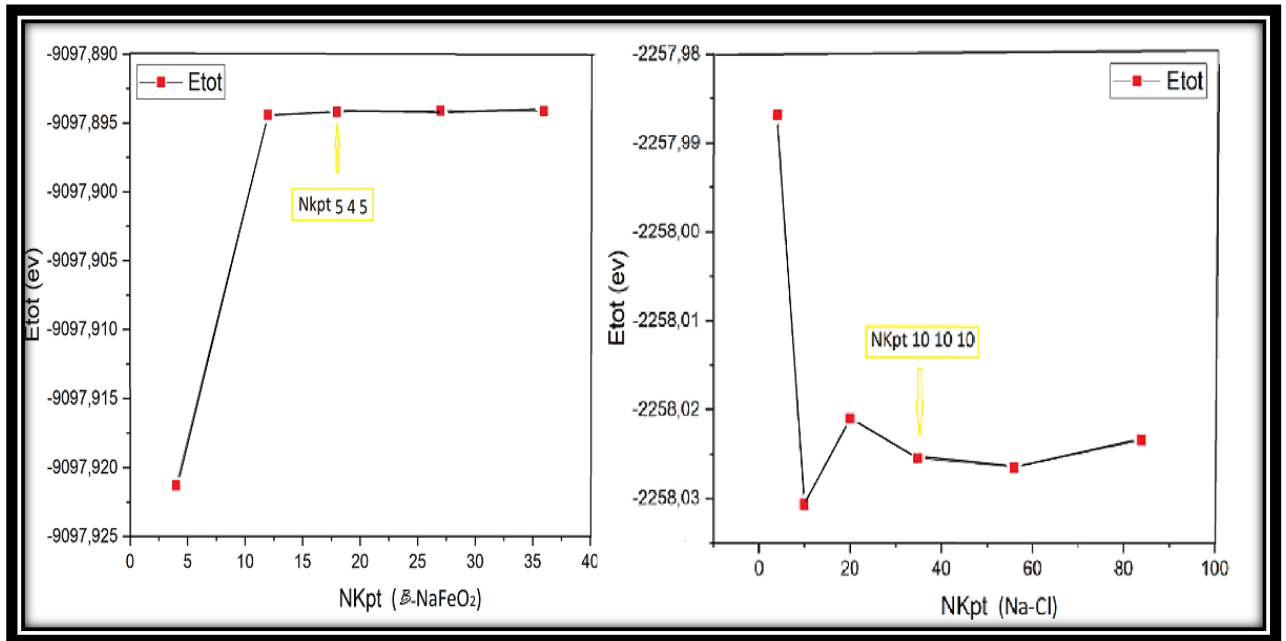
D'habitude, pour obtenir les bonnes valeurs de l'énergie cinétique de coupure  $E_{\text{cut}}$  et le nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus précision, on fait varier l'énergie ( **$E_{\text{cut}}$** ) allant de **300** à **800 eV** pour la structure orthorhombique équilibre de phase (B1)(type  $\beta - \text{NaFeO}_2$ ) et de **300** jusqu'à **1400** pour la phase (B2) de la structure cubique( type Na-Cl). Pour chacune de ces valeurs, nous calculons l'énergie totale et nous traçons la courbes de variation des énergies totales en fonction d'énergie cut-off **figure III-1**).



**Figure III-1 :** Convergence de l'énergie totale en fonction de  $E_{cut}$  du composé  $LiInISe_2$  pour les deux phases (orthorhombique et cubique)

Après avoir fixé les valeurs de  $E_{cut}$ , nous procédons à l'échantillonnage de la zone de Brillouin (ZB). Nous suivons la même procédure de convergence que celle précédente pour déterminer le nombre de point  $k$  dans la première zone de Brillouin

. Les valeurs de nombre de point  $k$  sont variées de 4 à 36 pour la phase orthorhombique et 4 à 84 pour la phase (B2). Pour chacune de ces valeurs, nous calculons, ainsi l'énergie totale et nous traçons les courbes de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs du nombre des points  $K$ . Nous avons trouvé une convergence raisonnables pour un nombre de points  $k$  de (20) et de (35) pour l'orthorhombique et le cubique respectivement comme illustré dans la **figure III-2**.



**Figure III-2 :** Convergence de l'énergie totale en fonction de nkpt du composé LiInSe<sub>2</sub> pour les deux phases (orthorhombique et cubique)

### III-3- Propriétés physiques du composé LiInSe<sub>2</sub> dans la phase 1 a pression l'ambiante

#### III-3-1- Propriétés structurale :

##### ❖ Structure initiale :

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales (paramètres de maille, volume, positions atomiques et la densité) des matériaux à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, élastiques, optiques...).

Comme un point de départ, nous avons utilisé les paramètres de maille de notre composé LiInSe<sub>2</sub> étudié dans la phase structure équilibrée (orthorhombique) et la phase cubique (B2) obtenu à partir des résultats expérimentaux données dans les références [4, 5]. La maille élémentaire de la structure du composé LiInSe<sub>2</sub> dans les deux phases ainsi que les paramètres de maille des deux phases sont représentés dans le **tableau (I.1)** (voir le chapitre I)

##### ❖ L'optimisation structurale :

L'étude des propriétés physiques d'un matériau passe nécessairement par une optimisation de sa structure cristalline. Une procédure dans laquelle les positions atomiques et les paramètres de maille sont relaxés afin de minimiser l'énergie totale du système et les forces exercées sur les atomes. Les paramètres structuraux ont été déterminés en utilisant la technique de minimisation de Broyden- Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [6] qui permet de déterminer rapidement la géométrie d'équilibre.

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

- Tolérance en énergie  $10^{-6}$  eV/atome
- Forces maximales 0.005 eV/Å°
- stress maximale 0.001 GPa
- Déplacement maximal  $10^{-4}$  Å°

Les résultats de calcul des paramètres de maille sont regroupés dans le **Tableau III-1** avec les **résultats théoriques** et expérimentaux disponibles dans la littérature. On remarque que ces résultats concordent bien avec l'expérience et d'autres travaux théoriques avec une erreur relative par rapport à l'expérimentale est égale à 1,55% ; 1,46 % et 1,47 % pour les paramètres a, b et c respectivement et 4,56% pour le volume de la structure stable (p=0 GPa) et avec un écart pour le paramètre a égal à 9.63% et de 25.53% pour le volume pour la phase de phase (B2). Ceux-ci témoignent de la validité de l'approche adoptée dans cette étude.

**Tableau III-1** : Les valeurs des paramètres de maille optimisés pour les deux phases et la phase (B1) et (B2).a pression nulle

	Structure Orthorhombique (B1)				Structure cubique (B2)	
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V(Å <sup>3</sup> )	a (Å)	V(Å <sup>3</sup> )
<b>Cal</b>	7,295	8,521	6,881	427,72	4,934	120,14
<b>Exp</b>	7,183	8,398	6,781	409,04	5.444	161,34
<b>Autres</b>	7,218 <sup>(1)</sup>	8,441 <sup>(1)</sup>	6,772 <sup>(1)</sup>	412,59 <sup>(1)</sup>	5.464 <sup>(2)</sup>	163,13
<b>Ecart %</b>	1,55	1,46	1,47	4,56	9,63	25,53

[R]<sup>1</sup>: [7]

[R]<sup>2</sup>: [8]

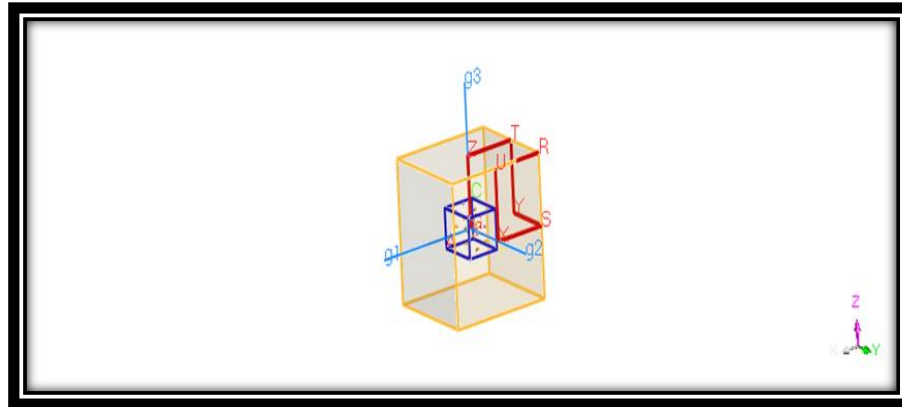
### III-3-2- Propriétés électroniques à pression nulle

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les résultats de calcul des propriétés électroniques qui comprennent la structure des bandes d'énergie et la densité d'état électronique du matériau LiInSe<sub>2</sub> cristallisé dans la phase orthorhombique.

