

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE : TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT : physique

N° :



DOMAINE : SCIENCES des matériaux

FILIERE :PHYSIQUE

OPTION : PHYSIQUE APPLIQUE

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE EN VUE DE L'OBTENTION DU  
DIPLOME DE MASTER

Présenté par :

sarra sadeddine

THEME

**Etude des propriétés structurales et électroniques du  
composé  $KAlSe_2$**

Soutenu le 12 /06 / 2017. Devant le jury composé de :

|                    |                                     |              |
|--------------------|-------------------------------------|--------------|
| Dr.CHARIFI ZOLIKHA | UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA | Président    |
| Dr.FETAH SABAH     | UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA | Encadreur    |
| Dr.BOUNABE SABRINA | UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA | Examinateur  |
| Dr.BEN TABET       | UNIVERSITE BACHIR IBRAHIMI .BBA     | CO-encadreur |
| ABDE ELOUHABE      |                                     |              |
| Dr.ALLALI DJAMEL   | UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA | invité       |

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2016 / 2017

## Remerciements

*je remercie avant tous ALLAH pour son aide, ses innombrables dons, ALLAH qui ma donné la force, la volonté et le moral pour accomplir mon étude*

*en Master physique appliqué*

*je remercie mon encadreur Dr. Sabah fetah pour ses remarques et conseils qui ma beaucoup aidé.*

*je remercie aussi tous les membres du jury qui ma fait l'honneur de participer à l'évaluation de ce travail.*

*Et enfin, je remercieme vont également à tous les enseignants de mon département et aux étudiants de mon promotion (2017), qui ma aidé de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.*

## Dédicace

\* Avant tout je remercie Dieu le tout puissant, qui ma donné la force et la volonté pour pouvoir accomplir ce travail.

\* je tiens ci pour exprimer mes sincères remerciements et sentiments les plus chaleureux :

\* ma mère la lumière de mes yeux,

\* mon père, ma vie

\* mon mari, mon dirigeant

\* mes chers frères faride et fayssal

\* Et mes chères sœurs fatima zineb chaima Amel

\* mes amis.

\* En dernier, je offre ce mémoire à toute ma famille : grand et petit.

\* A tous les lecteurs de ma mémoire.

Sarra.

## ملخص:

في هذا البحث قدمنا دراسة نظرية للخصائص البنيوية والالكترونية في اطار دالية الكثافة الالكترونية (DFT), اضافة الى نظرية الكمونات الكاذبة (PP) والامواج المستوية (PW) للمركب  $KAlSe_2$  الخصائص البنيوية والالكترونية للمركب المدروس تم حسابها باستعمال تقريب التدرج المعمم لطاقة التبادل-ارتباط (EXC), باستعمال برنامج "CASTEP" كما قمنا ايضا بدراسة الخصائص الالكترونية من خلال حساب مستويات الطاقة, كثافة الحالات (DOS) ومخطط التوزيع الالكتروني للمركب.

## *Résumé*

Ce manuscrit présente une étude modélisatrice, dans le cadre du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudopotentiels (PPs) avec les ondes planes (PWs), des propriétés structurales électroniques des composés chalcogénure  $AMQ_2$ . Les propriétés structurales, et électroniques ont été calculées en utilisant l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE), pour l'énergie d'échange-corrélation.

Les propriétés électroniques ont été étudiées a travers le calcul des structures des bandes, et la densité d'états du composé  $KAlSe_2$ .

Le calcul a été effectué avec le code CASTEP.

## Sommaire

Remerciements

Dédicace

Résumé

المخلص

Introduction générale

### CHAPITRE I : GENERALITE

|   |    |
|---|----|
| <i>I. Les propriétés électroniques</i> .....  | 4  |
| <i>Introduction</i> .....   |    |
| <i>I.1.1-les isolants</i> .....   | 5  |
| <i>I.1.2.-les métaux</i> .....  | 6  |
| <i>I.1.3.Les semi-conducteur</i> .....  | 6  |
| <i>I.2.Les propriété structurale de semi conducteurs</i> .....  | 8  |
| <i>I.2.1-Structure diamant</i> .....  | 8  |
| <i>I.2.2- Structure zinc blende (sphalérite)</i> .....  | 9  |
| .....   |    |
| <i>I.2.3- Structure Wurtzite (Hexagonale)</i> .....   | 10 |
| <i>I.2.4.Structure NaCl</i> .....   | 11 |
| <i>I.3. Les liaisons</i> .....  | 11 |
| <i>I.3. 1. Liaison covalente</i> .....  | 11 |
| <i>I.3.2. Liaisons de type Van der Waals/London</i> .....   | 12 |
| <i>I.3.1.1. Exemples de structures basées sur des liaisons<br/>de type Van der Waals/London</i> ..... | 12 |
| <i>I.4.Quelques notions de cristallographie</i> .....   | 13 |
| <i>I.4.1.résau direct</i> .....   | 13 |
| <i>I.4.2.Cellule de Wigner Seitz</i> .....  | 14 |
| <i>I.4.3.Réseau réciproque</i> .....  | 14 |
| <i>I.4.4.Indices de Miller (Directions-rangées- et plans dans un cristal)</i> .....                   | 15 |
| <i>I.5. La zone de Brillouin</i> .....  | 16 |

### CHAPITRE II: DFT

|  |    |
|--|----|
| <i>II.1.Introduction</i> .....                               | 19 |
| <i>II.2.Equation de Schrödinger</i> .....                    | 20 |
| <i>II.2.1.Approximation de Born _Oppenheimer</i> .....       | 20 |
| <i>II.2.2.Approximation de Hartree et Hartree–Fock</i> ..... | 21 |

|  |    |
|--|----|
| II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....        | 22 |
| II.3.1. Définition de la Densité électronique .....                | 23 |
| II.3.2. Les équations de Kohn et Sham .....                        | 23 |
| II.3.3. Formulation de l'échange-corrélation .....                 | 24 |
| II.3.3.1. Potentiel d'échange et de corrélation .....              | 24 |
| II.3.3.2. L'approximation locale de la densité (LDA) .....         | 26 |
| II.3.3.3. L'approximation du gradient généralisé (GGA) .....       | 27 |
| II.4. Théorème de Bloch .....                                      | 28 |
| II.4.1. Echantillonnage de la zone de Brillouin et point $k$ ..... | 29 |
| II.5. La méthode des ondes planes .....                            | 30 |
| II.6. L'énergie de coupure $E_{cut-off}$ .....                     | 30 |
| II.7. Méthode de calcul .....                                      | 31 |
| II.7.1. Pseudo-potentiels .....                                    | 31 |
| II.7.1.1. pseudopotentiel à norme conservée .....                  | 31 |
| II.7.1.2. Pseudopotentiel ultra-doux (USPP) .....                  | 32 |
| II.7.1.3. Le formalisme PAW .....                                  | 33 |
| II.7.2. Code CATEP .....   | 33 |
| II.7.2.1. L'optimisation de la géométrie avec CASTEP .....         | 34 |
| II.7.2.2. La densité d'état électronique DOS .....                 | 35 |

### **CHAPITRE III : RESULTAT ET DISCUSSION**

|   |    |
|---|----|
| III.1. Présentation de quelque terme trouvé dans le chapitre III..... | 38 |
| III.1.1. Les éléments de symétrie d'orientation.....                  | 38 |
| III.1.1.1. Groupe d'espace.....                                       | 38 |
| III.1.1.2. Les point de haute symétrie.....                           | 38 |
| III.1.1.3. Structure des élément de composé $KAlSe_2$ .....           | 39 |
| III.1.1.4. structure en couche .....                                  | 41 |
| III.2. L'objectif d'étude du composé $KAlSe_2$ .....                  | 42 |
| III.3. Les difficultés d'étude du composé $KAlSe_2$ .....             | 42 |
| III.4 Méthode de calcul .....   | 42 |
| III.5. Propriété structurale .....                                    | 43 |
| III.5.1. Des informations sur la structure .....                      | 43 |
| III.6. Propriété électronique.....                                    | 46 |
| Conclusion.....   | 49 |
| Conclusion générale.....  | 51 |
| Références .....  | 52 |

## Liste des figures

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure. I.1.</b> La structure de bande d'un isolant. ....   | 5  |
| <b>Figure I.2.</b> Structure de bandes électronique du lithium. ....   | 6  |
| <b>Figure I.3.</b> A gauche : structure de bandes électronique du germanium Ge. A droite : transition électronique possible autour d'un gap direct. ....   | 7  |
| <b>Figure I.4.</b> La structure de gap indirect. ....  | 8  |
| <b>Figure I.5.</b> La structure diamant. ....  | 9  |
| <b>Figure I.6.</b> La structure zinc blende. ....  | 10 |
| <b>Figure I.7.</b> La structure hexagonale. ....   | 10 |
| <b>Figure I.8.</b> La structure NaCl. ....   | 11 |
| <b>Figure. I.9.</b> liaison de Van der waals. ....   | 13 |
| <b>Figure. I.10</b> Celule de wigner_seitz. ....   | 14 |
| <b>Figure. I.11.</b> Zone de Brillouin. ....   | 17 |
| <b>Figure II.1.</b> calcul de la densité. ....   | 25 |
| <b>Figure. II.2.</b> la zone de Brillouin. ....  | 29 |
| <b>Figure II.3:</b> Représentation du remplacement d'une fonction d'onde exacte $\psi(r)$ tous électrons et du potentiel associé $V(r)$ par une pseudo-fonction d'onde $\phi(r)$ et un pseudopotentiel $V_{\text{pseudo}}(r)$ . .... | 32 |
| <b>Figure .III.1.</b> Représentation des plus petites zones irréductibles. (a) Pour un réseau triangulaire. (b) Pour un réseau carré. ....   | 39 |
| <b>Figure III.2.</b> La structure de potassium. ....   | 39 |
| <b>Figure III.3.</b> La structure d'Aluminium. ....  | 40 |
| <b>Figure III.4.</b> Représente de la structure de potassium. ....   | 40 |
| <b>Figure .III.5.</b> la structure en couche de hexagonal. ....  | 41 |
| <b>Figure. III.6.</b> Représentation schématique de $1 \times 2 \times 1$ de la maille élémentaire de la structure monoclinique en couches du cristal $\text{KAlSe}_2$ . ....  | 45 |

**Figure III.7.** La zone de Brillouin pour une maille primitive du monocristal  $\text{KAlQ}_2$ ; les points particuliers de la première zone de Brillouin, et le trajet le long duquel le spectre de la structure de bandes est présenté;  $L(-1/2,0,1/2)$ ,  $M$

$(-1/2,-1/2,1/2)$ ,  $A(-1/2,0,0)$ ,  $Z(0,-1/2,1/2)$ , et  $V(0,0,1/2)$ ..... 46

**Figure III.8.** Structure de bandes électroniques calculée le long des lignes à grande symétrie dans la première zone de Brillouin pour  $\text{KAlSe}_2$ . Le niveau de Fermi, ligne horizontale pointillée rouge, est réglé à l'énergie zéro..... 47

**Figure .III.9.** Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour  $\text{KAlSe}_2$  ..... 48

## Liste des Tableaux

**Tableau III.1. :** Paramètres structuraux des structures monocliniques  $KAlSe_2$  et  $KAlTe_2$  : paramètres de maille ( $a$ ,  $b$  et  $c$ , en Å), l'angle  $\beta$  (en degré) et le volume de la maille élémentaire ( $V$ , en Å<sup>3</sup>). ..... 44

**Tableau III.2** Valeurs des coordonnées atomiques ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) calculées [cal.] et mesurées [Exp.] pour  $KAlSe_2$ ..... 44

**Tableaux III.3** .les résultats de calcul des bandes interdites  $E_g$  pour le composé  $KAlSe_2$  par rapport aux données expérimentales de certains composés isostructuraux. (D) bande interdite direct..... 48

# *INTRODUCTION GENERALE*

Les méthodes de simulation ont joué un rôle très nécessaire pour la détermination des différents propriétés; elles ont, en effet, donné une nouvelle dimension à la réalisation scientifique de nombreux phénomènes physiques et chimiques. Aujourd'hui il ya plusieurs méthodes qui représente un outil de base pour le calcul des différentes propriétés des systèmes les plus complexes parmi ces méthodes la méthode de calcul ab-initio, parfois ces méthode ont pu remplacer les expériences qui sont très difficile à réaliser et très couteuses. Ceci a permis de mieux comprendre l'organisation de la matière à l'échelle atomique, mais aussi la création d'un grand nombre de matériaux utilisés actuellement dans l'industrie, et une grande rapidité de calcul des propriétés de nombreux matériaux.

Ces nouvelles méthodes de calculs, qui utilisent l'outil informatique, reposent sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette dernière a bien réussi dans la prédiction des propriétés structurales, magnétiques, électroniques, élastiques, thermodynamiques et optiques des matériaux. Parmi ces matériaux, on cite les composés chalcogénures dont la structure chimique est  $AMQ_2$  ( $A$ =métal alcalin= $Al, Ga$ ,  $Q$ =élément chalcogénure) qui sont considéré comme des semi conducteurs .

Le but principal de ce travail de recherche mené au cours de ce mémoire et réalisé au sein de l'université BACHIR ELIBRAHIMI Bordj Bou Arréridj en collaboration avec monsieur le Professeur Ben tabet Abdelouaheb est l'étude modélisatrice en utilisant le formalisme des pseudo potentiels et ondes planes basé sur la DFT implémenté dans le code CASTEP [60] des propriétés structurales, électroniques du composé  $KAlSe_2$  en servant de la station de calcul du laboratoire « Caractérisation et Valorisation des Ressources Naturelles ».

Le présent manuscrit est devisé en trois chapitres. Dans le premier et le deuxième, on décrit quelques notions en physique utiles pour notre étude et le cadre théorique dans lequel a été effectuée. Le premier chapitre, est un aspect général, décrit les semi conducteurs et leurs propriétés (structurale et électronique) avec quelques notions en cristallographie. Le deuxième chapitre est basé sur la présentation des fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dans ce chapitre nous avons traité le problème de résoudre d'équation de Schrödinger. On a commencé par l'approximation de Born Oppenheimer qui néglige la masses des noyaux pour résoudre l'équation de Schrödinger puis l'approximation de Fock et Hartree-Fock des électrons indépendants émergeant dans un potentiel moyen ,ensuite on a traité la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT qui permet la description de deux

## *Introduction*

---

théorèmes de Kohn – Hohenberge et Kohn –Sham qui ont substitué la fonction d’onde de  $N$  variables par la densité électronique de trois variables.

Enfin l’approximation de la densité locale (LDA) pour un système uniforme et l’approximation de gradient généralisé pour un système non uniforme sont utilisées pour l’énergie d’échange-corrélation. Dans ce chapitre, nous avons également décrit l’approche permettant l’application de cette théorie, à savoir l’approximation d’ondes planes et pseudopotentiel implémenté dans le code CASTEP.

Le troisième chapitre de ce manuscrit, c’est la partie résultats où nous avons défini quelques termes liés à ce chapitre, nous avons illustré la structure du composé étudié puis nous avons présenté et discuté les résultats obtenus qui montrent une similitude avec les résultats expérimentaux trouvés dans la littérature.

*CHAPITRE I*  
*GENERALITE*

## I. Les propriétés électroniques :

### Introduction :

La physique des solides décrit les propriétés d'un solide en considérant la nature de ses atomes et leur configuration dans l'espace. Cette partie de la physique est étudiée la plus part les cristaux, en raison de la régularité de leur structure. En effet, les atomes d'un cristal forment un réseau uniforme, ils sont arrangés régulièrement dans l'espace, la théorie quantique est appliquée aux cristaux grâce à sa périodicité géométrique et uniformité de structure, la cristallographie des cristaux repose principalement sur la théorie des bandes qui permet de décrire les propriétés physiques des systèmes solides uniformes, tel que la conductivité thermique et électrique ou leurs propriétés optiques.

