

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTÈRE
DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ IBN KHALDOUN - TIARET
FACULTÉ DES SCIENCES DE LA MATIÈRE
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE



LABORATOIRE DE GÉNIE PHYSIQUE

THÈSE

Présentée par :

M. BENDJEMAI Mohammed

En vue de l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT en Sciences

Spécialité : Physique

THÈME

**Contribution à l'étude des propriétés
structurales, électroniques et optiques des
chalcopyrites LiAX_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)**

Soutenue le 14/07/2021

Devant le Jury composé de :

Président	Mr. BAGHDAD Rachid	Professeur	Université de Tiaret
Examineur	Mr. GUEMOU M'hamed	MCA	Université de Tiaret
Examineur	Mr. ELCHIKH Mokhtar	Professeur	USTOran-MB
Examineur	Mr. ABIDRI Boualem	Professeur	Univ-Djillali Liabes-SBA
Examineur	Mr. HIADSI Said	Professeur	USTOran-MB
Directeur	Mr. BOUAFIA Hamza	MCA	Université de Tiaret
Invité	Mr. SAHLI Belgacem	MCA	Université de Tiaret

Année universitaire : 2020/2021

R *emerciements*

Je tiens à remercier tous d'abord le **Dr. BOUAFIA HAMZA**, Maitre de Conférences à l'Université Ibn-Khaldoun de Tiaret, d'avoir accepté de diriger cette thèse au sein du laboratoire de génie physique sous la direction du **Prof. Dr. BOUZA**. Je tiens aussi à mentionner son caractère très objectiviste dans le choix de l'intitulé de la thèse qui est d'actualité et le remercier encore pour m'avoir encouragé à travailler en équipe sachant pertinemment que seul le travail d'équipe qui peut donner l'élan à un nouveau débarquant dans le domaine.

Je remercie aussi le **Prof. Dr. BAGHDAD RACHID**, professeur à l'Université Ibn-Khaldoun de Tiaret, d'avoir accepté de présider le jury de la thèse. Je remercie les membres de jury et examinateurs, **Prof. Dr. ELCHIKHI MOKHTAR** de l'USTOran-MB, **Prof. Dr. HIADSI SAID** de l'USTOran-MB, **Prof. Dr. ABIDRI BOUALEM** de l'Université Djillali Liabes de Sidi-Belabbes et le **Dr. GUEMOU M'HAMED** de l'Université Ibn-Khaldoun de Tirt d'avoir accepté de juger le travail de la thèse.

J'exprime aussi mes remerciements à l'équipe dans laquelle je travaille qui m'ont aidé surtout dans le volet simulation vu mon pauvre capital informatique qui concerne le logiciel WIEN2k.

Table des Matières

Chapitre I : Introduction Générale

Références bibliographiques	07
-----------------------------------	----

Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de Densité (DFT)

II.1. La mécanique quantique non-relativiste	10
II.1.1 Introduction	10
II.1.2 Equation de Schrödinger	10
II.2 Théorie de la fonctionnelle de Densité	12
II.2.1 Les équations de Kohn-Sham	14
II.2.2 La fonctionnelle d'échange-corrélation	16
II.2.3. Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation	17
II.2.3. a. Approximation de la densité locale (LDA)	17
II.2.3. b. Introduction du spin (LSDA)	18
II.2.3. c. Approximation du gradient généralisé	18
II.2.4. Résolution des équations de Kohn-Sham	18
Références bibliographiques	21

Chapitre III : Méthode de calcul : FP-LAPW

III.1.Introduction	24
III.2. Méthodes ab-initio	24
III.3. Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)	25
III.3.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)	25
III.3.2 principe de la méthode des ondes planes augmentées (LAPW)	28
III.3.3 Les énergies de linéarisation (E_l) et leurs rôles	29
III.3.4.Developpement en orbitales locales	30
III.3.4.1.La méthode LAPW+LO	30

III.3.4.2. La méthode APW+lo	31
III.3.5. Le concept de la méthode FP-LAPW	32
III.4. Le code Wien2k	32
Références Bibliographiques	36