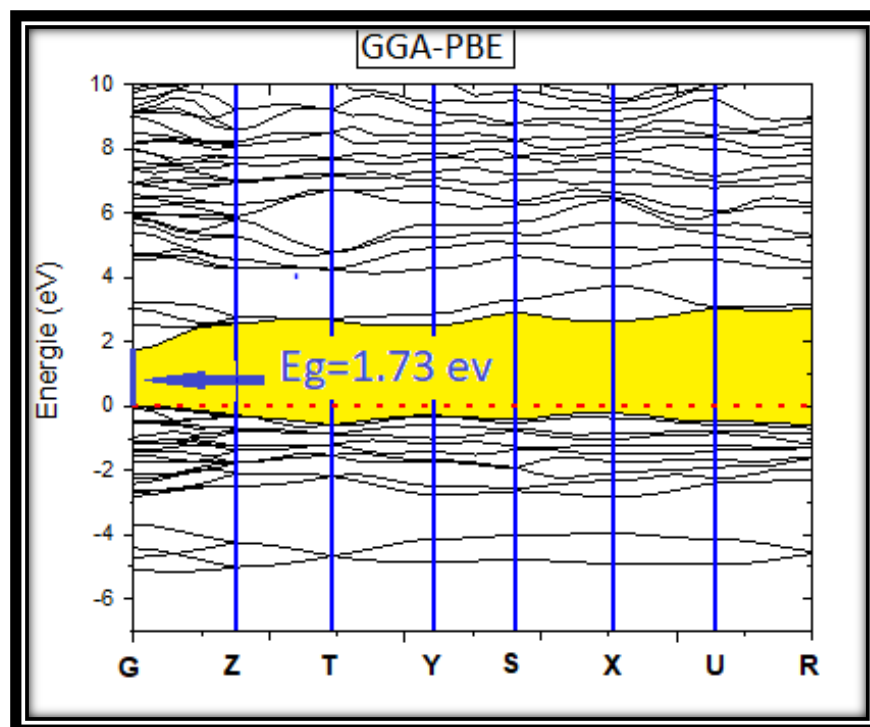
#### III-3-2-1- Structure de bande du composé LiInSe<sub>2</sub>

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque. Pour simplifier, seules les

directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour un cristal de phase orthorhombique, les coordonnées des points de haute symétrie sont : Z(0,0,0.5),G(0,0,0),X(0,0.5,0),T(-0.5,0,0.5),Y(-0.5,0,0),S(-0.5,0.5,0), R(0,0.5,0) et U(0,0.5,0.5) La **Figure( III-3)**. Montre la première zone de Brillouin dans la phase orthorhombique.



**Figure III-3** : La première zone de Brillouin dans la phase orthorhombique.



**La figure (III-4)** représente la structure de bande d'énergie du composé  $\text{LiInSe}_2$  dans la phase orthorhombique en utilisant l'approche GGA-PBE.

**La figure (III-4)** montre que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction est situé au même point G, donnant un gap direct de valeur 1,739 eV. Notre résultat est convenable en comparaison avec la valeur expérimental  $E_g=1,88$  eV[9] avec un écart d'environ de 7,5%.

La valeur du gap calculée par la méthode GGA-PBE ainsi que celle déterminée théoriquement et

expérimentalement sont données dans le **tableau (III.2)**

**Tableau (III.2) :** Les valeurs du gap de compose  $LiInSe_2$  (calculés, expérimentale et théorique)

		Eg (ev)		
<b>Cal</b>		1,739		
<b>Exp</b>	1,88 <sup>(1)</sup>	2,03 <sup>(2)</sup>	1,85 <sup>(3)</sup>	
<b>Autres</b>	1,68 <sup>(4)</sup>	1,64 <sup>(5)</sup>	2,63 <sup>(6)</sup>	

[R]<sup>1</sup> :[9]      [R]<sup>4</sup>:[12]

[R]<sup>2</sup> :[10]     [R]<sup>5</sup>:[13]

[R]<sup>3</sup> :[11]     [R]<sup>6</sup>:[14]

### III-3-2-2-Densité d'état électronique :

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

Nous avons utilisé l'approche (GGA-PBE) pour calculer les densités d'états partiels (PDOS) et totale (TDOS). La ligne pointillée verticale indique le niveau de Fermi qui est pris comme origine des énergies. Pour comprendre la contribution de la densité électronique de chaque atome, nous avons calculé les densités partielles PDOS et totale (TDOS) du composé  $LiInSe_2$  sont projetées dans la l'intervalle d'énergie [-8 eV, 10 eV], calculées à pression nulle, elles sont illustrées dans la **Figure (III-5)**.

La bande de valence du composé étudié est constituée de deux régions  $V_1, V_2$

❖ la bande de valence supérieure, notée  $V_1$ , large de 3,04 eV. Elle est due essentiellement aux états Se 4p et In 4p, avec un état s faible de Li.

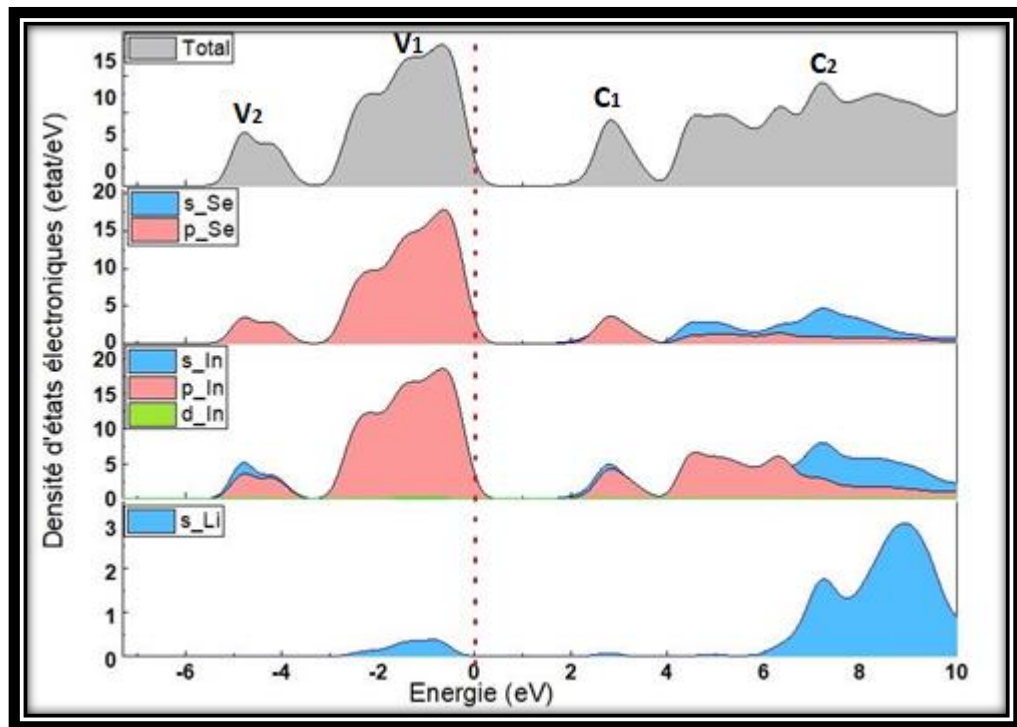
❖ La sous-bande étroite notée  $V_2$ , située entre -5,6ev et -3,3ev Elle résulte essentiellement des états In 5s et Se 4p. Cette hybridation  $p-s$  est révélatrice du caractère covalent des liaisons In-Se .L'absence d'états du Lithium montre que la liaison Li-Se est ionique.

Dans le bas de la bande de conduction, nous observons deux structures principales

❖ le pic étroit noté  $C_1$ , situé à 1,66- 3,94 eV. Il est dû aux états Se 4p et In 5s

❖ le pic noté  $C_2$  résulte des états Li 2s essentiellement, faiblement mélangés à des états In 5s et Se 4s

Ainsi, pour  $\text{LiInSe}_2$ , le haut de la bande de valence est dominé par les états Se 4p et In 4p alors que le bas de la bande de conduction est dominé par les états Li 2s. Notons que nos courbes de densités d'états partielles et totale de  $\text{LiInSe}_2$  sont en très bon accord avec celles obtenues par [14], [15]



*Figure III-5 : Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour le composé  $\text{LiInSe}_2$  calculées en employant la GGA-PBE*

### III-3-3-Propriétés élastiques à pression nulle

#### III-3-3-1-Constantes élastiques $C_{ij}$ :

Les constantes élastiques  $C_{ij}$  déterminent la réponse d'un matériau à des forces (contraintes) externes et elles jouent un rôle très important dans la résistance mécanique du matériau. Elles nous fournissent également des informations sur le caractère de liaison entre les plans atomiques adjacents, comme elles peuvent être une source d'information sur l'anisotropie dans le matériau et enfin la stabilité mécanique de la structure.

La structure orthorhombique possède neuf constantes élastiques indépendantes qui sont  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{23}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{55}$ ,  $C_{66}$ . Dans le présent travail, les constantes élastiques calculées du matériau en question, en utilisant l'approximation GGA-PBE, sont résumées dans le **tableau (III.3)**

Tableau III-3 : Les constantes élastiques  $C_{ij}$  du  $LiInSe_2$

Constantes élastique GPa	$C_{11}$	$C_{22}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{55}$	$C_{66}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{23}$	Ref
Notre Calcul	49.4	52.95	50.92	13.96	12.03	16.96	23.92	17.34	17.47	
Exp	50.3	44	58.2	12.6	11.3	13.6	25.8	19.6	19.5	[8]

La stabilité mécanique de cette structure dépend de la positivité définitive de la matrice de rigidité et des critères de stabilité Born. Ces critères sont [8] :

$$\begin{aligned}
 (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0 \quad , \quad (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0 \quad , \quad (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0 \\
 (C_{11} + C_{22} + C_{33} - 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23}) > 0 \quad , \quad C_{11} > 0 \quad , \quad C_{22} > 0 \quad , \\
 C_{33} > 0 \quad , \quad C_{44} > 0 \quad , \quad C_{55} > 0 \quad , \quad C_{66} > 0
 \end{aligned}$$

On remarque que ces critères de stabilité sont vérifiés pour un système orthorhombique. Les constantes  $C_{11}$  et  $C_{33}$  représentent la résistance à la compression unidirectionnelle le long des directions principales [100] et [001] respectivement. On trouve que la valeur de la constante  $C_{33}$  est presque la même que celle de la valeur de la constante  $C_{11}$ . Cela veut dire que ces deux constantes ont la même rigidité suivant ces directions. On note aussi que les valeurs des constantes élastiques  $C_{44}$  et  $C_{66}$ , qui mesurent la résistance aux déformations de cisaillement, sont petites devant les constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ). Ce qui indique que la résistance du composé considéré aux déformations de compression est plus élevée que sa résistance à la déformation de cisaillement.