Le solide c'est un système complexe contient plusieurs atomes et électrons, cependant dans structure cristalline les niveaux énergétiques indépendants se regroupent pour former des bandes d'énergies. Ces bandes énergétiques séparées par des zones interdites appelées gap énergétique. Chaque niveau énergétique est rempli par deux électrons selon le principe de Pauli. Les bandes d'énergie sont représentées sur un diagramme vertical, suivant les énergies croissantes. Il y a deux bandes d'énergie une bande de valence et une bande de conduction, séparées par un gap.

Au zéro absolu ( $0^{\circ}\text{K}$ ) les bandes de valence (les niveaux les plus basse énergie) sont remplies, et les bandes de conduction (les niveaux de plus hautes énergies) sont vides. À des températures supérieures, les électrons acquièrent de l'énergie certains se déplacent alors vers des niveaux d'énergie plus élevés. Le niveau de Fermi constitue la « ligne de séparation » au-dessus de laquelle la bande de conduction tend à être vide et en dessous de laquelle la bande de valence tend à être remplie. Donc le niveau de Fermi permet de déterminer les propriétés de conduction d'un matériau.

Le niveau de Fermi peut se trouver dans trois cas, le premier Si le niveau de Fermi est situé au milieu d'une bande autorisée, le solide est conducteur d'électricité, exemple : cuivre, argent. Si le niveau de Fermi est situé au-delà d'une bande autorisée et qu'il existe un intervalle relativement grand entre celui-ci et la bande autorisée suivante, alors le solide est isolant, exemple : diamant ou le quartz, en fin si le niveau de Fermi est proche de la limite supérieure d'une bande en plus intervalle de gap énergétique situé au dessus du niveau est étroit, le solide est un semi conducteur, exemple : silicium [1].

I.1.1-les isolants :

Dans un isolant tout les électrons se trouve dans la bande de valence et la bande de conduction est vide en plus il existe un large gap énergétique. Pour espérer rendre un tel matériau conducteur il faudrait fournir de l'énergie aux électrons de valence pour passer au bande de conduction cette énergie fourni dépend de la zone interdite, qui est très large donc l'énergie fourni doivent être supérieur.

**Exemple :** lorsque cette énergie est donné par un échauffement de la matière et le gap de l'ordre de plusieurs électronvolts (eV) à dizaines d'eV ce qui signifie qu'il faudrait chauffer le matériau de plusieurs centaines, voire plusieurs milliers de degrés pour que cela soit possible. Un isolant fondrait donc avant qu'on ne puisse faire passer du courant à travers. [1]

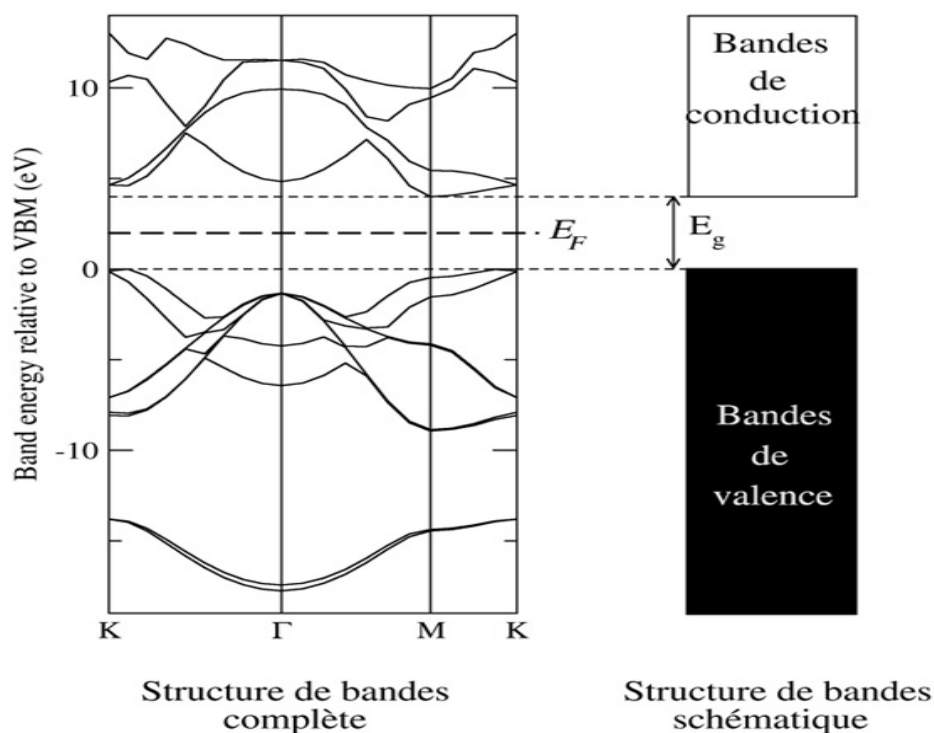


Figure. I.1. La structure de bande d'un isolant.[1]

I.1.2.-les conducteurs:

Dans un conducteur un électron libre possède une énergie cinétique suffisante pour pouvoir circuler librement dans le cristal, son niveau d'énergie cinétique correspond à la bande de conduction. La largeur de la bande interdite  $E_g$  est nulle, il y a alors un chevauchement entre la bande de conduction et la bande de valence. Ainsi la bande de conduction est partiellement remplie par des électrons libres qui proviennent de la bande de valence.

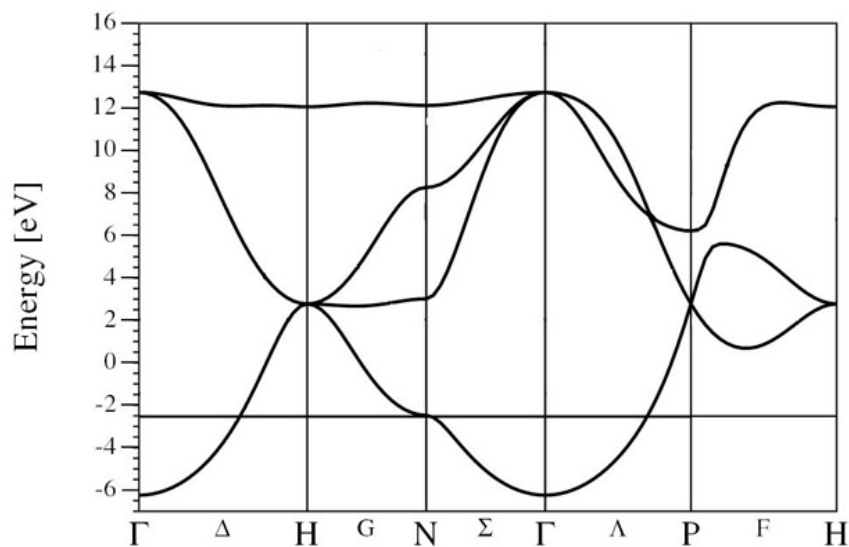


Figure I.2. Structure de bandes électronique du lithium[1]

I.1.3-Les semi-conducteur :

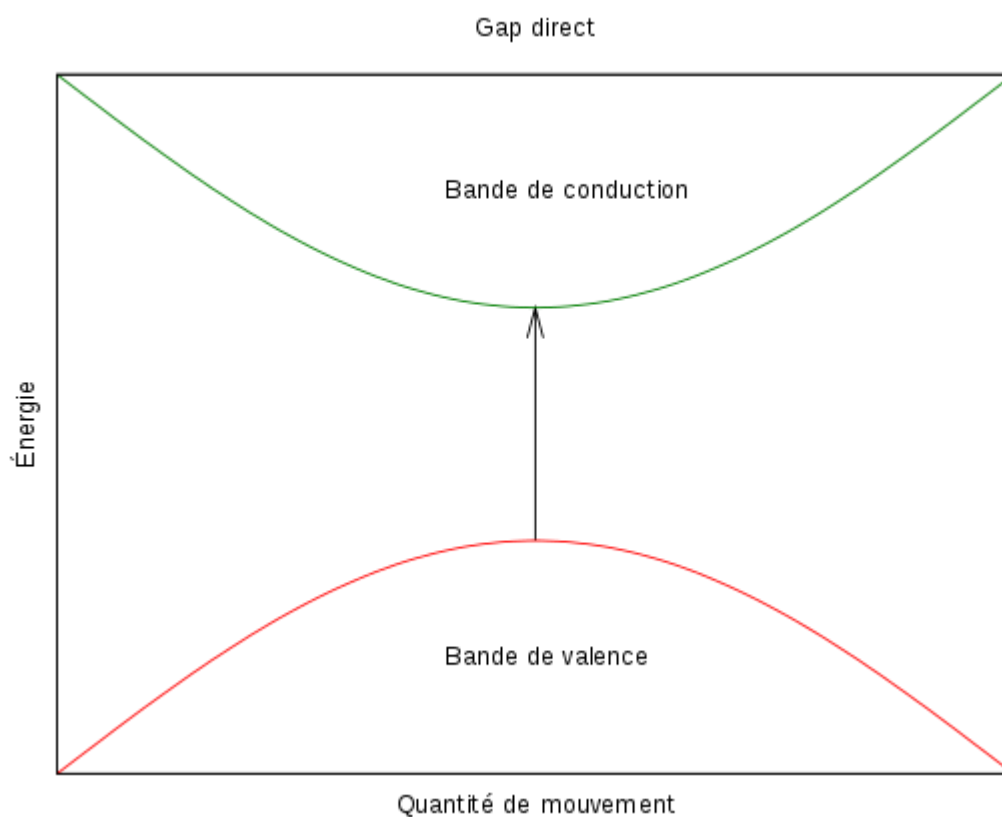
Les semi-conducteurs sont des matériaux trouvés entre les isolants et les métaux, la hauteur de la bande interdite est faible ( $\approx 1\text{eV}$ ). La conduction du semi-conducteur est faible, varie beaucoup avec la température, un semi-conducteur peut être soit pur donc il est dit « intrinsèque » soit dopé par des impuretés (qui permet de contrôler sa résistivité), alors il est dit « extrinsèque ».

Certains isolants peuvent être rendus conducteurs, en les dopant : on parle de semi-conducteurs dopés ou extrinsèques, puisque la conductivité de ces matériaux vient par un dopage P ou N.

Il existe deux types de semi-conducteurs : ceux à gap direct, et ceux à gap indirect. Les caractéristiques de chacun d'entre eux déterminent la nature des transitions électroniques. [1]

**\*Gap direct :**

Un gap direct signifie que le minimum de la bande de conduction est situé juste au-dessus du maximum de la bande de valence, si le système absorbe ou émette un photon l'énergie des électrons monte ou descende verticalement, après l'absorption (ou émission) de photon, l'électron atteint donc directement sa position d'énergie la plus affirmatif. Il n'a aucune relaxation à effectuer. Les semi conducteur qui ont un gap direct permettent assurer d'excellentes propriétés optiques, et l'on peut se servir de tels matériaux comme détecteurs de lumière, ou bien comme émetteurs de lumière.



**Figure I.3 la structure de gap direct**

**\*Gap indirect :**

Les semi-conducteurs à gap indirect sont des matériaux le plus utilisé parmi les conducteurs grâce à leurs propriétés conductrices à haute température. Un gap indirect signifie que le maximum de bande de valence et le minimum de bande de conduction sont situés dans différents points K, un gap indirect entraîne des phénomènes complexes: en cas d'absorption d'un photon, l'électron va d'abord monter verticalement dans la bande de conduction, puis

descendre en énergie en émettant des phonons [3], ce dernier chauffe le matériau et perturber les propriétés électroniques et entraîner des interactions électron/phonon [1].

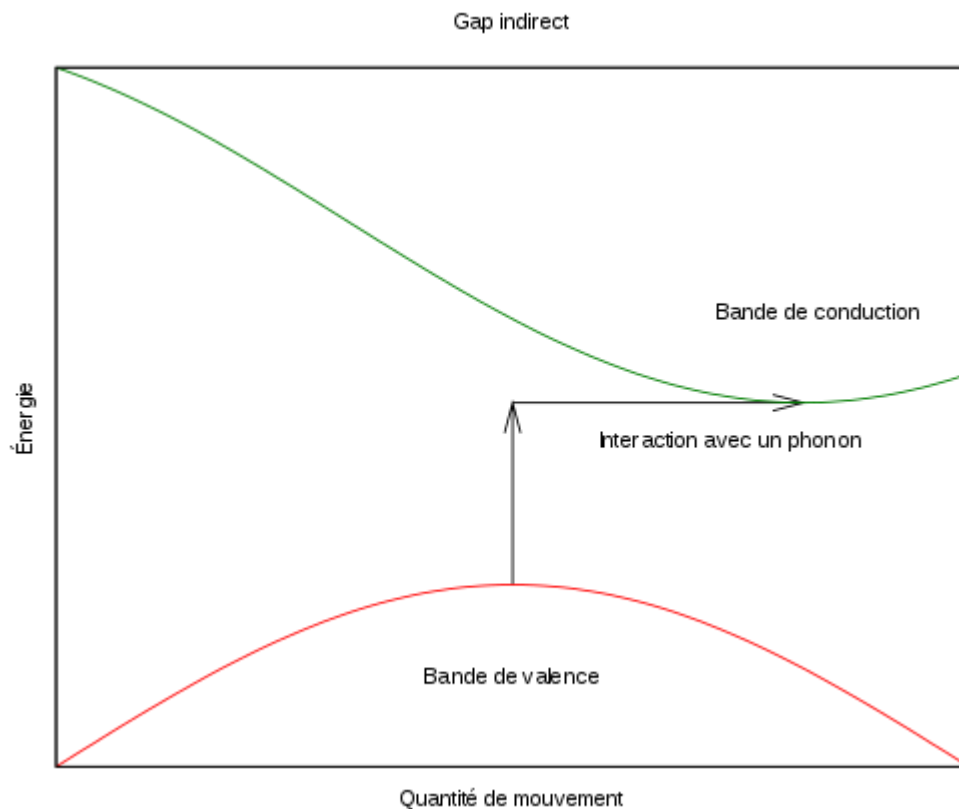


Figure I.4. La structure de gap indirect.

### I.2. Les propriétés structurales des semi conducteurs :

En générale, les semi conducteurs se cristallisent dans les structures suivantes : structure diamant, structure zinc blende (cubique), structure wurtzite (hexagonale), structure NaCl [2].

#### I.2.1-Structure diamant :

Une structure diamant, les atomes sont très serrés, et chaque atome est relié de manière tétraédrique à quatre autres atomes de carbone, donnant ainsi une structure tridimensionnelle solide et rigide au diamant. Dans la structure diamant il y a 4 atomes placés aux nœuds du réseau CFC et 4 autres atomes placés en  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ,  $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ ,  $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$  et  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ .

- Chaque atome de carbone est entouré de 4 autres atomes C (les plus proches voisins), la coordinence des atomes de carbone entre eux est donc 4.

- Chaque atome est au centre d'un tétraèdre régulier.
- Le nombre d'atomes par maille est 8 .
- Le réseau CFC a 4 nœuds par maille alors pour un nœud est associé un motif de 2 atomes [2].