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1 Détails de calcul	38
IV.2 Propriétés structurales	39
IV.3 Stabilité mécanique et anisotropie élastique	55
IV.4 Propriétés électroniques	73
IV.5 Propriétés optiques	91
Références bibliographiques.....	105
Conclusion Générale.....	110



Chapitre –I–

Introduction générale

Les matériaux semi-conducteurs type chalcopyrite dont les composés ternaires, sont devenus la base des technologies modernes [1,2] à cause de leurs excellentes propriétés électroniques, structurales et optiques [3-7]. Ces dernières années, les composés ternaires avec la formule générale $A^I B^{III} C^{VI}_2$, par exemple $LiMX_2$ ($M=Al, Ga, In$; $X=S, Se, Te$), ont reçu une attention très particulière dû à leurs valeureuses applications dans les dispositifs optoélectroniques [8-11]. Ces composés sont également candidats pour les cellules photovoltaïques [12], les diodes électroluminescentes [13] et les dispositifs optiques non-linéaires [14] avec des applications de conversion de fréquence optiques dans les systèmes laser accordables [15,16].

Récemment, il y'a eu une forte demande pour la détection des rayonnements pour les applications d'ordre sécuritaires et scientifiques où la technologie standard basée sur l'hélium existe, mais il y'a souvent une pénurie de ce gaz sur les marchés mondiaux.

Cependant, les composés chalcopyrites peuvent pallier ce manque si les composés à base de lithium $LiMX_2$ ($M=Al, Ga, In$; $X=S, Se, Te$) sont développés dans l'industrie.

Ces composés sont également utilisés dans des dispositifs TéraHertz [17,18]. Les composés $LiMX_2$ ont reçu un regain d'intérêt du point de vue théorique.

Rappelant d'abord que les semi-conducteurs type chalcopyrite cristallisent généralement en une structure tétragonale avec le groupe d'espace $I4_2d$ ($N^\circ 122$). Ils constituent une extension naturelle des composés de structure zinc blende dont ils découlent cristallographiquement.

D'après la **Figure.1**, il est clair que les composés $A^I B^{III} C^{VI}_2$ ont presque la même disposition des anions mais différent dans la distribution ordonnée des cations ce qui rend la cellule élémentaire tétragonale avec l'axe c environ deux fois l'axe a de la cellule élémentaire de type Zinc Blende. Comparé au ZnS, la structure chalcopyrite est

différente en ce qu'elle possède deux types de cations. Dans un cristal chalcopyrite, ces deux cations ne sont pas répartis aléatoirement, ils sont arrangés périodiquement comme le montre la **Figure.1**. Une structure chalcopyrite obtenue en mettant périodiquement deux cations différents dans la structure Zinc Blende comme le montre la **Figure.1**, ne peut être considérée comme une structure "chalcopyrite idéale" car son rapport de la longueur de cellule unitaire c sur a est égal à 2. Généralement, le réseau chalcopyrite est caractérisé par trois paramètres structuraux : les constantes de réseau a et c ainsi que le paramètre de déplacement d'anions u .

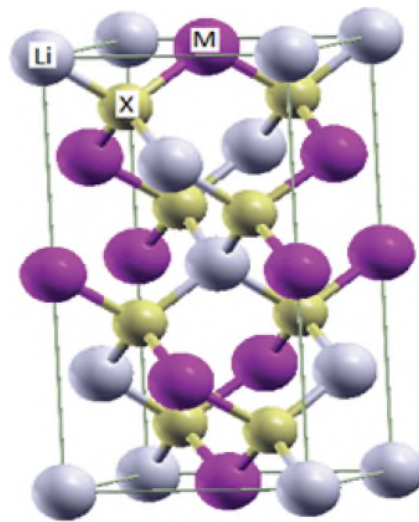
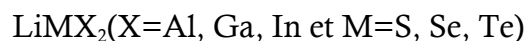