On note aussi que nos résultats calculés pour les constantes élastiques, à pression nulle, sont en bon accord avec celles données par l'expérience.

### III-3-3-2-Les grandeurs élastiques des solides

Les modules élastiques polycristallins des matériaux considérés comme le module de compressibilité  $B$ , le module de cisaillement  $G$ , le module de Young  $E$ , le coefficient de Poisson  $\nu$  et le facteur d'anisotropie  $A^U$  ont été calculés à partir des constantes élastiques monocristallines  $C_{ij}$  en utilisant l'approximation Hill [17] (voir chapitre I). Les valeurs obtenues en utilisant l'approximation GGA-PBE sont représentées dans Le **Tableau (III-4)**.

Tableau III-4 : Modules d'élasticités calculés par GGA-PBE en GPa

Gpa	$B_H$	$G_H$	$\nu_H$	$E_H$	$A^u$	Ref
Cal	30.031	14.734	0.2891	37.991	0.11715	Notre cal
Autre Théorie	31.3	13.1	0.317	34,4	/	[8]

Le tableau **Tableau III-4** montre que :

- Nos résultats indiquent que le composé  $LiInSe_2$  est plus résistant à une contrainte de compression hydrostatique qu'au cisaillement  $B > G$

- Le module de cisaillement  $G$  représente la résistance à la déformation plastique qui est liée à la flexibilité des liaisons et diminue en fonction de l'ionicité.

- La résistance au cisaillement représentée par  $G$  décroît toujours dans le sens de l'augmentation du volume du système. Ce comportement est vérifié dans le cas du composé étudié.

- On sait que le module de cisaillement isotrope est plus pertinent pour la dureté et un module de cisaillement plus élevé est principalement dû à une  $C_{44}$  plus importante. En général, la valeur du module de cisaillement est une indication de la liaison directionnelle entre les atomes. Le degré de violation de Cauchy ( $C_{44}/C_{12} - 1$ ) indique l'écart par rapport à un modèle de force centrale à deux corps [8]. C'est-à-dire que plus le rapport  $C_{44}/C_{12}$  est proche de 1, plus le caractère ionique entre deux atomes est fort. Pour notre matériau, le rapport  $C_{44}/C_{12} = 0.58$  montre que ce cristal présente dans une certaine mesure un caractère ionique.

- Le module de Young  $E$  est défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation, et est utilisé pour fournir une mesure de la rigidité d'un matériau. Le matériau est plus rigide si la valeur du module d'Young est plus élevée. La valeur trouvée pour notre matériau est ( $E = 37.99$ ) GPa, indique une rigidité faible du matériau étudié.

- Le coefficient de Poisson  $\nu$  mesure la stabilité du cristal contre le cisaillement et il prend des valeurs entre -1 et 0.5 qui correspondent respectivement à la limite inférieure où le matériau ne change pas de forme et à la limite supérieure quand le volume ne change pas. Pour les systèmes avec une interaction intra-atomique, la valeur de  $\nu$  est habituellement près de 0.25. Pour les matériaux covalents le coefficient de Poisson  $\nu$  est petit ( $\nu = 0.1$ ) tandis que pour les matériaux métalliques  $\nu = 0.33$ . La valeur  $\nu$  calculée pour le composé  $LiInSe_2$  est supérieure à 0.25. Ce qui suggère que la contribution ionique à la liaison interatomique est dominante

- Le coefficient de Poisson est supérieur à 0.25 pour les matériaux ductiles et il est inférieur à 0.25 pour les matériaux fragiles. Le coefficient de Poisson  $\nu$  calculé est supérieur à 0.25 pour nos matériaux. Donc, nous pouvons classer ce matériau comme un matériau ductile

- le rapport  $B/G$  est inférieur à 1,75 indique un matériau est fragile ( $fragile < 1.75 < ductile$ ) [18]. En fait, la valeur de ( $B/G = 2,038$ ) de  $LiInSe_2$  est supérieure à 1,75. Par conséquent, notre matériau se comporte de manière ductile.

L'anisotropie élastique est l'une des propriétés les plus importantes des matériaux qui reflète le caractère de liaison interatomique dans les différentes directions cristallographiques. L'étude de

l'anisotropie élastique permet d'explorer les microfissures et d'évaluer la durabilité mécanique du matériau ainsi que d'aider à améliorer les propriétés mécaniques des solides [19]. L'indice d'anisotropie universelle  $A^U$  est égale à 0 pour un cristal complètement isotrope, tandis qu'une valeur non nulle indique un certain degré d'anisotropie. Les valeurs de l'indice d'anisotropie universelle  $A^u$  obtenus à 0 GPa pour le matériau étudié est donnée dans le **Tableau (III.4)**. Le facteur d'anisotropie pour le composé  $\text{LiInSe}_2$  calculé ( $A^u = 0.1171$ ), présente une faible anisotropie élastique

D'après le tableau (III.4), on constate que les valeurs de B,G,v,A sont proches des valeurs expérimentales

### III-3-3-3- Température de Deby :

Par définition, la température de Deby  $\theta_D$  est la température dont laquelle les vibrations des atomes dans le solide atteignent leur maximum de modes possibles. La valeur de  $\theta_D$  peut évoluer fortement d'un matériau à l'autre, principalement en fonction du type de liaison. La valeur de  $\theta_D$  calculée par GGA-PBE en basant sur l'équation (III.I) est de 308,38 K°. Cette valeur est élevée par rapport aux valeurs expérimentales [20] et autres études théoriques [8] tel que  $\theta_D$  égale a 265 K° et 244 K° respectivement .

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

$$V_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{1}{V_t^3} + \frac{1}{V_L} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad V_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad V_L = \sqrt{\frac{B + \frac{4}{3}G}{\rho}}$$

### III-3-4-Propriétés optiques du composé $\text{LiInSe}_2$ à pression nulle

Les propriétés optiques de la matière peuvent être décrites par la fonction diélectrique complexe,  $\epsilon(\omega)$ , qui représente la réponse d'un système à un champ électromagnétique externe. En effet lors de l'interaction d'une onde avec un matériau, la réponse du matériau est gouvernée par sa fonction diélectrique complexe (permittivité)  $\epsilon(\omega)$ . La fonction diélectrique complexe  $\epsilon(\omega)$  joue un rôle important dans l'étude des propriétés optiques. La connaissance des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique permet de calculer les différentes fonctions optiques telles que l'indice de réfraction, la réflectivité... etc.

Dans cette section, nous allons étudier et déterminer les propriétés optiques du composé  $\text{LiInSe}_2$  à pression nulle, en utilisant l'approximation GGA-PBE. Pour évaluer ces propriétés optiques, on a utilisé un nombre élève de points k de la zone de Brillouin. Les spectres de la réflectivité  $R(\omega)$ , de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  , de l'absorption et de la fonction diélectrique

$\varepsilon(\omega)$ , décrivant la réponse optique du composé étudié, a été calculée dans une large gamme spectrale pour les trois directions de propagations des ondes électromagnétiques [100], [010] et [001]. Pour calculer la fonction diélectrique, on doit additionner toutes les transitions possibles des états occupés et inoccupés.

#### III-3-4-1-La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ :

La fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  qui décrit la réponse optique d'un matériau est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de conduction et les bandes de valence. Elle met en contribution une partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  et une autre imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$ .  $\varepsilon_2(\omega)$  décrit l'absorption du rayonnement électromagnétique et  $\varepsilon_1(\omega)$  décrit la dispersion de ce rayonnement dans le matériaux. Les deux parties réelle et imaginaire sont liées entre elles.

Il existe un lien intime entre les propriétés optique d'un matériau et sa structure électronique. Ainsi, les différentes structures que l'on observe dans le spectre de la partie imaginaire de la fonction diélectrique peuvent être interprètes à travers la structure de bande ou les courbes de densités électroniques du matériau considère

Les Figures III (6-7) montrent l'évolution des parties réelle et imaginaire pour le composé LiInSe<sub>2</sub> dans la gamme d'énergie [0 eV-18 eV]. Pour les ondes polarisées parallèlement aux axes [100], [010] et [001], on observe que les courbes sont déferant indiquant que les propriétés optiques sont anisotropes.

La constante statique de la fonction diélectrique  $\varepsilon_1(0)$  est un paramètre important. La valeur calculée est environ de 6.33 selon la direction [100] et 6.31selon les directions [010] et 6.39 pour [001].

Pour la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$ , les pics correspondent aux maximums d'absorption résultant des transitions électroniques entre la bande de valence vers la bande de conduction. Le pic le plus intense est situé à 7.12, 8.19 et 7.89 correspond à une énergie de 3.8eV, 5.94eV et 5.87ev suivant les directions cristallographiques [001], [010] et [001] respectivement. Ces pics sont dus à des transitions entre les états occupés de la structure de la bande de valence (BV) aux états inoccupés de la bande de conduction (BC).