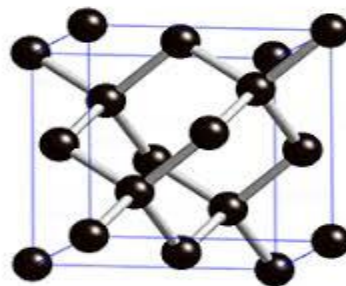
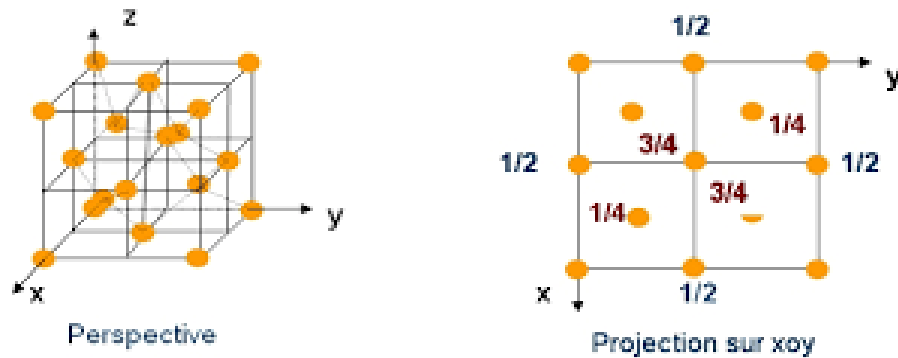


Figure I.5. La structure diamant.

### I.2.2- Structure zinc blende (sphalérite) :

La structure de zinc blende est différente au diamant par le remplacement des quatre atomes situés à l'intérieur du diamant par quatre atomes d'un autre élément. Dans le cas de ZnS (semi-conducteurs de la classe II-VI), les quatre atomes de soufre S occupent les sites de coordonnées  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ,  $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ ,  $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$  et  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ . Les atomes du zinc occupent les nœuds du réseau CFC.[2]

- Les paramètres de maille de ZnS sont :  $a = b = c = 5.4145\text{\AA}$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

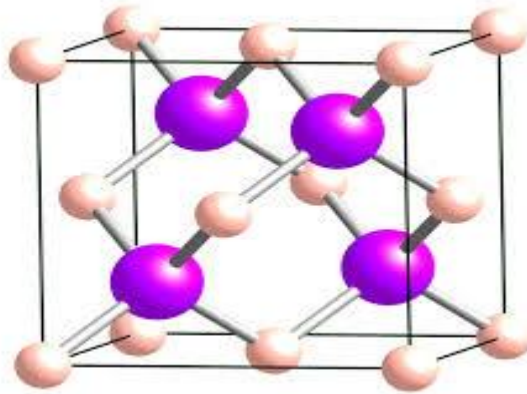


Figure I.6. La structure zinc blend.

### I.2.3- Structure Wurtzite (Hexagonale) :

Le ZnS qui cristallise aussi dans la structure hexagonale. Dans cette structure les atomes de Zn occupent les positions Zn (0,0,0) et S ( $1/3, 2/3, 1/2$ ).

Les paramètres de maille sont :  $a = b = 3.8100\text{\AA}$  et  $c = 6.2300\text{\AA}$  avec  $(c/a = 1.635)$  ;

$\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$  [2]

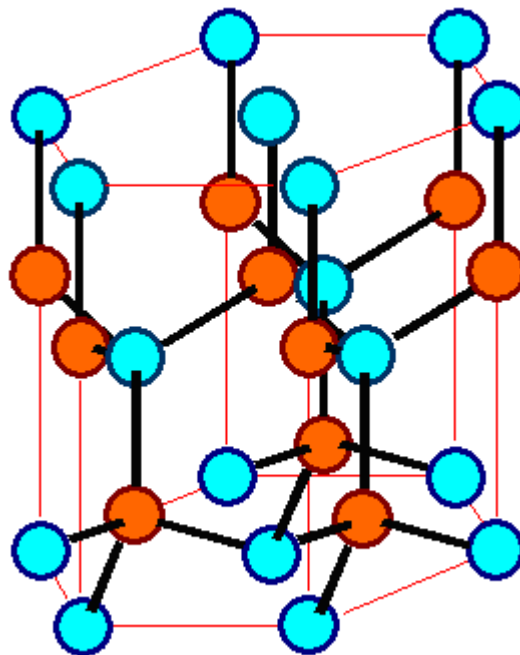


Figure I.7. La structure hexagonale.

### I.2.4-Structure NaCl :

La structure cristalline de NaCl est cubique, la constante de réseau  $a=5.64 \text{ \AA}$ , dans cette structure les atomes de Na occupent les nœuds du réseau CFC et les atomes du Cl occupent le centre de la maille et les milieux des arêtes. Le motif est constitué de l'ion  $\text{Na}^+(0,0,0)$  et de l'ion  $\text{Cl}^-(1/2,0,0)$

-le groupe d'espace de structure NaCl  $Fm\bar{3}m$  (n° 225) [2].

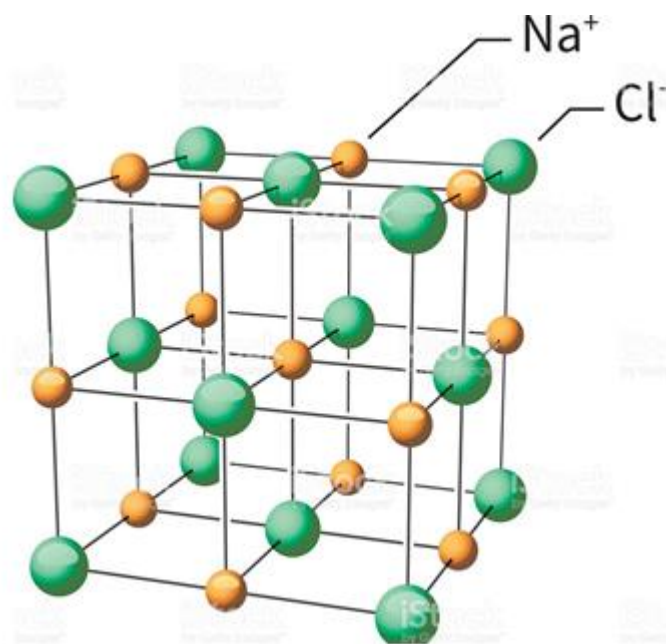


Figure I.8. La structure NaCl.

### I.3. Les liaisons :

#### I.3. 1. Liaison covalente :

La liaison covalente est obtenue par le recouvrement d'orbitales atomiques associées aux électrons de valence des atomes liés. Le recouvrement donne lieu à des états électroniques collectifs dans lesquels l'énergie potentielle et cinétique des électrons est minimisée.

La densité de probabilité de présence des électrons dans les états liants est maximale entre les atomes liés. Ainsi, la liaison covalente peut être vue comme le partage de deux électrons par les atomes liés, chaque atome apportant un électron.

Les liaisons covalentes sont directionnelles. La géométrie des liaisons est déterminée par la dépendance angulaire des orbitales atomiques, qu'elles soient pures ou hybridées [3].

**I.3.2. Liaisons de type Van der Waals/London :**

Considérons deux atomes identiques de gaz rare, ou bien deux molécules apolaires identiques dans lesquelles tous les électrons sont en couche fermée ou impliqués dans une liaison covalente. Sans qu'aucun électron de valence ne soit disponible, ces entités peuvent pourtant former une liaison via l'interaction de leurs moments dipolaires instantanés et induits. Les moments dipolaires instantanés peuvent se créer par suite des fluctuations quantiques de la densité électronique autour des noyaux. Pendant leur brève existence, ceux-ci induisent d'autres moments dipolaires avec lesquels ils interagissent. Le potentiel d'interaction s'écrit :

$$U^{VNW} = \frac{-2\bar{\mu}\alpha}{R^6} \dots \dots \dots (I.1)$$

Où R représente la distance entre les atomes/molécules interagissant,  $\mu$  désigne le moment dipolaire instantané moyen, et  $\alpha$  la polarisabilité de l'atome / de la molécule. On constate que l'énergie d'interaction diminue lorsque R diminue : les forces de Van der Waals sont donc bien attractives.

Le caractère aléatoire des moments dipolaires instantanés fait de la liaison Van der Waals/London une liaison non directionnelle. Il s'agit d'une liaison très faible : le gain en énergie des électrons est de l'ordre de 1 meV par paire liée [3].

**I.3.1.1. Exemples de structures basées sur des liaisons de type Van der Waals/London :**

Les liaisons de type Van der Waals/ London, très faibles, ne se manifestent qu'à basses températures ou lorsqu'elles se trouvent très nombreuses, entre macromolécules par exemple.

Les liaisons Van der Waals se rencontrent également dans les structures cristallines dites en feuillets ou lamellaires dont la structure est constituée d'une succession de feuillets de structure hexagonale décalés les uns par rapport aux autres. Les liaisons sont covalentes dans un même feuillet.

Et de type Van der Waals entre feuillets. Là encore, c'est le nombre important d'atomes dans les feuillets qui permet aux forces de Van der Waals de donner une certaine cohésion au solide [3].

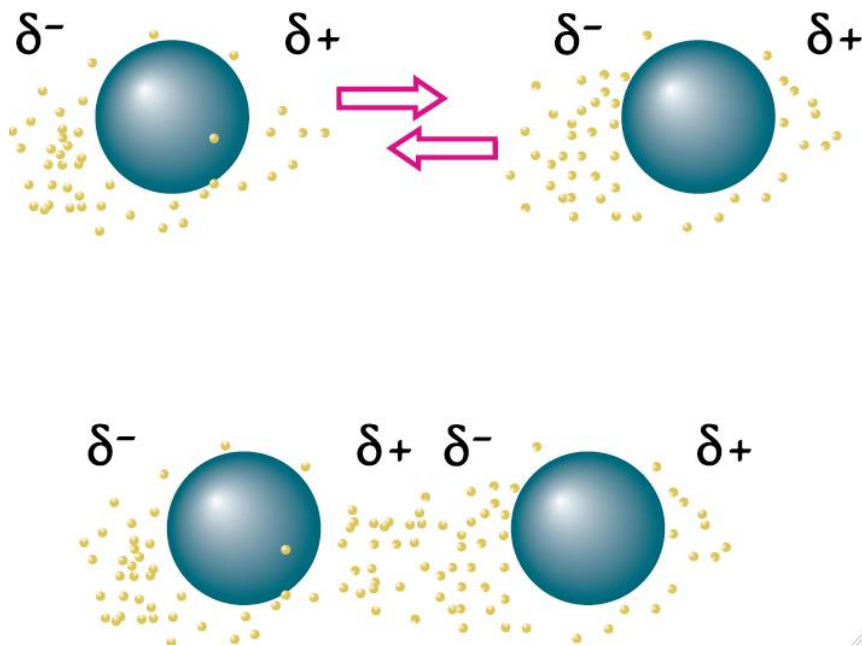


Figure. I.9.liaison de Van der waals

**I.4.Quelques notions de cristallographie :**

**I.4.1.Réseau direct :**

Un réseau de Bravais est un ensemble infini de points discrets avec un arrangement et une orientation qui apparaît exactement la même lorsqu'il est vu d'un point quelconque. Les points sont appelés «nœuds» ou «sites ».

Dans un réseau de Bravais tridimensionnel, en choisissant un nœud du réseau comme origine, tout autre nœud du réseau est caractérisé par un vecteur de position :

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \dots\dots\dots(I.2)$$

$n_1, n_2, n_3$  sont des entières et  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  sont appelés vecteurs de translation fondamentaux (ou primitifs) [4]

**I.4.2.Cellule de Wigner Seitz :**

La cellule de Wigner Seitz est une cellule primitive, elle possède de plus la symétrie du réseau de Bravais

On l'obtient en traçant des lignes qui connectent le point du réseau considéré à tous les autres et en traçant les plans bissecteurs de chaque ligne.

Le plus petit polyèdre contenant le point considéré et limité par les plans bissecteurs est la cellule de Wigner-Seitz [5].

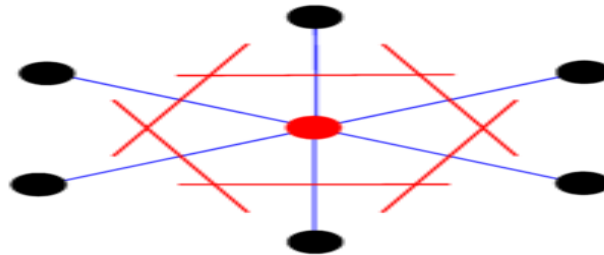


Figure.I.10 cellule de wigner\_seitz

**I.4.3. Réseau réciproque :**

A un réseau de Bravais donne (ou réseau direct), on associe le **réseau réciproque**, forme de l'ensemble des vecteurs **G** :

$$(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}) = 1 \dots\dots\dots(I.3)$$

Ou **R** est un vecteur du réseau de Bravais donné en Eq. (I.2).

Cette définition est étroitement liée a la symétrie de translation du réseau de Bravais.

Considérons pour le montrer une grandeur  $\rho(\mathbf{r})$  invariante par translation d'un vecteur **R** du réseau de Bravais, soit :

$$\rho(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = \rho(\mathbf{r})\dots\dots\dots(I.4)$$

Cette fonction périodique peut être décomposée en série de Fourier, soit.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_G \rho_G \exp (i.\mathbf{G}.\mathbf{R})\dots\dots\dots(I.5)$$

La condition (I.4) implique que les vecteurs **G** de (I.5) satisfont la condition (I.1). Montrons que l'on peut décomposer **G** en la somme de 3 vecteurs tels que

$$\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3 \dots\dots\dots(I.6)$$

Ou  $h, k, \ell$  sont des entiers. On vérifie, en remplaçant (A.6) dans (A.3), que pour un choix arbitraire de  $\mathbf{R}$ , la définition (A.3) de  $\mathbf{G}$  ne peut être satisfaite que.

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \dots\dots\dots(\mathbf{I.7})$$

Les 3 vecteurs de base  $\mathbf{b}_1; \mathbf{b}_2; \mathbf{b}_3$  que nous avons ainsi définis forment la base de l'espace réciproque. Ils sont donnés par les expressions :

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3}{V}, \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \wedge \mathbf{a}_1}{V}, \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2}{V} \dots\dots (\mathbf{I.8})$$

On peut montrer que les propriétés de symétrie du réseau réciproque sont les mêmes que celles du réseau direct. Le réseau réciproque appartient au même groupe ponctuel que le réseau de Bravais. [5]

**I.4.4.Indices de Miller (Directions-rangées- et plans dans un cristal) :**

Suivant les conventions internationales, une direction-rangée- du réseau cristallin d'équation :

$$\mathbf{R} = u.\mathbf{a} + v.\mathbf{b} + w.\mathbf{c} \dots\dots\dots(\mathbf{I.9})$$

$u, v$  et  $w$  entiers.

Se note  $[uvw]$ . (Indices entre des crochets, sans virgules de séparation).

Les indices négatifs sont surlignés  $u, v, w$ .

Un plan réticulaire (plan cristallin) d'équation :

$$\mathbf{h}.\mathbf{x} + \mathbf{k}.\mathbf{y} + \mathbf{l}.\mathbf{z} = m \dots\dots\dots(\mathbf{I.10})$$

$m = (0, 1, 2, \dots\dots\dots)$  et  $h, k, l$  entiers.

Se note  $(hkl)$ . (Indices entre des parenthèses sans virgules de séparation).

Ces indices  $u, v, w$  pour les directions et  $h, k, l$  pour les plans sont les indices de Miller.

Pour  $u, v$  et  $w$  sont tout simplement les coordonnées d'un vecteur reliant l'origine  $O(0, 0, 0)$  du repère  $oxyz$  avec un autre point qui se trouve sur la surface de la maille (le cube pour le système cubique).

Pour  $h, k$  et  $l$  sont les inverses des longueurs découpées sur les axes  $ox, oy$  et  $oz$  respectivement par le plan noté  $(hkl)$  [6].