Figure1 : Structure du cristal chalcopyrite des composés



Les mécanismes linéaires et non-linéaires des effets photoniques des composés chalcopyrites LiGaX_2 ($\text{X}=\text{S, Se, Te}$) ont été étudiés par Bai et al.[9]. Kosobutsky et Basalaev [6] ont étudié l'énergie des gaps, la densité d'état, les différents paramètres optiques des composés LiMTe_2 ($\text{M}=\text{Al, Ga, In}$) dans la structure chalcopyrite. Après quelques temps [7], ils ont montré la structure de bande électronique du composé LiInSe_2 en utilisant l'approche de la fonction de Green et la théorie de la fonctionnelle de densité dans la structure chalcopyrite et orthorhombique. Lagoun et al.[19] ont étudié les propriétés élastiques et

piézoélectriques des composés LiMX_2 ($\text{M}=\text{Ga}, \text{In}$; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) dans leurs structures orthorhombiques. Ma et al. [20] ont étudié les structures électroniques et optiques des composés LiInS_2 et LiInSe_2 dans la phase orthorhombique en utilisant la DFT. B. Ferguson et X.-C. Zhang [21], ont calculé les paramètres structuraux, la structure de bande électronique, les constantes élastiques et les propriétés optiques des composés LiGaS_2 et LiGaSe_2 dans la phase orthorhombique. Wang et al. [10] ont décrit la croissance cristalline du composé LiInS_2 et ont mesuré les paramètres de structures et les propriétés optiques de ce dernier. Le composé LiGaS_2 , est un matériau optique non-linéaire prometteur pour la génération d'un rayonnement cohérent dans le milieu de la bande infrarouge du spectre électromagnétique. Ce composé est caractérisé par sa transparence dans la plage (0.32-11.6 μm), un gap de 4.15 eV à 300°K. Il est très important de noter que le LiGaS_2 est chimiquement très stable en comparaison des autres composés ternaires chalcogènes pour les applications non-linéaires. Toutes ces propriétés font du LiGaS_2 un matériau très attractif pour la conversion des hautes fréquences [22,23].

V. A. Drebuschak et al. [24] ont étudié expérimentalement le comportement de la chaleur spécifique des composés LiInS_2 , LiInSe_2 , LiGaS_2 , LiGaSe_2 , et LiGaTe_2 en utilisant la DSC en mode scanning sur la plage de température (180 à 460 °K). A. V. Kosobutsky et al. [25] ont réalisé une étude dynamique détaillée des composés LiAlTe_2 , LiGaTe_2 et LiInTe_2 en employant la théorie de la fonctionnelle de densité perturbative (PDFT). En utilisant l'approximation WC-GGA et le potentiel mBJ, Shahzad Yaseen et al. [26] ont étudié les propriétés optoélectroniques des composés LiGaX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) dans leurs structures tétraгонаles.

Le LiGaTe_2 est parmi les chalcopyrites à base de lithium qui a attiré l'attention des chercheurs grâce à son comportement optoélectronique très fascinant. En plus des travaux cités auparavant, A. Khan et al. [27] ont étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques de ce composé en analysant aussi le type de liaison entre les différents atomes. Une

étude expérimentale très détaillée des comportements vibrationnels et optiques du LiGaTe_2 a été réalisée par A. Yelissev et al. [28]

Malgré toutes les études sur les propriétés du LiGaTe_2 , plusieurs informations restent toujours inconnues, notamment son comportement élastique et optoélectronique sous l'effet de la pression et le rôle des interactions faibles sur ces comportements ainsi que sur la stabilité mécanique sous pression. Ceci nous a motivé de prendre ces points comme ceux de l'objectif de l'article de la thèse qui traite, les propriétés structurales, élastiques et optoélectroniques sous l'effet de la pression hydrostatique, en mettant en évidence la présence et la forte contribution des interactions faibles sur ses différents comportements.