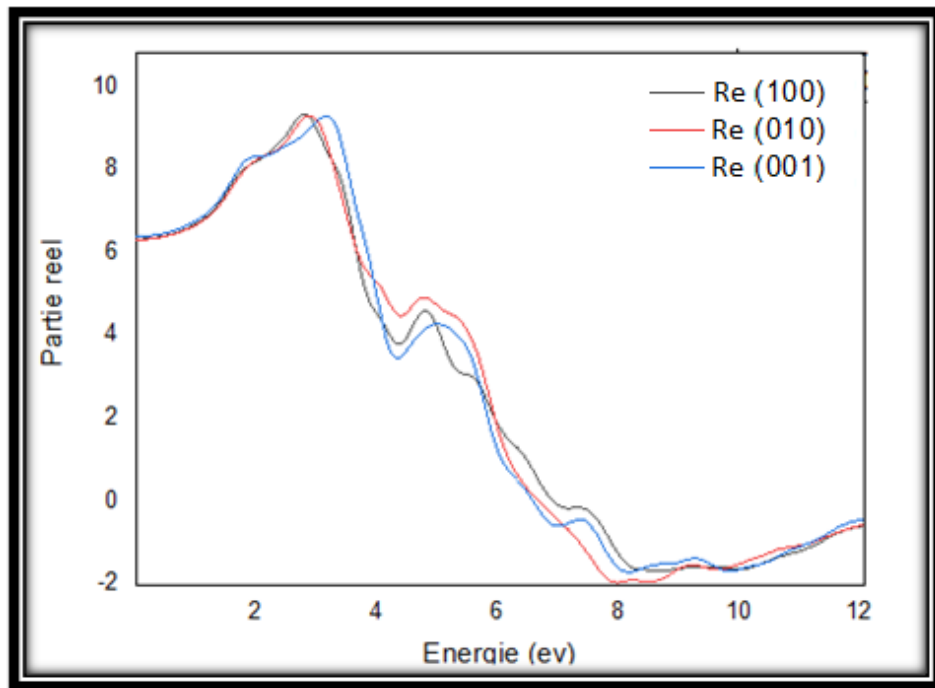


Figure III-6 : La partie  $\epsilon_1(\omega)$  de fonction diélectrique pour  $\text{LiInSe}_2$

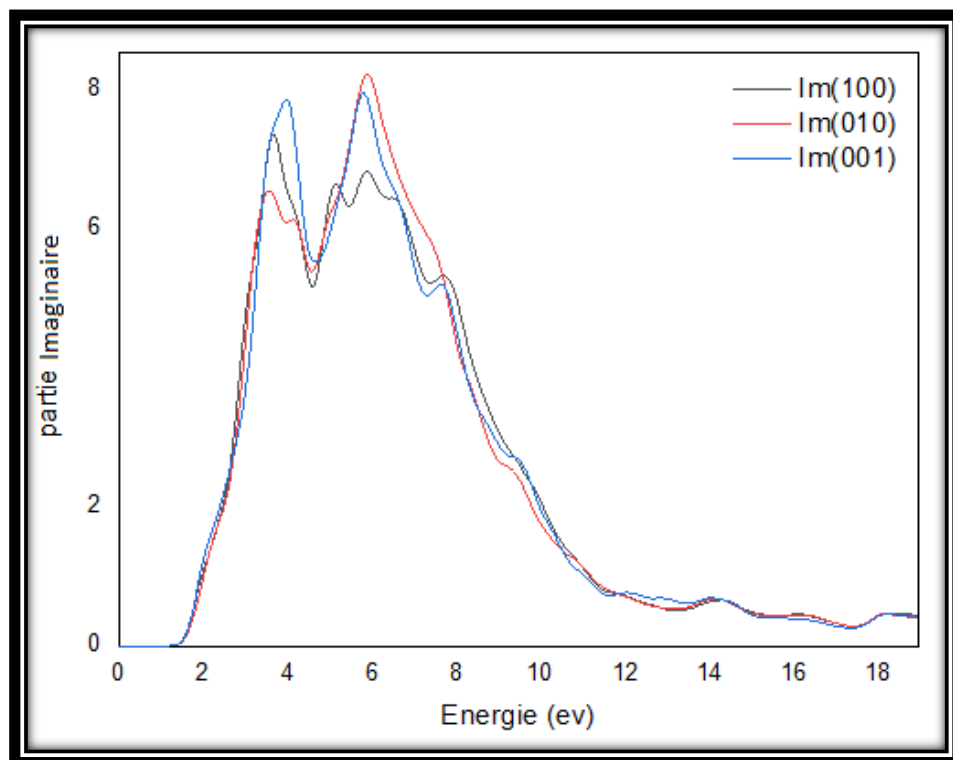


Figure III-7 : La partie  $\epsilon_2(\omega)$  de fonction diélectrique pour  $\text{LiInSe}_2$

III-3-4-2- L'indice de réfraction :

L'indice de réfraction  $n(\omega)$  d'un matériau est habituellement rencontré sous sa forme réelle. Il

L'indice de réfraction  $n(\omega)$  d'un matériau est caractérisé par la vitesse de propagation d'une radiation monochromatique dans le matériau et il est directement relié à la fonction diélectrique du matériau. Les figures la **figure (III-8-)** représente les variations de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  du composés  $\text{LiInSe}_2$ .

L'indice de réfraction  $n(\omega)$  est calculé dans la plage d'énergie 0-10 eV. Les indices de réfraction statique ordinaire  $n_{xx}(0)$  et extraordinaire  $n_{yy}(0)$  et  $n_{zz}(0)$  sont presque les même et ils ont une valeur de 2.53 suivant les trois directions [100] et [010] et [001]. Les valeurs maximales 2.99, 2.98 et 3.01 selon les directions [100], [010] et [001] respectivement correspondent aux transitions directes de la bande de valence vers la bande de conduction. Après ces valeurs de crête, l'indice de réfraction diminue quand les énergies augmentent. Ceci est dû au fait que les photons de plus haute énergie sont absorbés par le matériau.

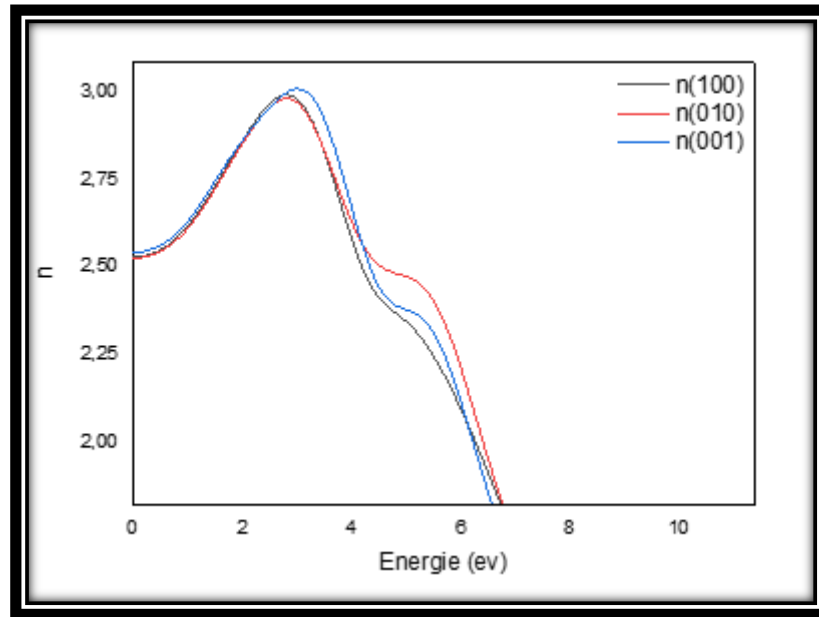
On constate que nos résultats sont proches des résultats théoriques et expérimentaux

**Tableau(III.5) :** Les valeurs de l'indice de réfraction statique et la partie réelle de la fonction diélectrique  $\epsilon_1(0)$  pour le composé  $\text{LiInSe}_2$  avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux

	n (0) et $\epsilon_1(0)$		
	Cal	Exp	Autre
$\epsilon_{xx}(0)$	6,33	6,05 <sup>(1)</sup>	6,23 <sup>(2)</sup>
$\epsilon_{yy}(0)$	6,31	/	/
$\epsilon_{zz}(0)$	6,39		
$n_{xx}(0)$	2,53		
$n_{yy}(0)$	2,53		
$n_{zz}(0)$	2,54		

[R] :[14]

[R] :[9]



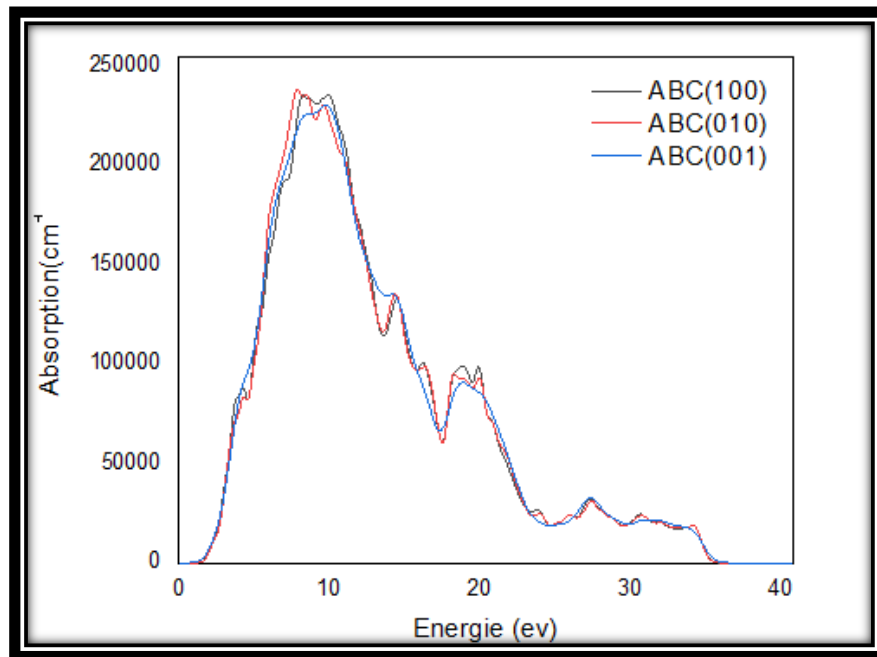
**Figure III-8-**:Le spectre d'indice de réfraction  $n(\omega)$  de  $\text{LiInSe}_2$

### III-3-4-3-Le Coefficient d'Absorption

Le flux de photons qui se propage dans le solide décroît suivant une loi exponentielle proportionnellement à la distance parcourue  $x$ . Le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  dépend de la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe  $k(\omega)$  [14] :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (\text{III.2})$$

Les spectres d'absorption sont montrés dans la **figure (III.9)**. Le seuil d'absorption commence à  $E = 1,24$  eV. Ce seuil représente la transition directe des électrons du maximum de la bande de valence qui est pleine au minimum à la bande de conduction qui est vide. Celui-ci est connu sous le nom du seuil d'absorption fondamental. Il augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale qui est égale approximativement à  $2.36 \cdot 10^5 \text{cm}^{-1}$  qui correspond à une énergie de 9.99 eV suivant la direction [100] et  $2.38 \cdot 10^5 \text{cm}^{-1}$  suivant la direction [010] avec une valeur d'énergie d'environ de 7.88 eV et pour la direction [001] est égale  $2.3 \cdot 10^5 \text{cm}^{-1}$  qui correspond à une énergie d'environ de 9.89 eV . On note que le composé  $\text{LiInSe}_2$  est caractérisé par un grand coefficient d'absorption dans le domaine d'ultra-violet.