**Remarque :**

Dans le cas général, pour trouver rapidement les indices d'une famille de plans réticulaires à partir d'un plan il faut considérer :

- qu'une famille de plans est définie par 3 entiers (h k l) appelés indices de **Miller**.
- que ces indices h, k et l sont proportionnels aux inverses des longueurs interceptées sur ch

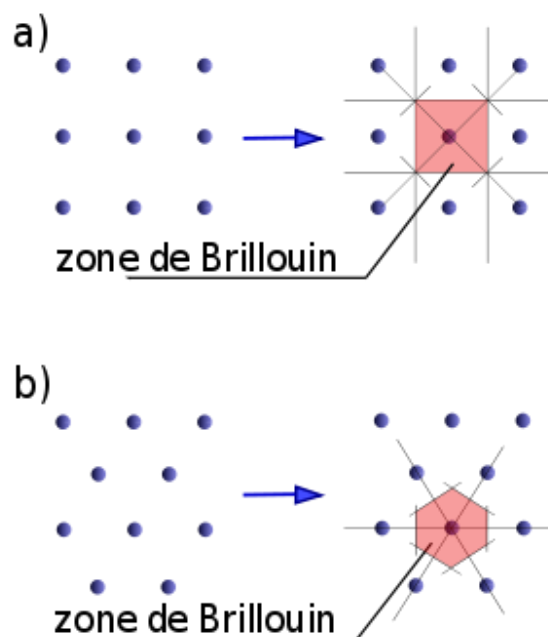
**Indices de Miller-Bravais :**

Les trois indices de **Miller** (hkl) sont utilisés pour tous les systèmes cristallins (6 systèmes)

sauf le système hexagonal on utilise quatre (4) indices (hkk'l) (et non plus trois), et ce pour une raison de symétrie hexagonal du réseau, qui n'apparaît pas avec la maille simple à base losange. Tel que :  $k' = -(h+k)$  [6].

**I.5. La zone de Brillouin:**

Les zones de Brillouin sont une caractéristique nécessaire pour décrire les structures cristallines. Il est plus facile pour suivre les ZB pour les surfaces bidimensionnelles que pour une surface tridimensionnelle. On définit une zone de Brillouin (ZB) comme sous-ensemble de l'espace réciproque de volume minimal permettant de décrire entièrement les fonctions périodiques (par exemple l'énergie des électrons) dans cet espace [7].



**Figure.I.11.zone de Brillouin.**  
(a- ZB bidimensionnelle b- ZB tridimensionnelle).

# *CHAPITRE II*

## *DFT*

**II.1.Introduction :**

Pour décrire les propriétés des électrons dans un cristal il faut résoudre l'équation de Schrödinger appropriée.

$$\mathbf{H}\Psi=\mathbf{E}\Psi\text{.....(II.1)}$$

Les solution nous donnent soit la structure de bande soit le spectre électronique.vu grand nombre des atomes dans le cristal (N atomes) et les forces électrostatiques entre les atomes avec la vibration de réseaux, l'obtention du spectre électronique est très difficile. Ce problème peut être simplifié par une équation de mouvement et par un hamiltonien.

$$\mathbf{H}^{tot} =\mathbf{T}_e +\mathbf{V}_{ee} +\mathbf{V}_{e-n} +\mathbf{V}_{nn} +\mathbf{T}^n \text{ .....(II.2)}$$

Où

$T_n$  est l'énergie cinétique des noyaux.

$V_{n-n}$  est l'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux.

$V_{n-e}$  est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

$V_{e-e}$  est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

$T_e$  est l'énergie cinétique des électrons.

La solution de l'équation (II.1) avec  $H$  total conduit à la résolution d'un problème à N corps. [ 8]

OU :

Ces opérateurs peuvent s'écrire (en unités électrostatiques telles que  $4\pi\epsilon_0=1$ ) :

$$\mathbf{T}_e(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i^n \nabla_i^2 \text{ et } \mathbf{T}_n(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2M}\sum_I^A \nabla_I^2 \text{ .....(II.3)}$$

$$\mathbf{V}_{e-e}(\mathbf{r}) = \sum_{i<j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \text{ et } \mathbf{V}^{nn} = \sum_{i<j} \frac{Z^i Z^j e^2}{|R^i - R^j|} \text{ .....(II.4)}$$

$$\mathbf{V}^{n-e}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_{i,I} \frac{Z^I e^2}{|r^i - R^I|} \text{ ..... (II.5)}$$

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

### II.2.1. Approximation Born Oppenheimer :

L'approximation de Born Oppenheimer repose sur le fait que dans un système la masse des noyaux est très supérieure à celle des électrons par conséquent l'énergie cinétique des noyaux est négligeable à celle des électrons pour cela on peut subdiviser le système en deux sous-systèmes séparés : l'un pour les électrons, et l'autre pour les noyaux [10] :

$$\Psi \approx \Psi^{BO} = \Psi^{elec} \times \Psi^{noyaux} \dots\dots\dots(II.6)$$

Ainsi pour les deux termes de l'équation (II.3) ne dépendant que des noyaux  $T_n$  peut être négligée et  $V_{n-n}$  est constant.

On peut alors résoudre l'équation de Schrödinger pour cette position des noyaux. Les hamiltoniens électroniques et nucléaire ainsi obtenus s'écrivent :

$$H_{elec} = T_e(\mathbf{r}) + V_{e-e}(\mathbf{r}) + V_{n-e}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \dots\dots\dots(II.7)$$

$$H_{noyaux} = T_n(\mathbf{R}) + V_{n-n}(\mathbf{R}) \approx V_{n-n}(\mathbf{R}) \dots\dots\dots(II.8)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est considérée comme une première simplification qui permet de voir le solide comme un nuage d'électrons en interaction baignant dans le potentiel d'un ensemble de noyaux considérés comme statiques. Malgré tous L'approximation BO demeure complexe ce qui nous oblige à trouver une autre approximation [11].

### II.2.2. Approximation de Hartree et Hartree-Fock :

#### a/ Approximation de Hartree :

Bien que l'approximation de Born Oppenheimer simplifie le problème pour résoudre l'équation de Schrödinger, mais nous sommes toujours devant un problème de N corps à cause du terme d'interaction électron-électron, *Douglas Hartree*(1927) [10] proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. Cette idée est basée sur l'hypothèse d'électron libre qui considère que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres dans un champ de potentiel moyen.

Ainsi, si on considère deux électrons 1 et 2, la probabilité de présence de l'électron de coordonnées  $r_1$  dans l'orbitale 1 est indépendante de celle de l'électron de coordonnées  $r_2$ . L'Hamiltonien d'un tel système s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^n h(i) \dots \dots \dots (II.9)$$

Où  $h$  est l' hamiltonien mono-électronique.

La fonction d'onde de  $N$  variable est écrit d'autre forme appelée le produit de Hartree qui constitué d'un produit mono électronique et il s'écrit comme suivant :

$$\Psi^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = (\varphi_i(\mathbf{x}_1) \varphi_j(\mathbf{x}_2) \dots \dots \varphi_k(N)) \dots (II.10)$$

L'approximation de Hartree ne prend pas en compte le principe de Pauli (spin) qui ajoute une autre difficulté de résoudre l'équation de Schrödinger.

**b. Approximation de Hartree-Fock :**

L'approximation de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli (antisymétrique) donc le système de Hartree n'était pas acceptable physiquement, les électrons doivent obéir à ce principe, c-à-d que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = - \Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) \dots \dots \dots (II.11)$$

D'abord, on cherche une solution approximative pour l'équation de Schrödinger électronique :

En 1930 Fock a remplacé les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater qui tient compte de l'indiscernabilité des électrons dont la fonction d'onde est antisymétrique. Ce théorème permet d'exprimer les fonctions d'ondes poly électroniques en termes de combinaison linéaire de déterminant de Slater, c-à-d le déterminant comprend les fonctions d'onde mono-électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree. On écrit le déterminant de Slater comme

$$\Psi^s(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = |\varphi_i(\mathbf{x}_1) \varphi_j(\mathbf{x}_2) \dots \dots \varphi_k(N)| \dots (II.12)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_i(\mathbf{x}_1) & \dots & \varphi_k(\mathbf{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_i(\mathbf{x}_n) & \dots & \varphi_k(\mathbf{x}_n) \end{vmatrix} \dots \dots \dots (II.13)$$

Dans l'équation (I.15), le facteur  $(N!)^{-1/2}$  est la constante de normalisation de cette fonction d'onde, comme pour les spin-orbitales. Ce déterminant présente la propriété d'être orthonormé:

$$\langle \Psi^s / \Psi^s \rangle = 1 \dots \dots \dots (II.14)$$

Notons que cette méthode néglige toute corrélation entre les positions relatives de deux électrons en dehors de celle introduite par la forme antisymétrique de  $\Psi$ , ceci peut avoir une influence non négligeable sur la précision des calculs. [11]

### II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une approche différente de celle de Hartree-Fock. C'est une théorie qui utilise la densité électronique comme une fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde au contraire les autres approximations (Hartree et Hartree –Fock). L'idée est de considérer l'énergie de l'état fondamentale comme une fonctionnelle de sa densité électronique  $E[\rho]$  [12]. Donc cette théorie est soutenue par deux théorèmes proposés par Hohenberg et Kohn [13] :

- Théorème 01:

a/-Pour un système d'électron en interaction le potentiel extérieur  $V_{ext}(\vec{r})$  est calculé à partir de la densité d'état fondamentale  $\rho_0(\vec{r})$ .

b/-Tout les propriétés du système sont déterminées par  $\rho_0(\vec{r})$ .

- Théorème 02:

A /-L'énergie totale de système est une fonctionnelle de la densité électronique  $E=E(\rho)$  et le minimum de l'énergie total du système correspondant à la densité d'état fondamentale  $\rho(\vec{r}) = \rho_0(r)$ .(principe vibrationnelle).

B /-Les autres propriétés de l'état fondamentale sont aussi fonction de  $\rho_0(r)$

C /- Une extension de ces propriétés à un système polarisé est faisable, à la condition que  $E$  devienne une fonctionnelle des deux états de spin  $E[\rho]=E[\rho\uparrow, \rho\downarrow]$ .

La DFT simplifie le problème de calcul d'énergie totale d'un système, par la détermination seulement d'une densité qui minimise l'énergie et on n'a pas besoins de

connaître la fonction d'onde de tous les électrons.

**II.31. Définition de la Densité électronique :**

La densité électronique est la probabilité de trouver l'un des N électrons dans l'élément de volume. Donc, elle est définie comme l'intégrale multiple sur les coordonnées d'espace et de spin de tous les électrons.

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int \left| \Psi(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_N) \right|^2 d\sigma_1 d\sigma_2 \dots dr_N \dots \dots \dots \text{(II.15)} \quad [14]$$

**II.3.2. Les équations de Kohn et Sham :**

Le problème majeur pour traiter un système à N électrons provient de l'interaction entre les électrons. En 1965 Kohn et Sham mettent alors en place une méthode pratique pour réaliser ce calcul de manière approché. Cette méthode est basé sur le remplacement du système de particules réel (interactif) par un système équivalent des particules indépendantes (fictif plongé dans un potentiel moyen) dont l'état fondamental est caractérisé en tout point par la même densité  $\rho(\vec{r})$  que le système d'électrons en interaction. Le minimum d'énergie du système fictif correspond à la densité associée.

La densité de Kohn-Scham s'écrit en fonction des N fonctions d'ondes des particules libres :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \dots \dots \dots \text{(II.16)}$$

La fonctionnelle de Kohn-Scham s'écrit :

$$E_{KS}(\rho) = T_{KS} + E_H(\rho) + E_{XC}(\rho) + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \dots \dots \dots \text{(II.17)}$$

Avec  $T_{SK}$  l'énergie cinétique :

$$T_{KS} = \sum_{i=1}^N \left\langle \varphi_i(\mathbf{r}) \left| \frac{\nabla_i^2}{2} \right| \varphi_i(\mathbf{r}) \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left| \nabla_i \varphi_i(\mathbf{r}) \right|^2 \dots \dots \dots \text{(II.18)}$$

$E_H(\rho)$  : terme de Hartree.

$E_{XC}(\rho)$  : Énergie d'échange-corrélation est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction interélectronique.

$V_{ext}(\rho)$  : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux.

Donc le calcul de l'énergie totale du système d'électron interactifs est devenu facile grâce au calcul de la densité d'un système fictif [15] qui ce fait d'une manière interactive, selon le diagramme de la figure (II.1).

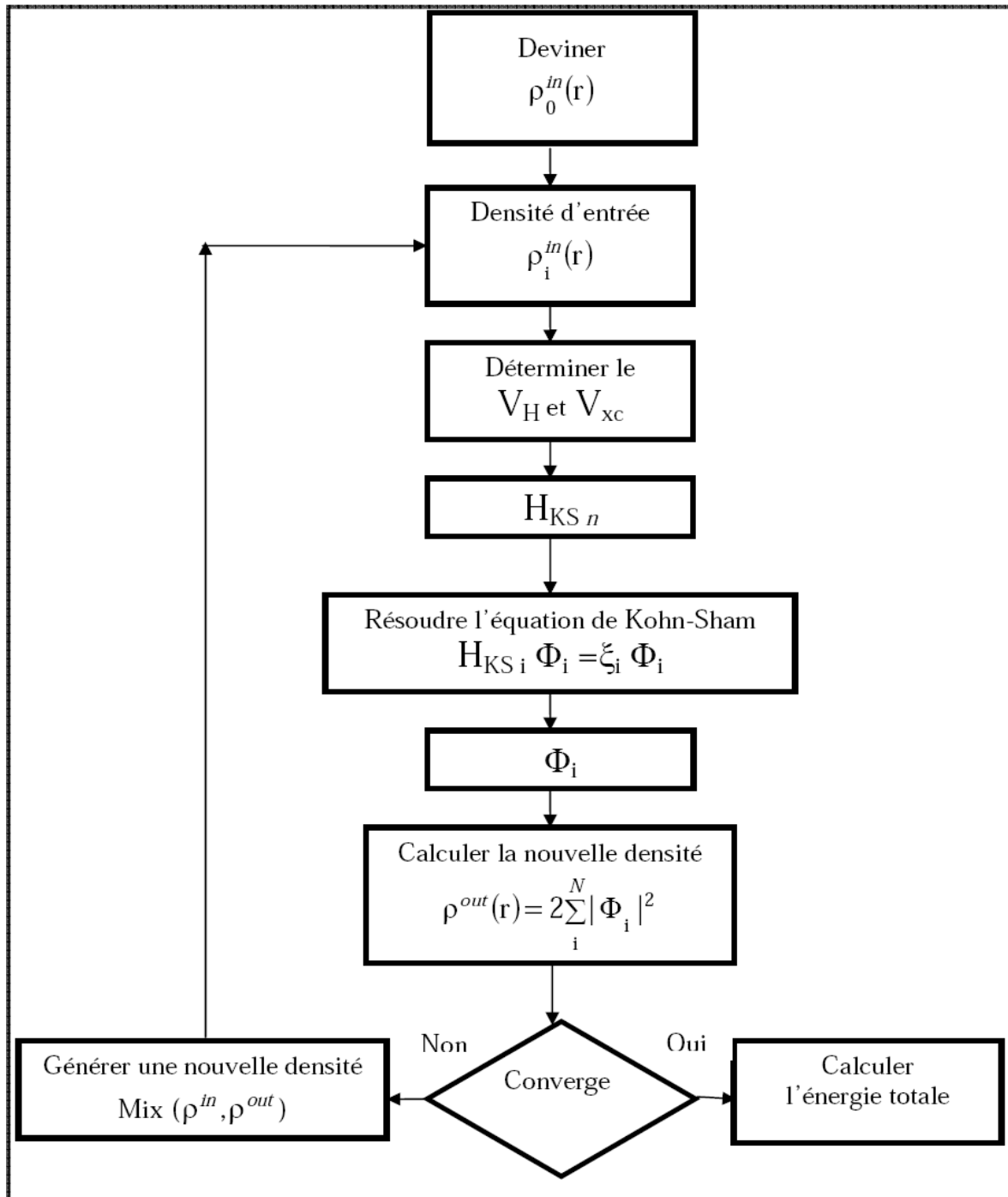
### **II.3.3. Formulation de l'échange-corrélation :**

La proposition d'une formulation de l'énergie d'échange permet aux équations de DFT et Kohn-Sham à devenir utilisable dans le domaine pratique. Cette formulation représente la contribution la plus petite de l'énergie, et pour cela, on est obligé de passer par différentes approximations. [16]

#### **II.3.3.1. Potentiel d'échange et de corrélation**

Contrairement au potentiel coulombien, le potentiel d'échange et de corrélation dans l'approximation de la densité locale (LDA) et dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) est linéaire. Le calcul de ce potentiel dans l'espace réel est diagonale à partir de transformation de fourrier dont on peut représenter la charge interstitielle [17,18] dans le cas des matériaux magnétiques et encore généraliser la procédure précédente avec introduction de spins polarisés. La transformée de Fourier rapide FFT permet d'obtenir la représentation de l'espace réel de la charge interstitielle par laquelle on construit les coefficients des ondes planes définies par cette équation :

$$\mathbf{D}(\mathbf{R}) = (-1)^{l_p} \mathbf{D}(\alpha, \beta, \gamma) \dots \dots \dots (\text{II.19})$$



**Figure II.1. calcul de la densité**

Pour transformer  $V^{xc}$  de l'espace réel à la représentation d'onde plane il faut utiliser la transformée de Fourier rapide. Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé à chaque point de la maille.