Le reste de cette thèse est divisé en trois parties :

Dans le deuxième chapitre, nous présentons la théorie sur laquelle sont basés nos calculs de structures électroniques à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). On présente ensuite : l'équation de Schrödinger, l'approximation de Born-Oppenheimer, les équations de Kohn-Sham, les approximations de la densité locale et du gradient généralisé et la méthode de la résolution des équations de Kohn-Sham.

Dans le troisième chapitre, nous présentons le formalisme de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel complet (FP-LAPW). Dans un premier temps, on présente la méthode des ondes planes augmentées (APW), puis on aborde ses détails caractéristiques.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons nos résultats et leurs interprétations relatives aux propriétés structurales, la stabilité mécanique, les propriétés électroniques et enfin les propriétés optiques des composés : LiAlS_2 , LiAlSe_2 , LiAlTe_2 , LiGaS_2 , LiGaSe_2 , LiGaTe_2 , LiInS_2 , LiInSe_2 , LiInTe_2 .

À la fin de cette thèse, nous exposons les conclusions pertinentes de ce travail pour mettre en évidence toutes les nouvelles informations sur les comportements physiques des composés : LiAlS_2 , LiAlSe_2 , LiAlTe_2 , LiGaS_2 , LiGaSe_2 , LiGaTe_2 , LiInS_2 , LiInSe_2 , LiInTe_2 .

Références Bibliographiques :

- [1] T. Omata, K. Nose, and S. O. Matsuo, *J. Appl. Phys.* 105, 073106 (2009).
- [2] X.-J. Wu, X. Huang, X. Qi, H. B. Li, and H. Zhang, *Angew. Chem.Int.Ed.* 53, 8929 (2014).
- [3] A. H. Reshak, *PMC-Physics B* 1 (2008) 12.
- [4] H. S. Saini et al. *Journal of Alloys and Compounds* 518 (2012) 74– 79.
- [5] L. Shi, et al. *Journal of Alloys and Compounds* 611 (2014) 210–218.
- [6] A. V. Kosobutsky and Y. M. Basalaev, *Solid State Commun.* 199,17 (2014).
- [7] J.L. Shay, J.H. Wernik, *Ternary chalcopyrite semiconductors: growth, electronic Properties and applications*, Pergamon Press, Oxford, 1974
- [8] L. I. Isaenko and I. G. Vasilyeva, *J. Cryst. Growth* 310, 1954 (2008).
- [9] L. Bai, Z. S. Lin, Z. Z. Wang, and C. T. Chen, *J. Appl. Phys.* 103,083111 (2008).
- [10] S. Wang, H. Ruan, G. Liu, G. Zhang, Q. Shi, et al. *J. Cryst. Growth* 362, 271 (2013).
- [11] V. V. Atuchin, Z. S. Lin, L. I. Isaenko, V. G. Kesler, V. N. Kruchinin, et al. *J. Phys.-Condens. Mat.* 21, 455502 (2009).
- [12] L. L. Kazmerski, *Il Nuovo Cimento D* 2, 2013 (1983)
- [13] S. Ozaki and S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 100, 113526 (2006).
- [14] I. G. Vasilyeva, R. E. Nikolaev, P. G. Krinitsin, and L. I. Isaenko, *J. Phys. Chem. C* 121, 17429 (2017).
- [15] F. K. Hopkins, *Laser Focus World* 31, 87 (1995).
- [16] J.-J. Huang, V. V. Atuchin, Y. M. Andreev, G. V. Lanskii, and N. V. Pervukhina, *J. Cryst. Growth* 292, 500 (2006).
- [17] H. J. Beister, S. Ves, W. Honle, K. Syassen, and G. Kuhn, *Phys.Rev. B* 43, 9635 (1991).
- [18] L. Isaenko, P. Krinitsin, V. Vedenyapin, A. Yelisseyev, A. Merkulov, et al. *Cryst. Growth Des.* 5, 1325 (2005).
- [19] B. Lagoun, T. Bentría, and B. Bentría, *Comp. Mater. Sci.* 68, 379 (2013)

Références Bibliographiques :