*III- Figure (III.9): Le spectre d'absorption de LiInSe<sub>2</sub> pour l'approximation GGA-PBE*

#### III-3-4-4- La réflectivité

Le coefficient de réflexion  $R(\omega)$  est un paramètre très important car il caractérise la puissance réfléchi à l'interface du solide. Les spectres d'évolution de la réflectivité en fonction de l'énergie sont montrés sur **la figure (III-10)**. La réflectivité de fréquence zéro est de 0,18 pour toutes les directions. La valeur de réflectivité maximale est 48,3% ce qui se produit à 11,2 eV [100] et 43,8 % ce qui se produit à 10,8 suivant la direction [010] et 46,2 % 11 suivant les directions polarisation et [010] et [001] respectivement.

La réflectivité du composé étudié a une valeur maximale d'environ 48,3% pour une énergie 11,2 ev suivant la direction [100], et de 43,8 % pour une énergie 10,8 ev suivant la direction [010] et 46% pour une énergie 11 ev suivant la direction [001] dans le domaine Ultra-violet.

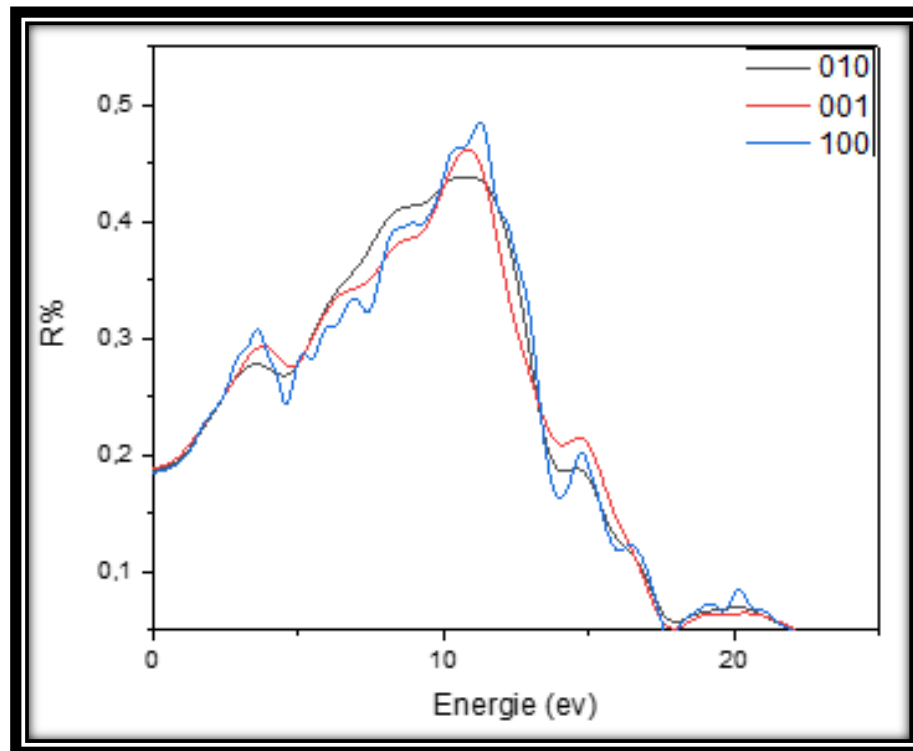


Figure (III.10) : Spectre de la réflectivité  $R(\omega)$   $\text{LiInSe}_2$

#### III-3-4-5- La fonction de perte d'énergie :

Le spectre de perte d'énergie  $L(\omega)$  décrit la perte d'énergie d'un électron rapide traversant le matériau. Nous avons déterminé le spectre de perte d'énergie de notre composé  $\text{LiInSe}_2$  qui est représenté dans la figure (III.11)., A partir de cette figure il y a quatre pics principaux suivant les trois directions. Le pic principal est généralement défini comme la fréquence du plasma de matériaux [18]. Nous ne voyons pas de pics distincts à des énergies inférieures à 11 eV, les principaux pics des spectres de perte d'énergie se situent à environ 15,25eV,

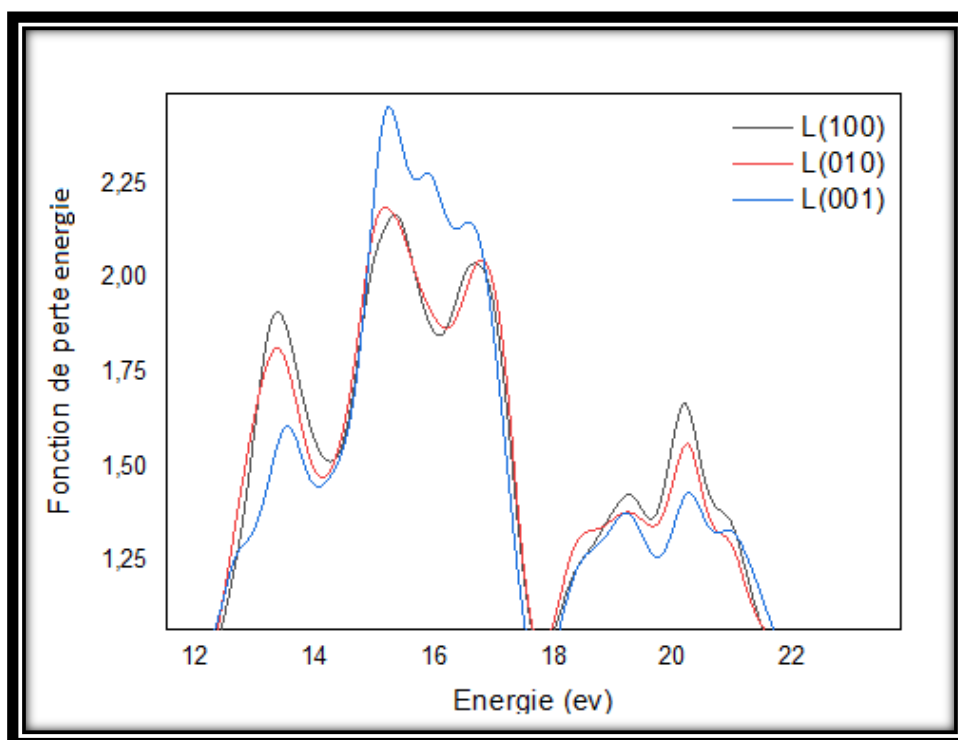


Figure III-11 : Spectre de perte d'énergie  $L(\omega)$   $LiInSe_2$

Les valeurs de l'indice de réfraction, de la réflectivité, de la perte d'énergie et la partie réelle de la fonction diélectrique pour le composé  $LiInSe_2$  suivant la direction principaux sont enregistrées dans le **tableau (III-6)** . Comparés avec d'autres résultats théoriques disponibles dans la littérature, les valeurs de l'indice de réfraction, de la réflectivité, de la perte d'énergie et la partie réelle de la fonction diélectrique sont en accord avec ces derniers

**Tableau (III-6)** : Les valeurs principales de la partie réelle de  $\epsilon(\omega)$ , le indice de réfraction  $n(\omega)$ , le spectre de perte d'énergie  $L(\omega)$ , Le coefficient de réflexion  $R(\omega)$  pour le composé  $LiInSe_2$

	Nos calcul		Autre résultats théorique	
	Valeur max	E correspondant (ev)	Valeur max	E correspondant (ev)
$R(\omega)$	46.33	10.9	52.6	11.44 <sup>1</sup>
$L(\omega)$	2.46	15.3	2.25	17.85 <sup>1</sup>
$n(\omega)$	3	3.09	/	/
$\epsilon(\omega)$	9.28	3.13	09	2.46 <sup>2</sup>

[R]<sup>1</sup> : [7] [R]<sup>2</sup> : [9]

### III-4-Effet de Pression sur les Propriétés physiques du composé $LiInSe_2$ :

#### III-4-1-Introduction :

Lorsqu'un matériau est destiné à une application technologique, il devient nécessaire d'étudier le comportement de ce dernier sous l'effet de perturbation extérieure telle que la pression, la température, le champ électrique et le champ magnétique etc. Dans notre étude nous

avons traitées le comportement des quelques propriétés physiques calculées, sous l'effet de pression hydrostatique de 0 GPa à 6 GPa du matériau  $\text{LiInSe}_2$