Mattheiss [19] a utilisé la formule de Wigner [20] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/2} \left[ 0.984 + \frac{0.943656 + 8.8936\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})^2} \right] \dots\dots\dots (II.20)$$

**II.3.3.2.L'approximation locale de la densité (LDA) :**

La meilleure approximation pour calculer le terme d'échange et de corrélation c'est l'approximation locale de la densité (LDA) qui est fondée sur le modèle de gaz uniforme d'électron. Ou l'expression de l'énergie d'échange et corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] dr \dots\dots\dots(II.21)$$

Ou :

$\epsilon_{xc}[\rho]$  : l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électron.

En plus on peut écrire  $\epsilon_{xc}$  sur la forme suivant :

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \dots\dots\dots (II.22)$$

$\epsilon_x(\rho)$  : une contribution d'échange.

$\epsilon_c(\rho)$  : une contribution de corrélation.

$\epsilon_x$  est connue et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac

$$E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \dots\dots\dots(II.23)$$

Lorsque le spin est pris en compte dans l'approximation de la densité locale on parle dans ce cas d'une nouvelle approximation qui est LSDA (local spin density approximation). Cette dernière permet de résoudre certains problèmes liés à l'approximation LDA notamment le traitement des systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants.

L'approximation LSDA peut s'écrire :

$$\Psi_x^{LSDA}(\rho) = -2^{1/3} \cdot \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^\alpha(\vec{r})^{4/3} \rho^\beta(\vec{r})^{4/3} d^3r \dots \dots \dots (II.24)$$

Où  $\alpha$  et  $\beta$  expriment les spins *up* et *down*.

On rappelle que LDA :

a/- Donne généralement de bons résultats pour les propriétés de volume et des surfaces des systèmes ioniques, covalents et métalliques.

b/-La LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais n'est pas les états excités.

c/-Les résultats sont cependant moins bons pour les systèmes où l'inhomogénéité de la densité est plus forte comme c'est le cas pour les atomes, les molécules isolées ou sur une surface.

d/-Pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes f ou d), l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants de Mott-Hubbard ou isolants à transfert de charge sont prédits métalliques.[21]

**II.3.3.3.L'approximation du gradient généralisé (GGA) :**

L'approximation LDA se base sur le modèle de gaz d'électron uniforme c-à-d une densité électronique uniforme. Lorsque on considère que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale, une nouvelle approximation apparaît qui consiste à rendre la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient,  $[\nabla\rho(\vec{r})]$ . Grâce à cette modification la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. Cette définition de la fonctionnelle GGA donne de manière générale l'énergie d'échange-corrélation comme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d\rho(\vec{r}) \dots \dots \dots (II.25)$$

On rappelle que :

a/-La fonctionnelle GGA sert à réduire le pourcentage d'erreur c-à-d accroître de façon significative la précision des calculs comparativement à la fonctionnelle LDA. Par exemple : l'ordre de grandeur de l'erreur relative commise au niveau du calcul d'énergie d'atomisation est abaissée à 3-7% lorsqu'une fonctionnelle GGA est utilisée tandis qu'une fonctionnelle LDA conduit à des surestimations de l'ordre de 20 à 30%.

b/-amélioration de l'énergie totale.

c/-une meilleure description des volumes à l'équilibre, des modules d'élasticité, et des propriétés magnétiques des composés comparativement à LDA. [22]

**II.4. Théorème de Bloch :**

Un matériau réel contient un nombre extrêmement grand d'atomes et d'électrons. A cause du trop grand nombre d'atome on se trouve donc devant un problème impossible à résoudre. Mais pour une structure cristalline, la périodicité entraîne des simplifications importantes, donc pour un potentiel, le théorème de Bloch [23] donne une nouvelle forme de fonction d'onde d'électron représentée par le produit d'une onde plane  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$  et d'une fonction  $\varphi_n^k(\vec{r})$  ayant la périodicité du réseau de Bravais c-à-d :

$$\Psi_n^k(\mathbf{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \varphi_n^k(\mathbf{r}) \dots \dots \dots (II.26)$$

$$\varphi_n^k(\vec{r} + \vec{R}) = \varphi_n^k(\mathbf{r}) \dots \dots \dots (II.27)$$

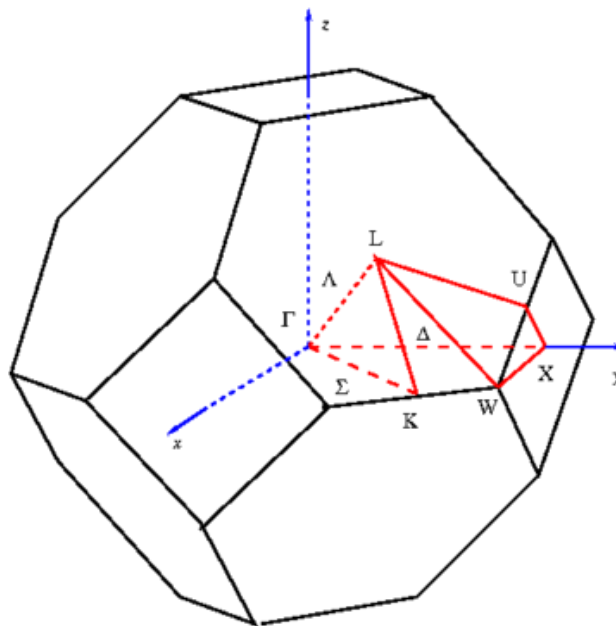
Avec  $k$  vecteur du réseau réciproque du cristal et  $\varphi_n^k(\mathbf{r})$  est une fonction périodique, de même périodicité du cristal. Le théorème de Bloch nous montre que, la fonction d'onde de cellule du réseau direct est la même par un facteur de phase prés. de plus quel que soit  $k$  du réseau réciproque, les fonctions  $\Psi_n^k$  et  $\Psi_{n+K}^k$  sont équivalents.

Donc le théorème de Bloch sert à réduire le problème de toutes les fonctions d'onde de réseau à une cellule unitaire qui a la même symétrie avec le réseau. [24].

### II.4.1. Echantillonnage de la zone de Brillouin et point $k$ :

Le théorème de Bloch a permis de simplifier un système infini d'équations en un système fini mais pour un nombre infini de points  $k$ . l'énergie de système est calculée à partir d'intégration de zone de Brillouin (ZB) par un échantillonnage plus finement possible. Ceci nécessite l'utilisation d'un maillage très dense, ce qui prend un grand temps de calcul. Donc pour diminuer le nombre de points d'intégration, on peut utiliser les symétries du système. Monkhorst et Pack [25] ont proposés une méthode d'échantillonnage plus répandue qui admet d'obtenir une grille uniforme de points  $k$  de dimension choisie.

En pratique, les points  $k$  appartiennent au réseau réciproque qui a une relation de taille inverse avec le réseau direct, donc le réseau direct est de grande dimension, le réseau réciproque sera petit et le nombre de point  $k$  nécessaire pour un bon échantillonnage est donc plus faible. Par contre dans le cas où le réseau direct est petit le réseau réciproque sera grand le nombre de points  $k$  sera plus important pour intégrer la ZB correctement. De plus, le nombre de points  $k$  dans une direction de l'espace doit également être proportionnel à celui des autres directions.



**Figure.II.2. la zone de Brillouin.**

**II.5. La méthode des ondes planes :**

L'ensemble des ondes planes est une base de projection des fonctions d'ondes, on la retrouve dans de nombreux codes : CASTEP, CPMD, Abinit, VASP,... Dans le cadre de la théorie de la DFT.

L'idée la plus simple pour déterminer la fonction d'onde du réseau réciproque est de décomposer en onde planes à l'aide de la série de Fourier :

$$\Psi_n^k(\vec{r}) = \sum_g C_n^k(\vec{g}) e^{i\vec{g}\vec{r}} \dots\dots\dots(\text{II.28})$$

Où  $\vec{g}$  sont des vecteurs du réseau réciproque définis par :

$$\vec{g} = 2\pi\mathbf{n} \dots\dots\dots(\text{II.29})$$

La manière standard de choisir la base d'ondes planes est de considérer toutes les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine limite, l'énergie de coupure :

$$k^2 + g^2 < E_{cut-off} \dots\dots\dots(\text{II.30}) [26]$$

**II.6. L'énergie de coupure  $E_{cut-off}$  :**

En principe, on ne peut pas travailler avec la base d'onde plane qui a un nombre de vecteur  $\vec{G}$  infini, cependant les coefficients  $c_{\vec{k}+\vec{G}}^n$  sont très importants pour les ondes planes de faible énergie cinétique en comparaison avec les ondes planes d'une grande énergie cinétique. En pratique, on peut donc limiter la base et ne prendre en compte que les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine énergie appelée *énergie de coupure*  $E_{cut-off}$  :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{K} + \vec{g}|^2 \leq E_{cut-off} \dots\dots\dots(\text{II.31})$$

Cela permet de choisir une sphère de rayon  $G_{max}$  centrée à l'origine de l'espace réciproque en imposant la condition  $|\vec{K} + \vec{g}| \leq g_{Max}$

Le nombre d'ondes planes utilisés est :

$$N^{pw} \approx N^k \times \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut-off}^{3/2} \dots\dots\dots(\text{II.32})$$

Où  $N_k$  est le nombre de vecteurs  $\vec{k}$  à l'aide des quels la première zone de Brillouin est échantillonnée, et  $\Omega$  est le volume de la cellule de simulation.

Donc l'énergie de cut-off est un critère d'arrêt correspondant à minimisation de l'erreur commise au niveau de l'énergie cinétique. [27]

**II.7.Méthode de calcul :**

Il ya plusieurs méthode basées sur la DFT, nous choisissons de nous concentrer ici sur la méthode que nous avons principalement utilisé : L'approche ondes planes- pseudo potentiels

**II.7.1.Pseudo-potentiels :**

L'idée du pseudo potentiel [28] est basée sur la substitution du potentiel d'interaction coulombienne de noyaux et des électrons de cœurs qui sont fortement liés par un potentiel effectif seulement des électrons de la dernière couche qui sont dit électrons de valence. Cette méthode permet de réduire le nombre de variable de N électrons et ne traiter que les électrons de faible énergie (électrons de valence)

**II.7.1.1.pseudopotentiel à norme conservée :**

En 1970 Hamann [29] a proposé des caractérisations importantes à la construction d'un pseudo potentiel à norme conservée. Ce potentiel doit satisfaire quatre propriétés :

1- Les valeurs propres de valence dans les deux types de calculs : calcul avec tous les électrons et calcul avec le pseudopotentiel correspondent à la même valeur propre de la configuration atomique de référence.

2-La fonction d'onde exacte et la pseudo-fonction d'onde doivent être identiques au-delà du rayon de coupure  $R_c$  (fig. II.2) :

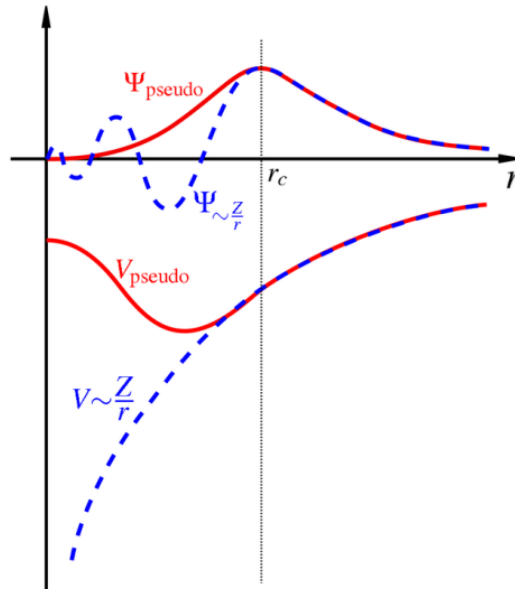
$$\Psi_k^n(\vec{r}) = \Phi_k^n(\vec{r}) \dots \dots \dots (II.33) \text{ pour } r < R_c$$

3-Les dérivées logarithmiques au rayon  $R_c$  de la fonction d'onde exacte et la fonction pseudisée doivent être identiques :

$$\left. \frac{\delta \ln \Psi_n(\vec{r}, \epsilon_n)}{\delta r} \right|_{r=R_c} = \left. \frac{\delta \ln \Phi^n(\vec{r}, \epsilon_n)}{\delta r} \right|_{r=R_c} \dots \dots \dots (II.34)$$

4-la conservation de la norme : l'intégrale de la densité électronique dans la sphère de rayon  $R^c$  pour les deux fonctions d'onde est la même.

$$\langle \phi_{\mathbf{k}}^n(\vec{r}) | \phi_{\mathbf{k}}^n(\vec{r}) \rangle = \langle \psi_{\mathbf{k}}^n(\vec{r}) | \psi_{\mathbf{k}}^n(\vec{r}) \rangle \dots \dots \dots (II.35)$$



**Figure II.3.:** Représentation du remplacement d'une fonction d'onde exacte  $\psi(r)$  tous électrons et du potentiel associé  $V(r)$  par une pseudo-fonction d'onde  $\phi(r)$  et un pseudopotential  $V_{pseudo}(r)$  [30]

**II.7.1.2.Pseudopotentiel ultra-doux (USPP) :**

La conservation de la norme trouve ses limites dans la représentation des orbitales de valence localisées où plusieurs ondes planes sont nécessaires pour les décrire au voisinage du noyau.

Il existe un autre formalisme de pseudopotentiel qui s'appel pseudopotentiel ultra doux (ultra soft), qui diffère par la suppression de la contrainte de conservation de la charge dans la région de cœur. La première génération de pseudopotentiels ultra-doux a été proposée par Vanderbilt [31].Ce pseudopotentiel est plus intéressant que le pseudopotentiel conservé en raison de la convergence plus rapide par rapport aux pseudopotentiels à norme conservée avec un nombre d'ondes planes inférieur et une énergie de coupure également inférieure

**II.7.1.3.Le formalisme PAW :**

Une autre méthode introduite par Bloch [32] permettant de générer des pseudopotentiels ultra doux est la méthode PAW (Projected Augmented Wave). Cette méthode permet de

générer des pseudopotentiels ultra-doux pour lesquels la grille utilisée pour reconstituer la fonction d'onde autour de chaque atome est radiale. Ce type de pseudopotentiel est adaptée notamment pour les systèmes magnétiques cette suffisance provient du fait que la fonction d'onde de valence reconstruite par les pseudopotentiels PAW est exacte. Avec tous les nœuds dans la région du cœur et ceci pour de faibles rayons de coupure.