- [20] C.-G. Ma and M. G. Brik, *Solid State Commun.* 203, 69 (2015).
- [21] B. Ferguson and X.-C. Zhang, *Nat. Mater.* 1, 26 (2002).
- [22] L. Isaenko, A. Yelisseyev, S. Lobanov, A. Titov, V. Petrov, J.-J. Zondy, P. Krinitsin, A. Merkulov, V. Vedenyapin, J. Smirnova, Growth and properties of LiGaX_2 ($X = \text{S, Se, Te}$) single crystals for nonlinear optical applications in the mid-IR, *Cryst. Res. Technol.* 38 (2003) 379–387.
- [23] A. Tyazhev, V. Vedenyapin, G. Marchev, L. Isaenko, D. Kolker, S. Lobanov, V. Petrov, A. Yelisseyev, M. Starikova, J.J. Zondy, Singly-resonant optical parametric oscillation based on the wide band-gap mid-IR nonlinear optical crystal LiGaS_2 , *Opt. Mater. (Amst)* 35 (2013) 1612–1615,
- [24] V.A. Drebuschak, et al. *J. Therm. Anal. Calorim.* 129 (2017) 103–108.
- [25] A.V. Kosobutsky, et al. *Phys. Status Solidi B* 246 (2009) 364–371.
- [26] M.S. Yaseen, et al. *Curr. Appl. Phys.* 18 (2018) 1113–1121.
- [27] A. Khan, et al. *Z. Naturforsch.* 73 (2018) 645–655.
- [28] A. Yelisseyev, et al. *Opt. Mater.* 42 (2015) 276–280.



Chapitre –II–

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1 La mécanique quantique non-relativiste

II.1.1 Introduction :

L'avènement de la mécanique est dû à Max Planck qui était le premier à expliquer le spectre de rayonnement du corps noir (corps en équilibre thermique) en fonction de la température. En décembre 1900 il a émis l'hypothèse de l'échange d'énergie par une quantité discrète et établit la loi qui porte son nom. Einstein a par la suite pris cette notion de quantum d'énergie pour expliquer l'effet photoélectrique en 1905. La formulation de la mécanique quantique non relativiste a été faite par Erwin Schrödinger (1) en considérant la fonction d'onde de probabilité et son évolution dans le temps pour une particule soumise à un potentiel. Ainsi, toute l'information est contenue dans cette fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ où \mathbf{r} est le vecteur position.

II.1.2 Equation de Schrödinger

En 1926, Erwin Schrödinger propose une équation pour décrire l'évolution de l'amplitude de probabilité $\Psi(\mathbf{r}, t)$ d'un système, où \mathbf{r} est le vecteur position.

L'équation de Schrödinger est donnée par :

$$H \Psi = E \Psi \quad (2.1)$$

Avec :

E : l'énergie totale du système.

Ψ : la fonction d'onde du système ou amplitude de probabilité (fonction propre).

H : l'Hamiltonien du système.

Le système dans notre cas est le cristal solide régi par l'interaction électrostatique qu'elle soit répulsive ou attractive suivant la charge des particules mises en jeu.

$$H = T_e + T_n + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (2.2)$$

Où :

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

$T_n = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2$: 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 d'interaction 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 de répulsion électron-électron

$$H\psi = \left[- \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_{I, i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi = E\psi \quad (2.3)$$

La résolution de l'équation (2.3), pour un cristal ou une molécule comportant plusieurs électrons, nécessite des approximations du fait de la présence de plusieurs degrés de liberté. Noter que l'on cherche à minimiser l'énergie de l'état fondamental ψ et les différents termes entre crochets se réduisant à seulement trois termes effectifs grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer. Cette dernière, consiste à considérer les noyaux comme fixes étant donné qu'ils sont plus lourds (plus massifs) que les électrons. Le système sera ainsi constitué de seulement des électrons en interaction entre eux sous le potentiel externe généré par les noyaux.