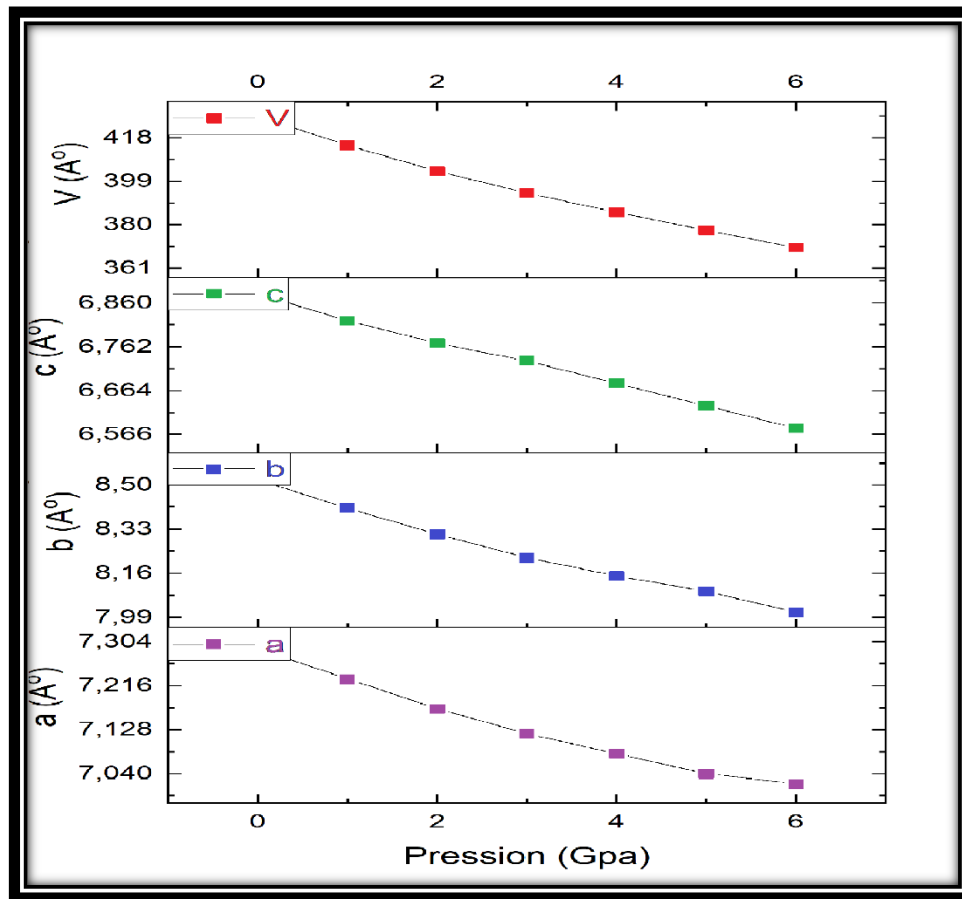
#### III-4-2-Effet de pression sur les propriétés structurales du $\text{LiInSe}_2$ :

##### ❖ Changement de phase $\beta\text{-NaFeO}_2\text{-NaCl}$

Pour comprendre les propriétés des matériaux du point de vue microscopique, on recourt à l'étude des propriétés structurales aux conditions normales et sous pression. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I. l'application d'une pression hydrostatique à un solide, induit un changement de volume et de symétrie (transition de phase). La transition de phase est produite lorsqu'une phase devient instable dans des conditions thermodynamiques données. La phase la plus stable correspond à un minimum d'énergie (G ou H à T=0). Pendant cette transition l'énergie interne sera modifiée, ce qui veut dire une modification des paramètres d'équilibre, tel que le paramètre de réseau. Dans les résultats théoriques et expérimentaux donnés dans la littérature,  $\text{LiInSe}_2$  passe de la phase du premier ordre de type orthorhombique  $\beta\text{-NaFeO}_2$  à la structure cubique de type Na-Cl, à température ambiante et pression de 4,1 GPa. La phase NaCl est resté métastable à partir de la pression ambiante à au moins 25 Gpa [13].

##### ❖ Paramètres de maille et volume :

Afin de montrer comment se comporte les paramètres de maille de la structure orthorhombique du composé  $\text{LiInSe}_2$  sous pression, la géométrie de la maille élémentaire, à l'équilibre, a été calculée à des valeurs fixes de la pression allant de 0 à 6 GPa avec un pas de 1 GPa ,où à chaque pression, une optimisation complète des constantes du réseau est effectuée. Les résultats de calcul de l'effet de pression sur la variation des paramètres de maille a , b , c et de volume V sont illustrés dans **la figure (III-12)**. Il est claire que l'augmentation de la pression appliquée provoque une décroissance de la valeur des paramètres de maille a ,b et c et comme conséquence une diminution du volume V.



*Figure III-12: Graphiques montrant l'évolution des paramètres de mailles  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et le volume  $V$  en fonction de la pression pour la structure  $\text{LiInSe}_2$*

#### III-4-3-L'effet de pression sur les propriétés élastiques du $\text{LiInSe}_2$ :

Dans le but d'éclaircir l'effet de la pression sur les propriétés mécaniques, de  $\text{LiInSe}_2$  dans sa phase orthorhombique nous avons étudié l'évolution en fonction de la pression de leurs constantes élastiques  $C_{ij}$ , module de compression  $B$  en (Gpa) ainsi que tous les autres coefficients liés à l'élasticité des matériaux à savoir : module de cisaillement  $G$  (GPa), module de Young  $E$  (GPa), coefficient de Poisson  $\nu$ .

##### ❖ Effet de la pression sur les $C_{ij}$

La figure (III-13) présente la variation des neuf constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ...etc. sous l'effet de pression. Les valeurs obtenues des différentes constantes élastiques sous l'effet de pression affichent généralement un comportement linéaire.

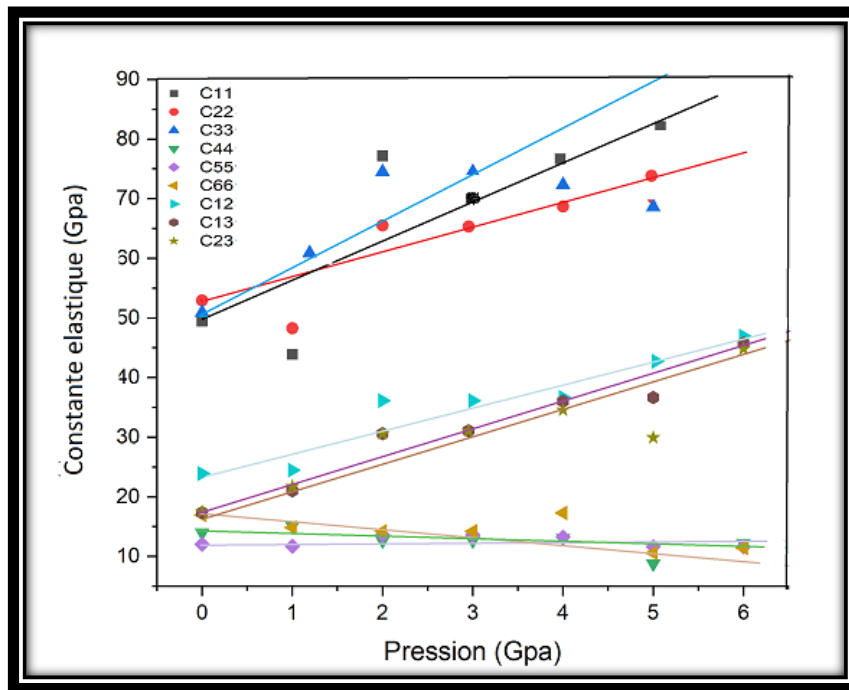


Figure III-13: Variation des constantes élastiques  $C_{ij}$  avec la pression pour le  $LiInSe_2$

Les lignes continue présente le fit linéaire des fonctions selon l'équation suivant :

$$C_{ij}(P) = \beta_0 + \beta_1(P) \tag{III.2}$$

Les valeurs de ces paramètres sont rassemblées dans le **tableau (III.7)**. On peut remarquer que  $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{23}$  et  $C_{13}$  augmentent plus rapidement avec la pression comparée à  $C_{44}$ ,  $C_{66}$  et  $C_{55}$ . On note que toujours le même comportement de résistance à la compressibilité que le cisaillement pour notre composé étudié, soit sous l'effet de pression ou non.

Tableau (III.7) : Valeurs des coefficients résultants du fit linéaire de la fonction

Pour  $LiInSe_2$

LiInSe <sub>2</sub>									
$C_{ij}$	$C_{11}$	$C_{22}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{55}$	$C_{66}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{23}$
$B_0$	49.469	52.952	50.92	13.964	12.037	16.963	23.922	17.341	17.476
$B_1$	7,34	1,59	-0,18	0,41	0,51	5,83	8,11	5	1,11

❖ Effet de la pression sur les modules d'élasticités :

Afin de caractériser le comportement élastique de  $LiInSe_2$  sous l'effet de pression, nous calculons la dépendance des modules d'élasticité  $B$ ,  $G$ ,  $E$ ,  $\nu$  et  $A$  en fonction de la pression hydrostatique. Les diagrammes de  $B(p)$ ,  $G(p)$ ,  $E(p)$ ,  $\nu(p)$ ,  $A(p)$  illustrés dans la **figure (III.14)**.

A partir de cette figure, le module  $B$  est caractérisé par une augmentation linéaire plus rapide

par rapport à G et E sous l'effet de pression appliquée et aussi le A et  $\nu$ . La variation de B en fonction de pression est très importante que celle de G et E qui reste presque constante. On note que notre composé est plus rigide lorsque la pression hydrostatique augmente avec une dépendance presque constante du module de cisaillement G.