La fonction d'onde réécrite de la façon :

$$|\psi\rangle = |\psi^{ps}\rangle - \sum_i |\phi_i^{ps}\rangle c_i + \sum_i |\phi_i\rangle c_i \dots\dots\dots(II.36)$$

$\sum_i |\phi_i^{ps}\rangle c_i$  : est le développement du  $|\psi^{ps}\rangle$  sur une base de pseudo ondes partielles.

$\sum_i |\phi_i\rangle c_i$  : est le développement du  $|\psi\rangle$  sur une base d'ondes partielles.

$$c_i = \langle \mathbf{p}_i | \phi_i^{ps} \rangle \dots\dots\dots(II.37)$$

**II.7.2.Le Code CATEP :**

L'ensemble des calculs présentés dans le manuscrit ont été réalisé en utilisant le code de modélisation numérique appelé CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) développé à l'origine en 1988 par Payne et al [33-35]. Il s'agit d'un code de calcul ab initio et il fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation numériques nommé Material Studio (MS) commercialisés par Accelrys ©. CASTEP utilise la DFT pour la résolution de l'équation de Schrödinger et emploi des conditions périodiques, des supercelles, une intégration sur la zone de Brillouin (ZB), une base d'ondes planes et des pseudopotentiels pour calculer l'énergie totale d'un système donné. Les fonctions d'ondes électroniques sont développées dans une base d'ondes planes définie par l'utilisation des conditions aux limites périodiques (PBC) et le théorème de Bloch. Le potentiel électron-ion est décrit au moyen de pseudopotentiels ab initio avec les deux formulations ; pseudopotentiels à norme conservée et pseudopotentiels ultra\_doux (ultrasoft). Des procédures de minimisation directe de l'énergie sont utilisées pour obtenir, les fonctions d'onde électroniques et la densité de charge correspondante. Seules les orbitales de Kohn-Sham dont le vecteur G appartient à la partie irréductible de la ZB sont calculées, car la densité électronique peut être construite uniquement à partir de ces états, avec une étape de symétrisation qui fait appel aux matrices du groupe d'espace. Une étape de symétrisation est aussi nécessaire pour les forces et le stress. En conséquence, la densité électronique est explicitement symétrisée. L'utilisation de

la symétrie permet de réduire de manière importante le temps de calcul, en particulier pour les petites mailles contenant beaucoup de points-k car CASTEP est efficacement parallélisé en fonction des points-k. Comme mentionné précédemment, CASTEP utilise la méthode de Monkhorst-Pack pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin [36]. Cette méthode permet de générer un quadrillage uniforme le long des trois axes de l'espace réciproque. La symétrie du système est utilisée pour réduire le nombre de points-k de la cellule primitive. Les forces exercées sur les atomes, le tenseur des contraintes et par conséquent les déplacements atomiques et les variations des paramètres de la maille cristalline sont toujours symétrisés.

**II.7.2.1.L'optimisation de la géométrie avec CASTEP :**

La première étape de l'étude théorique d'une molécule ou d'un solide c'est l'optimisation des géométries d'équilibre. Puis la minimisation des forces qui s'appliquent à chacun des atomes constituant le système ce qui permet de déterminer la structure optimisée. Ces forces sont obtenues par le théorème de Hellmann-Feynman [37,38].

Si un Hamiltonien dépend d'un paramètre  $\lambda$ , la dérivée de l'énergie du système par rapport à  $\lambda$  alors s'écrit :

$$E_{\lambda} = \langle \Psi_{\lambda} | \hat{H} | \Psi_{\lambda} \rangle \dots \dots \dots (II.38)$$

$$\frac{dE_{\lambda}}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \langle \Psi_{\lambda} | \hat{H} | \Psi_{\lambda} \rangle | \lambda = \lambda' + \left\langle \Psi_{\lambda} \left| \frac{\partial \hat{H}_{\lambda}}{\partial \lambda} \right| \Psi_{\lambda} \right\rangle \dots \dots \dots (II.39)$$

Le premier terme de (II.46) s'annule par le principe variationnel, et nous trouvons le Hellmann-Feynman théorème de [39] :

$$\frac{dE_{\lambda}}{d\lambda} = \left\langle \Psi_{\lambda} \left| \frac{\partial \hat{H}_{\lambda}}{\partial \lambda} \right| \Psi_{\lambda} \right\rangle \dots \dots \dots (II.40)$$

L'Hamiltonien total du système dépend paramétriquement des positions nucléaires. Soit un noyau  $I$  de position  $\mathbf{R}_I$ , la force exercée sur lui est :

$$F_I = - \frac{\partial E}{\partial R_I} = \left\langle \Psi \left| - \frac{\partial \hat{H}}{\partial R_I} \right| \Psi \right\rangle = \int \rho(r) d^3 r \frac{Z_I (r - R_I)}{|r - R_I|} + \sum_{j \neq i} Z_I Z_J \frac{(R_I - R_J)}{|R_I - R_J|^3} \dots \dots \dots (II.41)$$

Cette équation peut être utilisé pour trouver les géométries d'équilibre d'une molécule ou d'un solide en faisant varier toutes les  $\mathbf{R}_I$  jusqu'à l'énergie soit minimale et  $-\partial E / \partial R_I = 0$  peut être utilisé pour trouver les géométries d'équilibre d'une molécule ou d'un solide.

Ainsi, la méthode de Hellmann-Feynman permet de déterminer la position d'équilibre des noyaux (ainsi que les paramètres de maille d'équilibre), c-à-d la configuration des noyaux ou toutes les forces et les contraintes sont nulles. Cette configuration d'équilibre est également celle qui minimise l'énergie totale (statique) du système.

Dans le package CASTEP, l'optimisation des géométries est réalisée de manière autocohérente grâce à un algorithme de prédiction-correction nommé BFGS (Broyden, Fletcher, Goldfarb et Shannon), à partir de la configuration choisie par l'utilisateur pour initialiser le calcul. L'algorithme BFGS permet d'optimiser une cellule en présence de contrainte externe telle que la pression hydrostatique. L'approche consiste à évaluer la matrice hessienne de l'énergie du système de manière récursive jusqu'à l'atteinte des critères de convergence choisis. La minimisation est effectuée de façon telle que le minimum global d'énergie soit atteint. L'optimisation de géométrie est une procédure indispensable pour accéder à une structure moléculaire ou cristalline et à une énergie statique qui soient comparables aux valeurs expérimentales. De plus, même si la structure choisie pour l'initialisation est proche de la structure expérimentale, une optimisation de géométrie précise est un préalable indispensable au calcul des propriétés vibrationnelles d'un système.

### **II.7.2.2. La densité d'état électronique DOS :**

La meilleure méthode pour l'analyse des résultats est de constituer des courbes de densité d'états électroniques totale (TDOS, *Total Density of States*) ou de densité d'états électroniques partielle (PDOS, *Partial density of states*). Le nombre d'états monoélectroniques en fonction de l'énergie présenté, sous forme d'histogramme c'est la TDOS. Les PDOS sont basées sur l'analyse des populations de Mulliken [40], PDOS permet de montrer la contribution des orbitales dans chaque bande en termes d'orbitales (*s*, *p*, *d*, ou *f*) des atomes constitutifs du système.

La densité d'état est donnée par la formule suivante :

$$N_n(E) = \int \frac{dK}{4\pi^3} \delta(E - E_n(\mathbf{k})) \dots \dots \dots \text{(II.42)}$$

La densité d'états totale,  $N(E)$ , est obtenue par sommation sur toutes les bandes. L'intégrale de  $N(E)$  de moins l'infini au niveau de Fermi donne le nombre total d'électrons dans la maille unitaire.

# *CHAPITRE III*

## *RESULTAT ET DISCUSSION*

### ***III.1. Présentation de quelques termes trouvés dans le chapitre III :***

#### **III.1.1. Les éléments de symétrie d'orientation :**

Un élément de symétrie est un objet géométrique qui sert à définir l'opération de symétrie, c'est un point, un axe ou un plan (ou miroir). [41]

##### **III.1.1.1. Groupe d'espace :**

Les structures cristallines peuvent donc être classées, selon leur symétrie, en **230 groupes spatiaux** (ou groupes d'espace ; voir Tableau 3). Chaque groupe spatial est caractérisé par un mode de réseau, ainsi que par des éléments de symétrie « finis » (centre de symétrie, axes de symétrie, plans de symétrie, axes d'inversion) ou « infinis » (axes hélicoïdaux, plans de glissements). La notation générale des groupes spatiaux peut s'écrire :

**Xa/mb/nc/o**

Avec :

- X = symbole du mode de réseau
- a, b et c = axes de symétrie, axes d'inversion ou axes hélicoïdaux parallèles aux axes cristallographiques *a*, *b* et *c*, respectivement (monoclinique, orthorhombique). Pour les systèmes cristallins comportant un seul axe multiple (rhomboédrique, tétragonale, hexagonal), cet axe est représenté en premier lieu dans la notation (a) et est parallèle à l'axe cristallographique *c*, alors que les axes de symétrie *b* et *c* sont dans le plan perpendiculaire à l'axe d'ordre multiple. Pour le système cubique, les axes d'ordre 4 (dégénérés) sont représentés en a, les axes d'ordre  $\bar{3}$  (ou 3) en b, et les axes d'ordre 2 en c
- *m*, *n* et *o* = plans de symétrie ou plans de glissement perpendiculaires aux axes de symétrie. [42]

##### **III.1.1.2. Les points de haute symétrie :**

Il est prouvé que parcourir la zone de Brillouin par les points de haute symétrie équivaut à se déplacer dans toute la structure périodique et dans toutes les directions.

En utilisant les points de haute symétrie pour le calcul des valeurs propres pour chaque valeur de *k*, il n'est pas nécessaire de calculer les grandeurs physiques pour tout l'espace

réciroque, et non plus pour toute la zone de Brillouin. Comme dans la théorie des semi-conducteurs, on peut limiter le calcul à une petite partie de la zone.



**Figure .III.1.** Représentation des plus petites zones irréductibles.

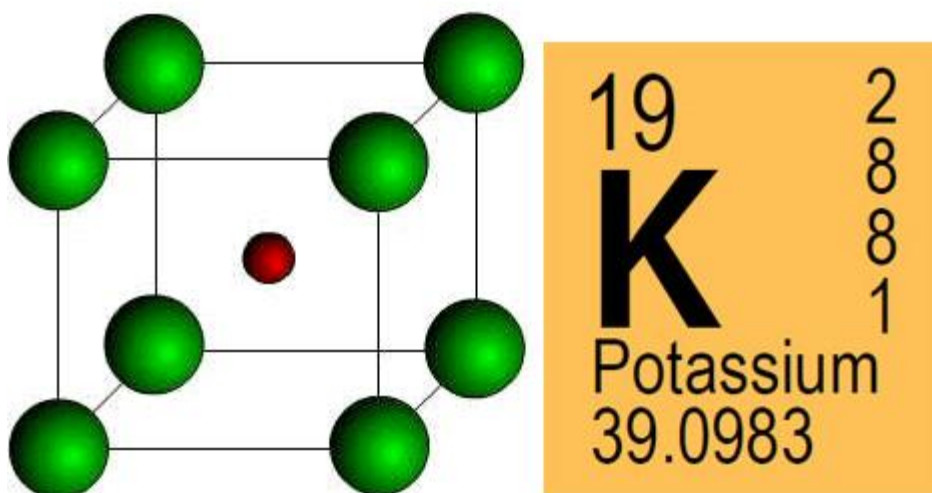
(a) Pour un réseau triangulaire. (b) Pour un réseau carré.

Les points de haute symétrie de réseaux carré :  $\Gamma(0,0)$  X $(\frac{\pi}{d},0)$  M  $(\frac{\pi}{d}, \frac{\pi}{d})$

Les points de haute symétrie de réseaux triangulaire  $\Gamma(0,0)$  K  $(\frac{2\pi}{3d}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}d})$  M $(0, \frac{2\pi}{\sqrt{3}d})$  [43]

**III.1.1.3. Structure des éléments du composé KAISE<sub>2</sub> :**

**a/-Potassium :** C'est un élément chimique son nombre atomique est Z=19, est un métal alcalin mou, cet élément sensible à l'air se cristallise dans une structure cubique centré.



**Figure III.2.** La structure de potassium

### Chapitre III : Résultat et discussion

b/- *Aluminium* : un élément chimique du tableau périodique son nombre atomique est  $Z=13$ , est un métal malléable, très oxydable, et se cristallise dans une structure cubique à face centré.

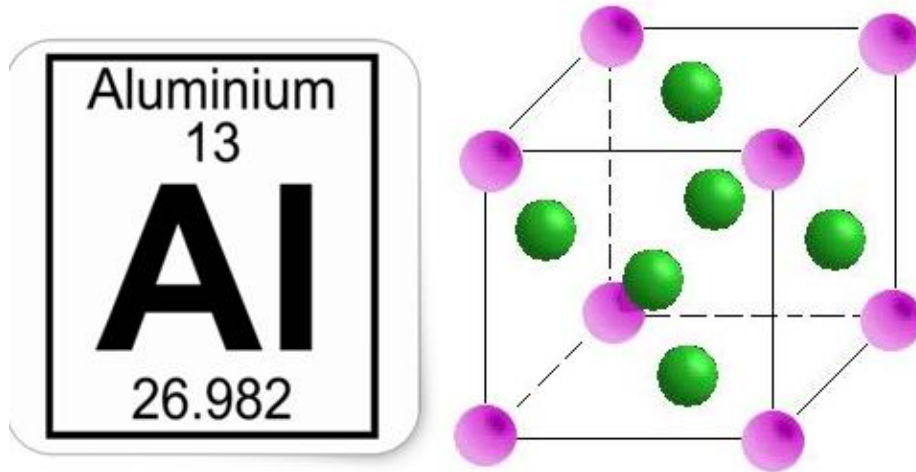


Figure III.3. La structure d'Aluminium

c/- *Sélénium* : c'est un élément chimique du tableau périodique son nombre atomique est  $Z=34$ , cet élément est un chalcogène et non-métal, et se cristallise dans une structure hexagonale.

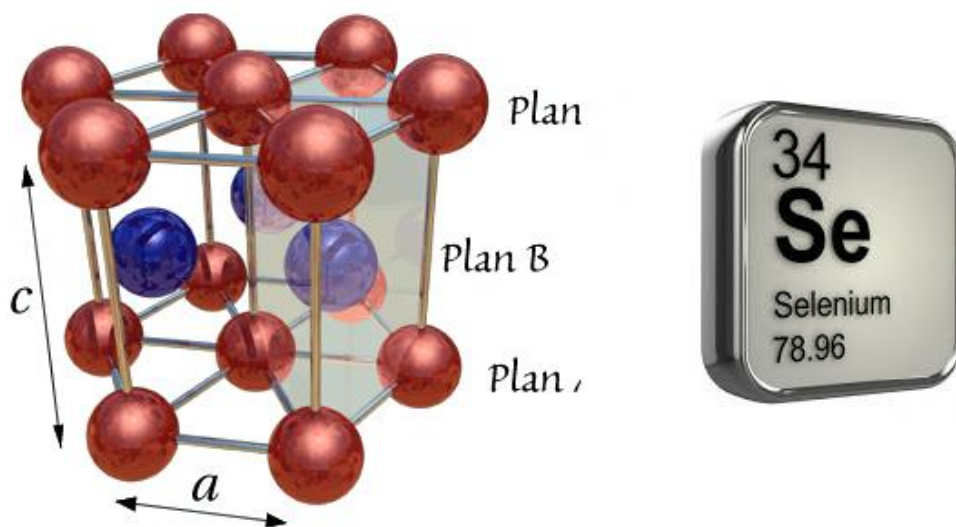


Figure III.4. La structure de sélénium.