L'hamiltonien se réduit aux seules composantes électroniques [2] :

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (2.4)$$

On peut donc réécrire l'équation de Schrödinger relative aux électrons :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (2.5)$$

Ψ_e et E_e sont l'état propre et l'énergie propre des N_e électrons.

L'énergie totale du système est :

$$E_{\text{tot}} = E_e + E_{\text{noy}} \quad (2.6)$$

La résolution de l'équation (2.5) est toujours délicate si ce n'est impossible à cause des interactions entre les électrons c'est pourquoi elle est couplée à l'approximation de Hartree [3], qui considère des électrons indépendants évoluant chacun d'eux dans un champ moyen créé par les autres.

La fonction d'onde totale s'écrit comme le produit des fonctions d'ondes à une particule, perpendiculaires entre elles :

$$\Psi(\vec{r}_i) = \psi_1(\vec{r}_1) \dots \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (2.7)$$

L'approximation de Hartree-Fock tiendra compte des interactions en exprimant la fonction d'onde totale par un déterminant de Slater

Toute une pléthore de méthodes dites d'interaction de configurations est basée sur celle-ci. Elles expriment la fonction d'onde à l'aide d'une combinaison linéaire de déterminants, laissant apparaître les effets de corrélation entre électrons, qui manquaient dans l'approximation de Hartree-Fock. Toutes ces méthodes avaient pour objectif la résolution exacte de l'équation de Schrödinger. Hélas, le nombre de configurations croît avec le nombre des électrons dans le système mis en jeu, ce qui limite les calculs à de petits systèmes. Cette limite a été surmontée partiellement par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), où c'est à partir de la densité des électrons (observable physique) que l'équation de Schrödinger est résolue. Cependant, l'accès au terme d'échange et de corrélation est perdu. Une introduction explicite des termes d'échange et de corrélation qui constitue même le succès de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est l'approche la plus réussie pour le calcul de la structure électronique de la matière. Son domaine d'application va des atomes, des molécules et solides aux noyaux et aux fluides classiques et quantiques.

A l'origine, la théorie fournissait les propriétés de l'état fondamental grâce à la densité électronique. Ensuite elle a été étendue à d'autres situations plus complexes tel que les systèmes polarisés en spin, les noyaux (physique nucléaire), les gouttelettes d'électrons, supraconducteurs, électrons relativistes, phénomènes dépendants, bosons, dynamique moléculaire, etc. [4]

Pour déterminer l'énergie de l'état fondamental, les méthodes ab-initio sont nombreuses. L'énergie est décrite dans les méthodes Hartree-Fock et post Hartree-Fock comme une fonctionnelle définie dans l'espace des fonctions d'ondes à $3N_e$ dimensions, alors que la DFT traite l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$ définie sur l'espace réel \mathbb{R}^3 .

$$\rho(r) \geq 0$$

$$\text{Avec} \quad \rho(r) = 0 \quad r \rightarrow \infty \quad (2.8)$$

$$\text{Et :} \quad \int \rho(r) dr = N_e \quad (2.9)$$

Sachant que l'intégrale se fait sur \mathbb{R}^3 .

L'approche de Hohenberg et Kohn basée sur deux théorèmes et s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction dans un potentiel externe [5].

Théorème 1 :

Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe, ce potentiel est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité de particules dans l'état fondamental.

Autrement dit, il existe une bijection entre le potentiel ressenti par les électrons (le potentiel généré par les noyaux), et la densité électronique de l'état fondamental.

Toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées si l'on connaît cette densité fondamentale.

Théorème 2 :

Pour tout potentiel externe, il existe une fonctionnelle $E[\rho]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique ρ . La densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité électronique exacte de l'état fondamental.

$$E[\rho] = F_{\text{HK}}[\rho] + \int V_{e-n}(r)\rho(r)dr \quad (2.10)$$

Avec :

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + V[\rho] \quad (2.11)$$

Avec $F_{\text{HK}}[\rho]$ la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn, $T[\rho]$ l'énergie cinétique et $V[\rho]$ l'interaction électron-électron. Ainsi la densité électronique devient le paramètre principal dans la résolution du problème. Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn montrent que la fonctionnelle $F_{\text{HK}}[\rho]$ existe pour tout système et qu'elle est universelle. Cependant, le problème persiste toujours car il n'y a pas d'expression analytique pour cette fonctionnelle pour un système de N_e électrons en interaction.