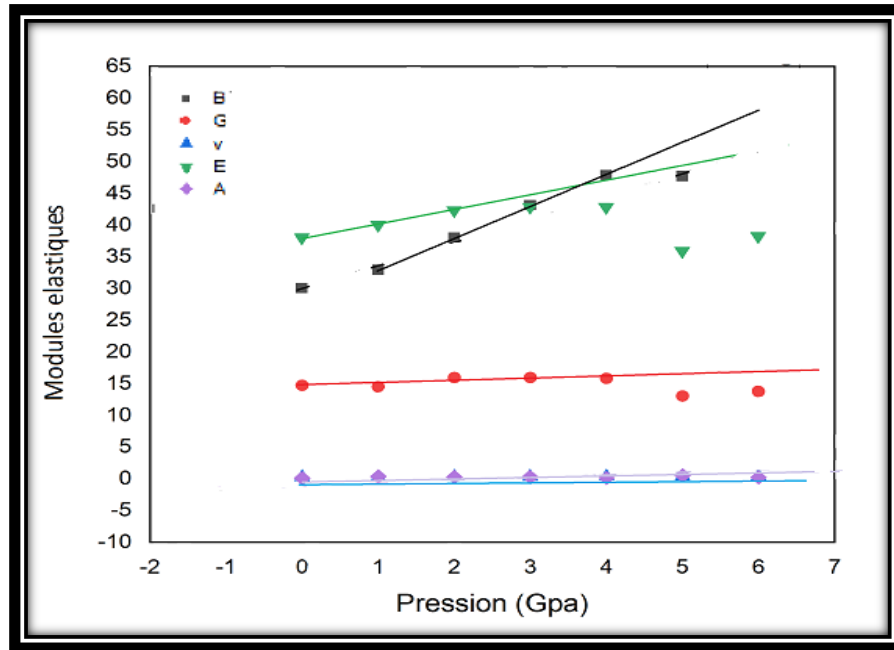
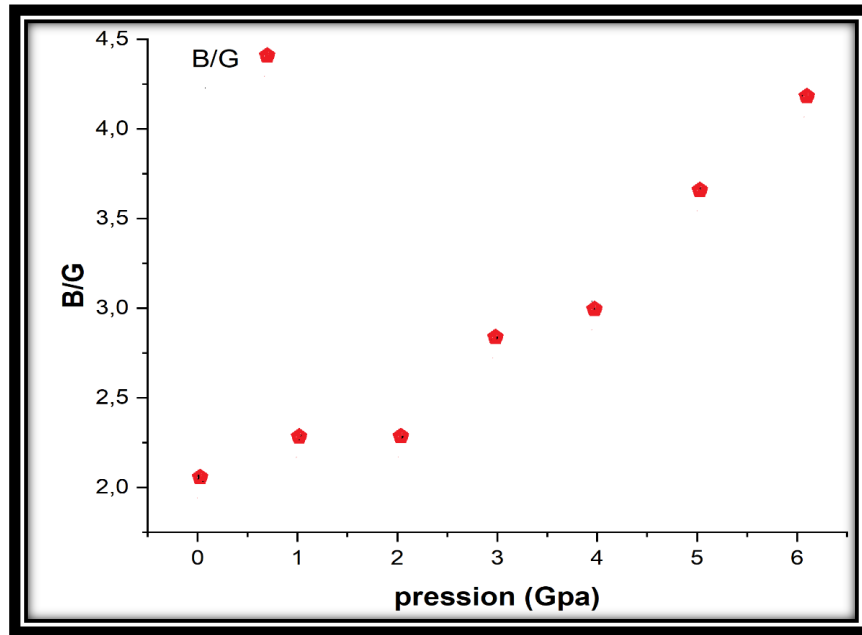


Figure (III.14) : Variation des modules des élasticité (Module de compressibilité (B), module de Young (E), module de cisaillement (G), coefficient de poisson ( $\nu$ ) et A en fonctions de la pression LiInSe<sub>2</sub>

Tableau (III-8): Variation des coefficients de l'équation de B,G, E,A,et  $\nu$  en fonction de pression P .

LiInSe <sub>2</sub>					
	B	G	E	Y	A
B <sub>0</sub>	30.03	14.73	37.99	0.289	0.117
B <sub>1</sub>	4.99	0.73	1.63	0,022	0.032

La variation du rapport B/G en fonction de la pression pour LiInSe<sub>2</sub> est schématisée sur la Figure (III.15). On constate une augmentation quasi linéaire de B/G avec la pression hydrostatique. Les valeurs de  $\beta/G$  deviennent supérieures à la valeur limite ( $\beta/G = 1.75$ ) qui distingue le matériau devient de plus en plus ductile.



**Figure III.(15) :** Variation du rapport  $B/G$  des modules d'élasticité avec la pression pour  $LiInSe_2$ .

#### III-4-5-L'effet de pression sur la stabilité mécanique de la structure $LiInSe_2$ :

Les critères de stabilités utilisés ici sont de type mécanique. Elles nous permettent de vérifier la stabilité de la structure étudiée dans une gamme de pression donnée. Pour le système orthorhombique il y a dix critères [21] tel que :

$$\begin{aligned}
 M_1 &= (C_{11} - P) > 0 & M_7 &= (C_{11} + C_{22} - 2C_{12} - 4P) > 0 \\
 M_2 &= (C_{22} - P) > 0 & M_8 &= (C_{11} + C_{33} - 2C_{13} - 4P) > 0 \\
 M_3 &= (C_{33} - P) > 0 & M_9 &= (C_{22} + C_{33} - 2C_{23} - 4P) > 0 \\
 M_4 &= (C_{44} - P) > 0 & M_{10} &= (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{13} + 2C_{12} + 2C_{23} + 3P) > 0 \\
 M_5 &= (C_{55} - P) > 0 \\
 M_6 &= (C_{66} - P) > 0
 \end{aligned}$$

La figure (III.16) représente l'évolution des conditions de stabilité mécanique en fonction de la pression pour la structure orthorhombique  $LiInSe_2$ . Les critères de stabilité mécanique  $M_1 \dots M_{10}$  sont positifs dans l'intervalle de pression  $[0,6]$  GPa. En conséquence, la structure en phase orthorhombique  $LiInSe_2$  est stable dans cette gamme de pression. Il apparait que les critères  $M_5$  et  $M_7$  décroissent en valeur lors de l'augmentation de la pression appliquée. Par conséquent, il est possible qu'à haute pression ( $P > 6$  GPa)  $M_5$  et  $M_7$  peuvent devenir négatif. Ce qui indique que le matériau étudié peut devenir instable. Cette prédiction est justifiée par les résultats expérimentaux qui donnent une nouvelle structure dite structure cubique [15]. Le tableau (III.9) donne les conditions de stabilité mécanique.

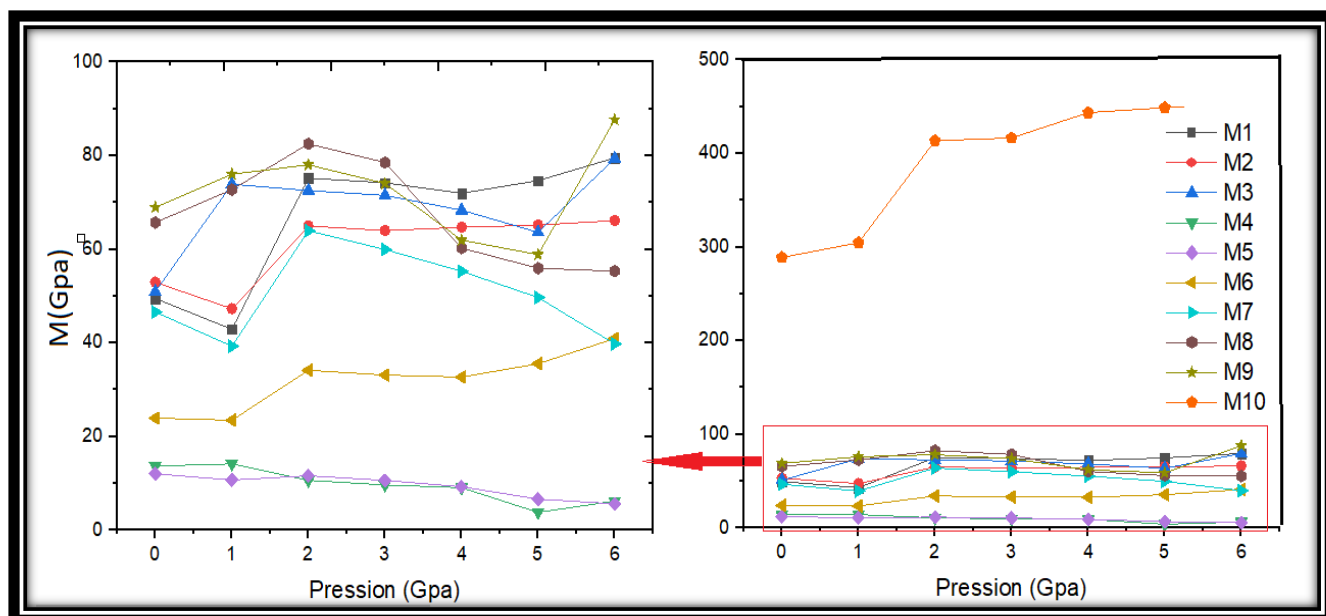


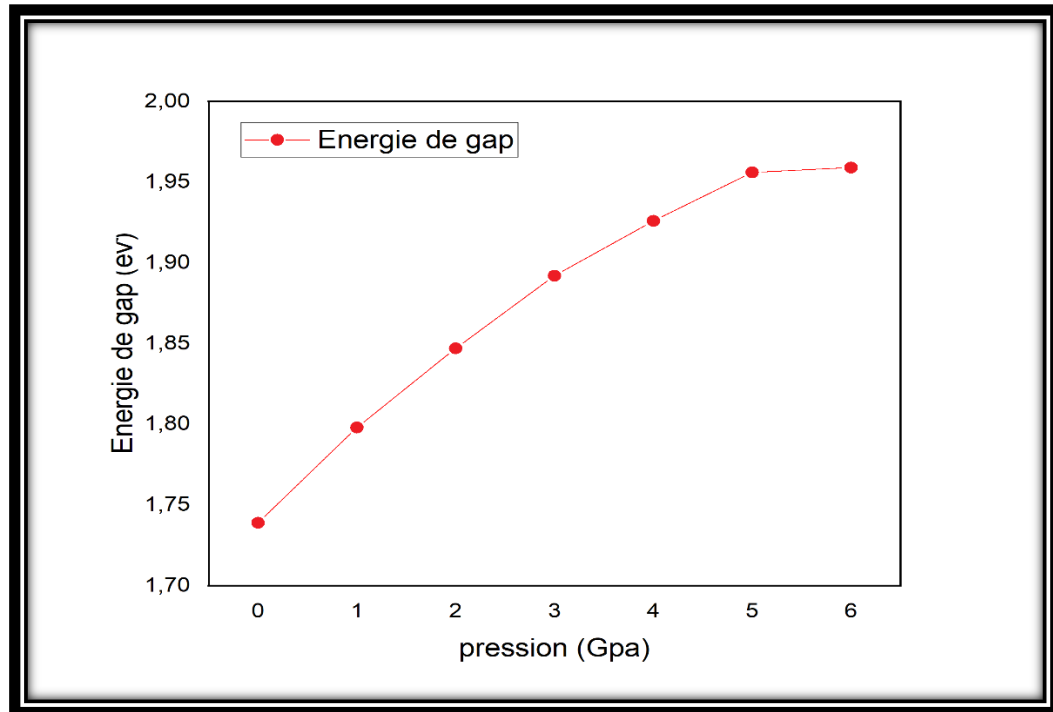
Figure (III.16) : : Variation des critères de stabilité structurale généralisés en fonction de la pression hydrostatique