## Chapitre III : Résultat et discussion

**Structure cristalline du composé  $KAlSe_2$**  : le composé chalcogénure  $KAlSe_2$  se cristallise dans structure monoclinique  $a \neq b \neq c$   $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$ . Mais aussi, selon la littérature ce composé à l'aspect d'une structure en couche.

### III.1.1.4. structure en couche :

Ce sont des structures constituées par la succession de feuillets (couches) de telle façon que la distance inter-feuillets soit beaucoup plus importante que celle entre les atomes d'un même feuillet.

Ainsi, une structure est dite en couches (ou lamellaire) si :

Il s'ensuit donc deux types de liaisons :

- Dans un même feuillet, les liaisons sont fortes (ioniques, covalentes Ou métalliques).
- Entre deux feuillets, les liaisons sont faibles (hydrogène ou Van der Waals) donc le clivage est facile dans certaines directions.

**Exemple :**

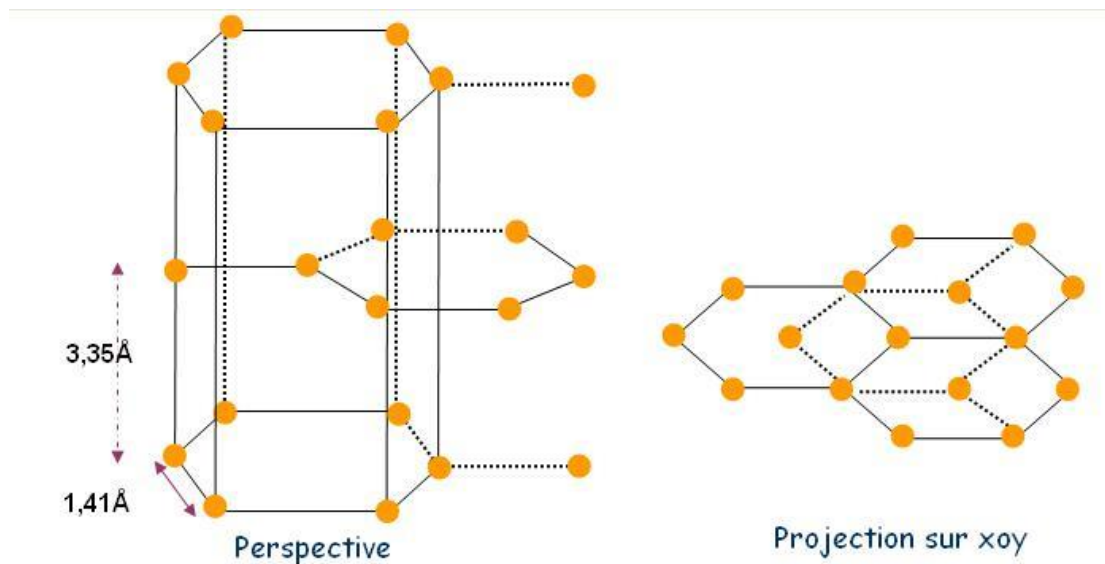


Figure .III.5. la structure en couche de l'hexagonal

### **III.2. L'objectif d'études du composé $KAlSe_2$ :**

- Le composé une structure chimique riche avec des propriétés physiques intéressantes.[44]
- Il est considéré comme un matériau prometteur pour l'utilisation dans des dispositifs d'optiques non linéaires dans des gammes de longueurs d'ondes à court et moyen infrarouge. [45-47]

### **III.3. Les difficultés d'étude de composé :**

- La synthèse de ce composé est très difficile en raison de sa sensibilité à l'air [51] .C'est pour ça on trouve les premières synthèses sur les composés halogénure faites sont à base de lithium [45,48-50]. Jusqu'à 2000 Kim et Highbanks ont synthétisé les composés  $KMQ_2$  ( $M=Al, Ga$ ) et ils ont déterminé leurs structures cristallines [51].
- Le diffraction des rayons X (DRX) montre que le composé  $KAlSe_2$  est isostructure avec les structures en couches des composés  $KGaSe_2$ ,  $RbInQ_2$ ,  $TiGaSe_2$ ,  $KInQ_2$  et  $AlInS_2$  donc on peut déduire les propriétés physiques de ce composé à partir de ces structures [40,52,53].

### **III.4 Méthode de calcul :**

- On utilise la méthode de pseudopotentiel dans le cadre de DFT implémentée dans le code CASTEP. [54]
- l'approximation de pseudopotentiel de type ultra\_soft traite l'interaction électron\_ion. [55].
- L'approximation du gradient généralisé avec la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) a été utilisée pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation [56].
- On utilise une énergie de cut\_off de valeur 400 eV.
- On a choisi le critère de convergence de l'énergie totale égale à  $5 \times 10^{-6}$  eV/atome, le maximum des forces ioniques de Hellmann-Feynman égale à  $0,01$  eV/Å et un déplacement maximale de  $5 \times 10^{-4}$  Å.

### III.5. Propriétés structurales :

#### III.5.1. Des informations sur la structure :

- Les composés ternaires  $\text{KAlSe}_2$  cristallisent dans la structure monoclinique du groupe d'espace  $C2/c$  numéro 15 dans le Tableau international de cristallographie.
- la cellule unitaire du  $\text{KAlQ}_2$  du cristal  $\text{KAlSe}_2$  est se forme des couches bidimensionnelles  $[\text{Al}^{+3} \text{Se}_2^{-2}]^-$  strictement périodiques séparées par des cations  $\text{K}^+$ .
- Une liaison inter couche (interlayer bonding) est formée entre les atomes K et Se tandis que celle entre les atomes Al et Se est une liaison intra couche (intralayer bonding) [52].
- Les positions atomiques de Wyckoff des cristaux  $\text{KAlSe}_2$  sont présentées sur le Tableaux.III.1

\*Comme une première étape vers la description des propriétés physiques du matériau  $\text{KAlSe}_2$ , les paramètres structuraux ont été optimisés à pression zéro en utilisant les données expérimentales, en tant que données d'entrée. Les paramètres de maille optimisés (a, b et c), le volume  $V$  de la maille, l'angle  $\beta$  et les coordonnées atomiques internes sont rassemblés dans le Tableau III.2 avec les données expérimentales correspondantes disponibles dans la littérature pour le composé considéré.

### Chapitre III : Résultat et discussion

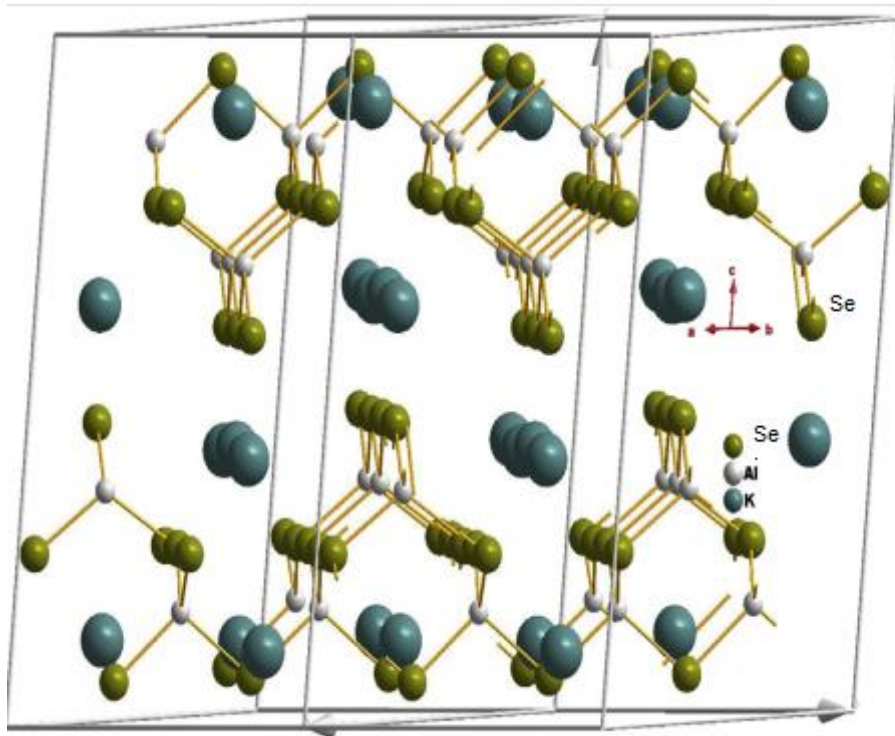
|                          |                                    | <i>a</i>      | <i>B</i>      | <i>C</i>      | <i>B</i>      | <i>V</i>       |
|--------------------------|------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| <i>KAlSe<sub>2</sub></i> | <i>Ce travaille</i>                | <i>10.895</i> | <i>10.918</i> | <i>15.594</i> | <i>100.31</i> | <i>1825.69</i> |
|                          | <i>Expérimental</i><br><i>[41]</i> | 10.885(6)     | 10.884(5)     | 15.382(7)     | 100.19(2)     | 1793.6(17)     |

**Tableau III.2.** : Paramètres structuraux du composé *KAlSe<sub>2</sub>*: paramètres de maille (*a*, *b* et *c*, en Å), l'angle  $\beta$  (en degré) et le volume de la maille élémentaire (*V*, en Å<sup>3</sup>).

| Atomes     | W. P.      | <i>X</i> |        | <i>Y</i> |        | <i>Z</i> |        |
|------------|------------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|
|            |            | Cal.     | Exp.   | Cal.     | Exp.   | Cal.     | Exp.   |
| <b>Se1</b> | 4e         | 0.0      | 0.0    | 0.5727   | 0.5705 | 0.25     | 0.25   |
| <b>Se2</b> | 4e         | 0.0      | 0.0    | 0.0524   | 0.0532 | 0.25     | 0.25   |
| <b>Se3</b> | 8 <i>f</i> | 0.2041   | 0.2047 | 0.0625   | 0.0630 | 0.0714   | 0.0695 |
| <b>Se4</b> | 8 <i>f</i> | 0.2585   | 0.2588 | 0.3124   | 0.3118 | 0.2506   | 0.2508 |
| <b>Se5</b> | 8 <i>f</i> | 0.0460   | 0.0459 | 0.3125   | 0.3124 | 0.4292   | 0.4315 |
| <b>Al1</b> | 8 <i>f</i> | 0.1021   | 0.1019 | 0.1881   | 0.188  | 0.1652   | 0.1622 |
| <b>Al2</b> | 8 <i>f</i> | 0.1455   | 0.1461 | 0.4372   | 0.4361 | 0.3351   | 0.3391 |
| <b>K1</b>  | 8 <i>f</i> | 0.4636   | 0.4632 | 0.3112   | 0.311  | 0.1073   | 0.1078 |
| <b>K2</b>  | 8 <i>f</i> | 0.2853   | 0.2837 | 0.0616   | 0.0613 | 0.3892   | 0.3842 |

**Tableau III.1.** Valeurs des coordonnées atomiques (*x*, *y*, *z*) calculées [cal.] et mesurées [Exp.] [51] pour *KAlSe<sub>2</sub>*.

La structure du composé  $KAlSe_2$  est représentée sur la Figure III.6



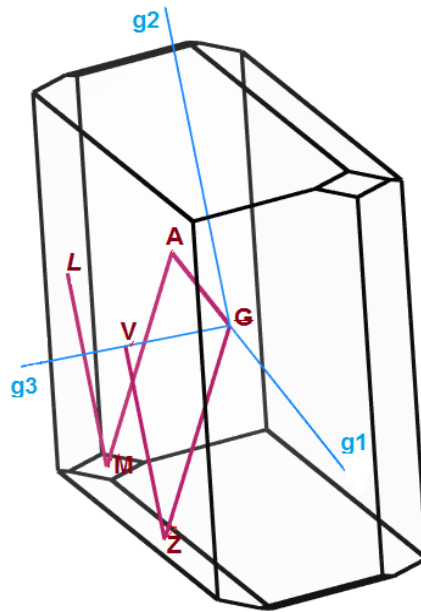
**Figure. III.6.** Représentation schématique de  $1 \times 2 \times 1$  de la maille élémentaire de la structure monoclinique en couches du cristal  $KAlSe_2$ .

### On résulte :

D'après les calculs réalisés par le code CASTEP les valeurs obtenues sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles. L'incertitude d'environ 1,4% pour l'axe c et inférieure à 0,5% pour les paramètres de réseau restants. Ce qui montre la précision et la justesse de la méthode utilisée dans ce travail.

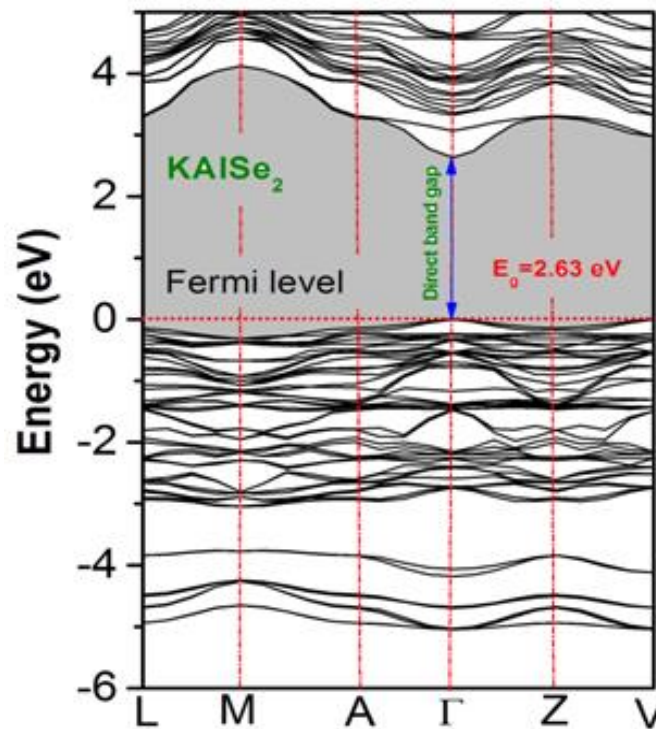
### III.6. Propriétés électroniques :

La structure de bandes électronique calculée pour  $KAlSe_2$  le long des lignes reliant les points de hautes symétrie dans la première zone de Brillouin (BZ). La première zone de Brillouin du cristal  $KAlSe_2$  est donnée par la Figure III.7 et  $L(-1/2, 0, 1/2)$ ,  $M(-1/2, -1/2, 1/2)$ ,  $A(-1/2, 0, 0)$ ,  $Z(0, -1/2, 1/2)$ , et  $V(0, 0, 1/2)$  représentés les points de haute symétrie de cette structure.



**Figure III.7.** La zone de Brillouin pour une maille primitive du monocristal  $KAlSe_2$ ; les points particuliers de la première zone de Brillouin, et le trajet le long duquel le spectre de la structure de bande est présenté;  $L(-1/2,0,1/2)$ ,  $M(-1/2,-1/2,1/2)$ ,  $A(-1/2,0,0)$ ,  $Z(0,-1/2,1/2)$ , et  $V(0,0,1/2)$ .

-D'après les calculs le composé  $KAlSe_2$  est classé comme un semi conducteur a gap direct (le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés dans le même point  $\Gamma$  de BZ).



**Figure. III.8.** Structure de bandes électroniques calculée le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin pour KAlSe<sub>2</sub>. Le niveau de Fermi, ligne horizontale pointillée rouge, est réglé à l'énergie zéro

- La valeur estimée de la bande interdite est 2,63 eV

-La valeur calculée de gap énergétique est sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale en raison de l'utilisation de GGA [57].