II.2.1 Les équations de Kohn-Sham :

Juste quelque temps après la formulation de la mécanique quantique, Thomas et Fermi ont essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité électronique [6-7]. La démarche de ces deux auteurs ne faisait pas inclure les orbitales dans l'expression de l'énergie cinétique ce qui ne permettait pas d'atteindre une précision satisfaisante. Après quatre décades d'efforts couronnés de succès c'est l'approche de Kohn et Sham qui s'est imposée [8], car le seul terme qu'elle laisse indéterminé est le plus petit de l'énergie totale à savoir le terme d'échange-corrélation [9]. L'idée de Kohn et Sham en 1965 est de ramener le système de N_e électrons en interaction à un système fictif de N_e électrons indépendants de même densité électronique. On passe ainsi d'un problème avec une fonction d'onde $\psi(r)$ à N_e électrons à un problème à N_e fonctions d'ondes à un électron $\phi(r)$ appelés états de Kohn-Sham. On note $T_{\text{ind}}[\rho]$ l'énergie cinétique du système de N_e électrons indépendants et $V_{\text{ind}}[\rho]$ l'énergie potentielle ou le terme de Hartree :

$$V_{\text{ind}}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (2.12)$$

Ainsi l'énergie du système devient :

$$E[\rho] = T_{\text{ind}}[\rho] + V_{\text{ind}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] + \int V_{e-n}(r)\rho(r)dr \quad (2.13)$$

Et :

$$F_{\text{HK}} = T_{\text{ind}}[\rho] + V_{\text{ind}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (2.14)$$

Avec $E_{\text{xc}}[\rho]$ la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation, elle regroupe les effets de corrélation dû à la nature quantique des électrons.

$$E_{\text{xc}}[\rho] = T[\rho] - T_{\text{ind}}[\rho] + V[\rho] - V_{\text{ind}}[\rho] \quad (2.15)$$

A l'aide de cette fonctionnelle, on peut extraire moult informations sur les termes cinétique et potentiel, de ramener tout ce qui est inconnu dans une seule contribution que l'on pourra approximer et par suite minimiser l'erreur sur l'énergie totale.

On obtient l'équation d'Euler en effectuant la dérivée variationnelle par rapport à la densité électronique de (2.13) :

$$\int \left[\frac{\delta T_{\text{ind}}[\rho]}{\delta \rho(r)} + \int \frac{\rho(r') dr'}{|r-r'|} + V_{n-e}(r) + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(r)} \right] \delta \rho(r) dr = 0 \quad (2.16)$$

Avec le nombre de particules constant, on a la relation suivante :

$$\int \delta \rho(r) dr = 0 \quad (2.17)$$

Le terme entre crochet de l'équation (2.16) est alors constant et on peut définir un potentiel effectif dans lequel baignent les électrons, la première équation de Kohn-Sham.

$$V_{\text{eff}}[\rho(r)] = V_{e-n}(r) + V_{\text{Hartree}}(r) + V_{\text{xc}}[\rho(r)] \quad (2.18)$$

Avec le potentiel de Hartree définit par :

$$V_{\text{Hartree}}(r) = \int \frac{\rho(r') dr'}{|r-r'|} \quad (2.19)$$

Et le potentiel d'échange et de corrélation définit par :

$$V_{\text{xc}} = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.20)$$

Avec les deux équations (2.16) et (2.18), on introduit la deuxième équation de Kohn-Sham qui est un système de N_e équations de Schrödinger mono-électroniques permettant de trouver les N_e états de Kohn-Sham $\Phi_i(r)$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r), i=1, \dots, N \quad (2.21)$$

Avec ε_i étant les énergies de Kohn-Sham. On définit la densité électronique du système qui constitue la troisième équation de Kohn-Sham.