Tableau (III.9) : les conditions de stabilité mécanique de structure orthorhombique de compose  $LiInse_2$

	Pression (GPa)						
GPa	0	1	2	3	4	5	6
<b>M<sub>1</sub></b>	49,46	42,91	75,19	74,19	71,96	75,64	79,52
<b>M<sub>2</sub></b>	52,95	47,28	64,97	63,97	64,70	65,16	66,12
<b>M<sub>3</sub></b>	50,92	73,88	72,51	71,51	68,35	63,61	79,35
<b>M<sub>4</sub></b>	13,69	14,15	10,65	9,65	9,06	7,75	6,20
<b>M<sub>5</sub></b>	12,03	10,70	11,60	10,60	9,25	6,63	5,61
<b>M<sub>6</sub></b>	23,92	23,46	34,12	33,12	23,65	35,55	40,93
<b>M<sub>7</sub></b>	46,57	39,27	63,95	59,92	55,30	49,70	39,75
<b>M<sub>8</sub></b>	65,70	72,73	82,53	78,52	60,25	55,93	55,33
<b>M<sub>9</sub></b>	68,93	76,04	78,04	74,04	61,93	58,87	87,70
<b>M<sub>10</sub></b>	288,79	304,57	413,53	416,53	443,55	448,73	453,60

**III-4-5-Effet de pression sur les propriétés électroniques du LiInSe<sub>2</sub>**

La dépendance à la pression des valeurs de l'énergie du gap du composé LiInSe<sub>2</sub> dans la phase orthorhombique est présentée sur la **Figure (III.17)**.



**Figure (III-17) :** Variation de l'énergie de gap LiInSe<sub>2</sub> en fonction de la pression

La courbe montre que les valeurs du gap augmentent avec la pression hydrostatique dans le matériau étudié. Pour paramétrer la fonction qui donne la dépendance du gap avec la pression, nous avons considéré que cette fonction suit la loi quadratique suivant :

$$E_g(p) = A + B \times p + C \times p^2 \quad \text{(III.3)}$$

# Reference

- [1]: J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77 (18), 3865.
- [2]: D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B.* 1990, 41, 7892-7895
- [3]: Mankhroft
- [4]: cif cubique
- [5]: Fischer, T.H. and J. Almlof, *General methods for geometry and wave function optimization.* The Journal of Physical Chemistry, 1992. 96(24): p. 9768-9774.
- [6] : **BFGS**
- [7]: H. J. Beister, S. Ves, \* W. Honle, and K. Syassen 0-7010 Leipzig, Germany(Received 1 October (1990))
- [8]: Ab initio investigation of the elastic and piezoelectric properties of lithium based Chalcogenides  $\text{LiMX}_2$  (M = Ga,In; X = S,Se)10.1016/j.commatsci.2012.11.010
- [9]: KAMIJOH, T. ; KunZYANfA, K. : J. Cryst. Croissance 61 (1981) 6.
- [10]: Structural phase transitions and optical absorption of  $\text{LiInSe}_2$  under pressure Sektion Chemic der Universitat Leipzig, 0-7010 Leipzig, Germany1990
- [11]: Étude de la propriété optique du monocristal  $\text{LiInSe}_2$  cultivé par la méthode Bridgman Stockbarger à l'aide de traductions pas à pas pour une application laser IR moyenne <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2013.08.003>
- [12] : First-principles study of the electronic, optical, and lattice dynamics properties of  $\text{LiInSe}_2$  J. Appl. Phys. 106, 033704 (2009);10.1063/1.3187788
- [13] First principle studies of the structural, electronic and optical properties of  $\text{LiInSe}_2$  and  $\text{LiInTe}_2$  chalcopyrite crystals <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2014.11.021i>
- [14]: Effect of Ga substitution for In in  $\text{LiInSe}_2$  crystals on carrier transport behaviors and alpha particles detection <https://doi.org/10.1016/j.nima.2019.162772>
- [15] : First principles studies of the structural ,electronic and optical properties of  $\text{LiInSe}_2$  and  $\text{LiInTe}_2$  chalcopyrite crystals University, Armii Krajowej 13/15, PL-42200 Czestochowa, Poland
- [17]: R. Hill, Proc. Phys. Soc. Lond. A 65 (1952) 349.
- [18]: ZITOUT SALMA IMANE Etude par la méthode ab-initio des propriétés structurales, électroniques optiques et mécaniques de matériau chalcopyrite  $\text{CuAlS}_2$  univ Lagouat 2018-2019
- [19] : P. Lloveras, et al, Phys. Rev. Lett. 100(16) (2008) 165707

[20] E. Gmelin, W.H. onle, *Thermochim. Acta* 269/270 (1995) 575–590.[21]: Phase transitions and mechanical stability of TiO<sub>2</sub> polymorphs under high pressure *Journal of Alloys and Compounds* 631 (2015) 192–201

# Conclusion générale

## Conclusion générale :

Dans ce travail, nous avons fait une investigation sur les propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques de compose ternaire à la famille des chalcopyrites de  $\text{LiInSe}_2$  sous pression hydrostatique. Pour réaliser les calculs, nous avons utilisé la méthode de pseudo-potential et des ondes planes (PP\_PW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et l'approximation du gradient généralisé (GGA) implémentée dans le code CASTEP. Dans cette conclusion, nous tenons, à souligner les points essentiels suivants :

❖ Nos résultats concernant les propriétés structurales, calculés à pression nulle, sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Sous l'effet de pression les paramètres de mailles a, b, c, et V diminuent et montre une dépendance quadratique avec la pression.

❖ Sous l'effet d'une pression hydrostatique, nous avons démontré que ce composé subisse de transition de phase qui apparaisse autour de 25 GPa

❖ L'étude des propriétés électronique montre que  $\text{LiInSe}_2$  est un semi-conducteur avec un gap direct. L'analyse de la densité d'états montre que le gap de **1.739eV** vient des états Li-s et In-p. On remarque que l'énergie de gap croite avec la pression.

❖ Les résultats des constantes élastiques et des modules d'élasticités calculés dans ce travail, sont les plus proches à l'expérimentales que d'autres calculs précédemment. Les valeurs des constantes d'élasticité de cette structure vérifient bien critère de stabilité mécanique. Le rapport B/G montre que  $\text{LiInSe}_2$  doivent être classé comme matériau ductile.

❖ Nous avons calculé les propriétés optiques de composé  $\text{LiInSe}_2$  telles que : la fonction diélectrique, la réflectivité, le coefficient d'absorption, indice de réfraction et La fonction de perte d'énergie Où on a montré que notre composé est caractérisé un coefficient d'absorption élevé de l'ordre de  $10^5$  dans le domaine ultra-violet

Les résultats obtenus dans toutes les parties de ce travail sont cohérents et en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature, ce qui encourage la poursuite de ce travail à l'avenir sur cet axe de recherche qui on a entamé.

## ملخص

يهدف هذا العمل إلى الخصائص البلورية الإلكترونية المرونية والضوئية ولمركب البلوري الرباعي  $\text{LiInSe}_2$  عند ضغط معدوم وسلوك هذه الخصائص حتى ضغط يصل إلى 06 جيجا، يتم حساب كل الخصائص اعتمادا على نظرية دالة الكثافة الإلكترونية DFT إضافة إلى نظرية أشباه الكمونات PP والأمواج المستوية PW المدرجة في برنامج CASTEP، تم أيضا إدراج تقريب التدرج المعمم GGA-PBE بطاقة التبادل والارتباط. **الكلمات المفتاحية:** دالية الكثافة الإلكترونية، نظرية أشباه الكمونات، التدرج المعمم، الأمواج المستوية

## Résumé

L'objectif de ce travail est de calculer les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques de composé  $\text{LiInSe}_2$  dans la phase orthorhombique à pression nulle et le comportement de ces propriétés avec la pression jusqu'à 6 GPa. Les calculs sont effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudo-potentiels (PP) avec les ondes planes (PW) implémenté dans le code CASTEP. L'approximation du gradient généralisé paramétré par Perdew-Burke- Ernzerhof (GGA-PBE) pour l'énergie d'échange-corrélation a été adoptée. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

**Mots Clés :** DFT, (GGA-PBE), ondes planes, pseudo potentiels.

## Abstract

The aims of this work is the calculation of structural, electronic, elastic and optical of the tetragonal ternary structure  $\text{LiInSe}_2$  at zero pressure and their behavior with pressure up to 6 GPa. 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.. Our results are in good agreement with the available experimental.

**Key Word :** DFT, (GGA-PBE), planes waves, pseudopotentials.