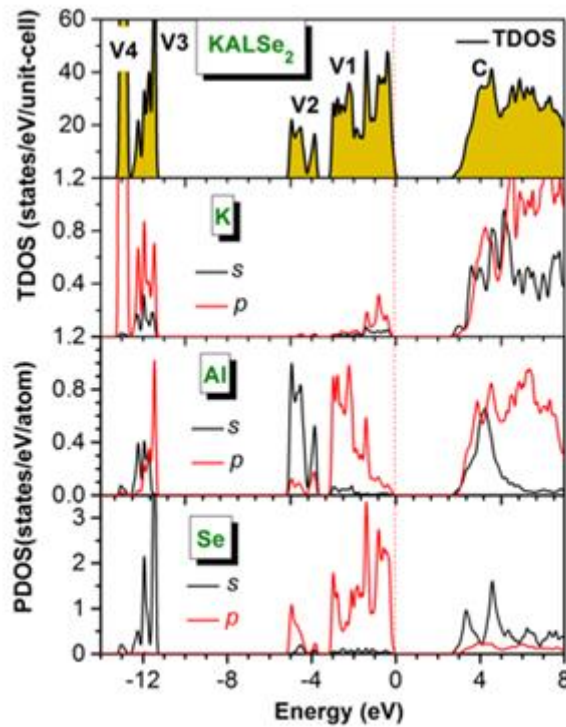
-Le gap d'énergie calculé est comparé avec des résultats d'autres composés telle que (KGaSe<sub>2</sub>, RbInS<sub>2</sub> et RbInSe<sub>2</sub>) puis qu'il n'ya pas des mesures expérimentale disponible pour KAlSe<sub>2</sub>.

|                           |            | <b><math>E_g</math> (eV)</b> |
|---------------------------|------------|------------------------------|
| <b>KAlSe<sub>2</sub></b>  | Présent    | 2.63(d)                      |
| <b>KGaSe<sub>2</sub></b>  | Exp [44]   | 2.60(d)                      |
| <b>RbInS<sub>2</sub></b>  | Exp [53]   | 2.8(d)                       |
| <b>RbInSe<sub>2</sub></b> | Exp [53]   | 2.0(d)                       |
| <b>TiGaSe<sub>2</sub></b> | Exp[58,59] | -                            |
| <b>TiGaS<sub>2</sub></b>  | Exp[58,59] | -                            |
| <b>TiInS<sub>2</sub></b>  | Exp[58,59] | -                            |

**Tableaux III.3.** Les résultats de calcul des bandes interdites  $E_g$  pour le composé KAlSe<sub>2</sub> par rapport aux données expérimentales de certains composés isostructuraux. (d) bande interdite directe

Selon les résultats donnés dans le Tableau III.3, nos résultats sont similaires aux résultats de ces matériaux isostructuraux (semi-conducteurs à large gap).

Pour avoir une idée sur l'origine des bandes énergétiques nous avons calculé la densité d'états totale et partielle du composé KAlSe<sub>2</sub> (voir Figure III.9)



**Figure .III.9.** Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour KAlSe<sub>2</sub>

### ***Chapitre III : Résultat et discussion***

---

- L'analyse des densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS, respectivement) permet de connaître la contribution orbitale des éléments, dans notre alliage la bande de valence se compose de cinq grands groupes étiquetés V1, V2, V3, V4 et V5.

- Le groupe V5 n'apparaît pas en raison de son intensité. Il est originaire des états localisés K-3s structure V4 suivante, centrée à peu près à -13,6 eV, on observe que l'orbitale p d'élément K est dominante due au état  $k-3p$ .

- Dans la gamme d'énergie -12 eV à -11 eV Le groupe V3 est dérivé d'un mélange des états K-4s3p, Al-3s4p et Se-5s.

- Le groupe V2, dans la gamme d'énergie de -5.13eV à -3,72 eV est principalement constitué des états Al-3s hybridés avec les états Se-5p avec une petite contribution des états Al-3p et Se-5s.

- Le groupe V1 dans la gamme -3 eV à 0 eV (niveau de Fermi) est principalement formé des états p hybridés des atomes Al et Se avec une petite contribution d'orbitales K-3p.

Cette hybridation suggère la présence d'une liaison chimique covalente entre les atomes Al et Se dans les structures  $KAlSe_2$ .

# *CONCLUSION GENERALE*

### Conclusion générale :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques (structure de bandes, densité d'états), d'un composé chalcogénure  $KAlSe_2$  en utilisant la méthode de pseudopotentiel et ondes planes (PW) dans le cadre de la DFT, tout en considérant l'approximation de gradient généralisée (GGA) implémentée dans le code CASTEP.

Dans cette conclusion, nous tenons, à marquer les points importants suivants:

- nous avons traité les propriétés structurales qui caractérisent l'état fondamental du système ou nous avons trouvé un bon accord avec les valeurs théoriques expérimentales obtenues précédemment.
- Par ailleurs l'analyse de la structure de bande et la densité d'états total (TDOS) et partiels (PDOS) prédit que le composé ternaire chalcogénure à base d'aluminium  $KAlSe_2$  est un semi-conducteur à large et direct gap.

Finalement, d'après nos calculs par le code CASTEP il est clair que ce dernier est un code très puissant en traitement et peut servir à étudier toutes les propriétés des matériaux que nous espérons entamer dans le futur.

### Référence :

[1] .**TARARI DJAMEL** Thèse: magister.. Propriétés Electroniques du  $YVO_3$ ,  $CaVO_3$  et leur Composé  $Y_1-XCa_xVO_3$ .. **Université : ABOU BEKRE BELKAID -TLMCEN**. Soutenue le: **08/12/2010**.

[2]. **Dr. AH. SOUCI** cours Physique des Semi-conducteurs faculté des Sciences exactes **Université DE BEJAIA,ALGERIE**.

[3] L3 Physique et Applications - Structure de la matière Claire Lauthé 1– Chapitre II –Les différents types de liaisons leur influence sur les structures

[4]. **Pr. A.B.ELAYACHI**. laboratoire cours.les reseaux. de physique des materiaux

[5]. Annexe A Réseaux cristallins dans l'espace réel et réciproque.

[6]. **Mr. ABBAS BELFAR** Maître de Conférences B, **USTO-MB**. Titre : **COURS ET EXERCICES DE CRISTALLOGRAPHIE**. Année universitaire 2014/2015.

[7].**S.BOUAOUKAZ**, mémoire de master, dependance en composition des propriétés physiques des alliages semi conducteur  $GaPSb$  et  $GaInAsP/InP$ ., **Université DE M'SILA**.

[8] .**Mme YAHIAOUI DERGAL SAMIHA**, mémoire doctorat sur le Contribution à l'Etude Ab initio des Propriétés Structurales, Magnétiques et Electroniques des Terres Rares lourdes à based'Azote.

[9].**E. SCHRÖDINGER**, An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules, *Phys.Rev.* 28 (1926) 1049.

[10]. **W. KOHN**, *Rev. Mod. Phys.* 71 (1999) 12531266.

[11]. **FRANK JENSEN**, *Introduction to Computatinal Chemistry* 2nd ed, Wiley (2007).

[12]. **W.KOHN AND L.J.SHAM**, *Phys.Rev.A* 140, 1133(1965).

[13]. **P. Hohenberg, W. Kohn** "Inhomogeneous Electron Gas". *Phys. Rev.* B136 (1964) 864–870.

[14]. **R. G. PARR, W. YANG**, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1989.

- [15]. **W. KOHN, L. J. SHAM**, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [16]. **N.BAGHDADLI**, Thèse de Magister ‘étude des propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs III-V a base de galium’, **Université : ABOU BEKRE BELKAID -TLMCEN (2010)**.
- [17]. **R.C. SINGLETON**, IEEE Trans. Audio Electroacoust. AU-17, 93 (1969).
- [18]. **A.D. MCLAREN**, Math. Comp. 17, 361 (1963).
- [19]. **L.F. MATTHEISS AND D.R. HAMANN**, Phys. Rev. B 33, 823 (1986).
- [20]. **E. WIGNER**, Phys. Rev. 46,1002 (1934)
- [21]. **J.P. PERDEW, A. ZUNGER**, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [22]. **J.P. PERDEW, J.A. CHEVARY, S.H. VOSKO, K.A. JACKSON, M.R. PEDERSON, D. J. SINGH, AND C. FIOLETTI**, Phys. Rev. B 46 (1992) 6671.
- [23]. **V. NICULESCU, K. RAJ, T. J. BURCH, J. I. BUDNICK**, Phys. Rev. B 13 (1976) 3167.
- [24].**Mr ZENASNI HOCINE** . Thèse doctorat.etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages heusler **Université : ABOU BEKRE BELKAID - TLMCEN**
- [25] .**CHELLOUAI ADEL**. Mémoire master. Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés à base de Scandium. **Université Med Khider Biskra 2013/2014**
- [26]. **H.J. MONKHORST, J.D. PACK**, On Special Points for Brillouin Zone Integrations, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [27]. **HADADI KHELIFA**. Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés anti pérovskites de type  $XN\text{Ca}_3$ . **Université DE FERHAT ABBAS SETIF LE 24/04/2013**.
- [28].**D.VARDERBILT**"Soft self –consistent pseudopotential in a generalized eigenvalue formalism" Phys. Rev. B 41:7892-7895, 1990.

- [29].**D.R. HAMANN, M. SCHLÜTER**, C. Chiang, “Norm-Conserving Pseudopotentials”, *Phys. Rev.Lett.* **43** (1979), 1494-1497.
- [30].**PAYNE, M. TETER, D. ALLAN, T. ARIAS, J. JOANNOPOULOS**, “Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate Gradients ”, *Rev. Mod. Phys.* **64** (1992) 1045-1097.
- [31].**D. VANDERBILT**, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism”, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 7892-7895.
- [32].P.E. Blöchl, “Projector augmented-wave method”, *Phys. Rev.* **B 50** (1994), 17953-17979
- [33].**STEWART J. CLARK, MATTHEW D. SEGALL, CHRIS J. PICKARD , PHIL J. HASNIPM, MATT I. J. PROBERT , KEITH REFSON AND MIKE C. PAYNE, Z. KRISTALLOGR.** 220 (2005) 567.
- [34].**M.D. SEGALL, P.J.D LINDAN, M.J. PROBERT, C.J. PICKARD, P.J. HASNIP, S.J. CLARK AND M. C.PAYNE**, *J. Phys. Cond. Matter.* 14 (2002) 2717.
- [35]. **M.C. PAYNE, M.P. TETER, D.C. ALLAN, T.A. ARIAS AND J. D. JOANNOPOULOS**,*Rev.Mod. Phys.* 64 (1992) 1045.
- [36]. **H. J. MONKHORST AND J. D.** Pack. *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188
- [37]. **H. HELLMANN**, Einführung in die Quantenchemie (Deuticke, 1937).
- [38]. R. Feynman, *Phys. Rev.* 56 (1939) 340.
- [39].**C. FIOLHAIS, F. NOGUEIRA AND M. MARQUES**, A Primer in Density Functional Theory (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany 2003)
- [40]. **R. S. MULLIKEN, J. CHEM. Phys.**, 23, (1955) 1833.
- [41]. **Pr. N. EL JOUHARI**: smc4, module: m22, cristallographie et cristalochimie I, chapitre **Université MOHAMMED V, FACULTE DES SCIENCES, DEPARTEMENT DE CHIMIE Filière**
- [42].Compléments de cristallographie master 1 et 2 en sciences géologiques master 2 en sciences chimiques 2015-2016
- [43]. **ABDELALI BOUDISSA**.these doctorat conception cristaux photoniques pour application dans les routeurs optiques dans les réseaux de télécommunications optiques

- [44]. **K. FENG, D. MEI, L. BAI, Z. LIN, J. YAO, AND Y. WU**, "Synthesis, structure, physical properties, and electronic structure of KGaSe<sub>2</sub>," *Solid State Sciences*, vol. 14, pp. 1152-1156, 2012.
- [45]. **L. ISAENKO, A. YELISSEYEV, S. LOBANOV, A. TITOV, V. PETROV, J. J. ZONDY, P. KRINITSIN, A. MERKULOV, V. VEDENYAPIN, AND J. SMIRNOVA**, "Growth and properties of LiGaX<sub>2</sub> (X= S, Se, Te) single crystals for nonlinear optical applications in the mid-IR," *Crystal Research and Technology*, vol. 38, pp. 379-387, 2003.
- [46]. **L. ISAENKO, I. VASILYEVA, A. MERKULOV, A. YELISSEYEV, AND S. LOBANOV**, "Growth of new nonlinear crystals LiMX<sub>2</sub> (M= Al, In, Ga; X= S, Se, Te) for the mid-IR optics," *Journal of Crystal Growth*, vol. 275, pp. 217-223, 2005.
- [47]. **A. KOSOBUTSKY AND Y. M. BASALAEV**, "First principles study of electronic structure and optical properties of LiMTe<sub>2</sub> (M= Al, Ga, In) crystals," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 71, pp. 854-861, 2010.
- [48]. **L. ISAENKO AND I. VASILYEVA**, "NONLINEAR LIB III C YI<sub>2</sub> CRYSTALS FOR MID-IR AND FAR-IR: NOVEL aspects in crystal growth," *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, pp. 1954-1960, 2008.
- [49]. **L. ISAENKO, A. YELISSEYEV, S. LOBANOV, P. KRINITSIN, V. PETROV, AND J.-J. ZONDY**, "Ternary chalcogenides LiBC<sub>2</sub> (B= In, Ga; C= S, Se, Te) for mid-IR nonlinear optics," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 352, pp. 2439-2443, 2006.
- [50]. **J. KIM AND T. HUGHBANKS**, "Synthesis and Structures of New Ternary Aluminum Chalcogenides: LiAlSe<sub>2</sub>,  $\alpha$ -LiAlTe<sub>2</sub>, and  $\beta$ -LiAlTe<sub>2</sub>," *Inorganic Chemistry*, vol. 39, pp. 3092-3097, 2000.
- [51]. **J. KIM AND T. HUGHBANKS**, "Synthesis and Structures of Ternary Chalcogenides of Aluminum and Gallium with Stacking Faults: KMQ<sub>2</sub> (M= Al, Ga; Q= Se, Te)," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 149, pp. 242-251, 2000.
- [52]. **F. Q. HUANG, B. DENG, D. E. ELLIS, and J. A. Ibers**, "Preparation, structures, and band gaps of RbInS<sub>2</sub> and RbInSe<sub>2</sub>," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, pp. 2128-2132, 2005.

- [53]. **H.-Y. ZENG, F.-K. ZHENG, R.-P. CHEN, Z.-C. DONG, G.-C. GUO, AND J.-S. HUANG**, "Reactive flux syntheses, crystal structures and band gaps of  $\text{AlInS}_2$  (A=Rb, Cs)," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 432, pp. 69-73, 2007.
- [54] **S. J. CLARK, M. D. SEGALL, C. J. PICKARD, P. J. HASNIP, M. I. PROBERT, K. REFSON, AND M. C. PAYNE**, "First principles methods using CASTEP," *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, vol. 220, pp. 567-570, 2005.
- [55]. **D. VANDERBILT**, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism," *Physical Review B*, vol. 41, pp. 7892-7895, 1990.
- [56]. **B. HAMMER, L. B. HANSEN, AND J. K. NØRSKOV**, "Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals," *Physical Review B*, vol. 59, p. 7413, 1999.
- [57] **M. BRIK**, "First-principles calculations of the structural, electronic, optical and elastic properties of the  $\text{CuYS}_2$  semiconductor," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 25, p. 345802, 2013.
- [58]. **N. GASANLY, B. AKINOĞLU, Ş. ELLIALTIOĞLU, R. LAIHO, AND A. BAKHYSHOV**, "Elastic coefficients in  $\text{TlGa}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  and  $\text{TlIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$  layer mixed crystal by Brillouin scattering," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 192, pp. 371-377, 1993.
- [59]. **K. ALLAKHVERDIEV, R. GULIEV, L. KULEVSKII, A. SAVELEV, E. Y. SALAEV, AND V. SMIRNOV**, "A method of measurement of the refractive indices of crystals with layered structure," *physica status solidi (a)*, vol. 60, pp. 309-312, 1980.