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\Phi_i(r)|^2 \quad (2.22)$$

L'ensemble des trois équations indépendantes sus mentionnées doit être résolu d'une manière auto-cohérente en vue de trouver la densité de l'état fondamental. Tous les calculs à la DFT sont basés sur la résolution itérative de ces trois équations. Notons que les énergies et les états de Kohn-Sham ne servent que d'intermédiaires de calcul. Dans de nombreux systèmes où les électrons sont peu corrélés, les états de Kohn-Sham représentent une bonne approximation de la fonction d'onde de N_e électrons du système.

II.2.2 La fonctionnelle d'échange-corrélation :

La théorie de la fonctionnelle de la densité à la Kohn-Sham est en principe une formulation exacte de la théorie à N_e électrons (le fameux problème à N-corps) de la mécanique quantique, mais dans la pratique on doit traiter avec des fonctionnelles d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ approximatives. La seule fonctionnelle de la densité qui reste inconnue dans ce formalisme est la E_{xc} . Ainsi, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été adaptées. Les interactions entre électrons sont de trois types : l'échange, la corrélation et la self-interaction.

L'interaction d'échange correspond au principe d'exclusion de Pauli stipulant que deux électrons de même spin ne peuvent pas se trouver au même état quantique. La théorie de Hartree-Fock le prend en compte à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation indépendamment du spin résulte de la répulsion Coulombienne entre les électrons qui ont la même charge essentiellement dû aux électrons de cœur. Cet effet est ignoré dans la théorie de Hartree-Fock.

La self-interaction provient du fait que les fonctions d'ondes électroniques sont indépendantes. Ce problème peut être circonvenu dans de très nombreux cas [10], pas de manière satisfaisante pour les atomes et les molécules.

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

II.2.3. Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation :

II.2.3. a. Approximation de la densité locale (LDA) :

Cette approximation est basée sur le fait que, dans le cas d'un gaz d'électrons homogène, l'énergie d'échange-corrélation exacte par particule peut être déterminée à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques variationnelles [11]. Les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de la densité $\rho(r)$. L'énergie d'échange-corrélation s'écrit [12].

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho) dr \quad (2.23)$$

Où ε_{XC} désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ et le potentiel d'échange-corrélation correspondant (2.21) devient :

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{XC}(\rho) + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{XC}(\rho)}{\delta \rho(r)} \quad (2.24)$$

Les équations de Kohn-Sham s'écriront donc comme suit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{e-n}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{XC}^{LDA}(r) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (2.25)$$

La fonction d'échange-corrélation peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation :

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho) \quad (2.26)$$

La contribution d'échange est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac :

$$\varepsilon_X(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (2.27)$$

Des valeurs précises de $\varepsilon_X(\rho)$ sont disponibles par des calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder[13]. Différentes paramétrisations existent dans la littérature dont notamment celle de Hedin et Lundqvist[14].

A noter que l'efficacité de la (LDA) n'est apparue qu'à partir de 1977 avec les travaux de Zunger et Freeman [15-16].

II.2.3. b. Introduction du spin (LSDA) :

L'introduction du spin consiste à prendre en compte deux populations $\rho(\downarrow)$ et $\rho(\uparrow)$ dans la matrice densité. Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie par [17-18].

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \varepsilon_{XC}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) \rho(r) dr \quad (2.28)$$

Où $\varepsilon_{XC}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

II.2.3. c. Approximation du gradient généralisé :

Dans l'approximation (LSDA), le potentiel d'échange-corrélation ne dépend de r qu'à travers la densité $\rho(r)$. Dans l'approximation du gradient généralisé [19-20], la dépendance du potentiel est à travers la densité et de son gradient $(\rho(r), \nabla\rho(r))$. Ainsi on peut écrire :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}(\rho(r), \nabla\rho(r)) \rho(r) dr \quad (2.29)$$

II.2.4. Résolution des équations de Kohn-Sham :

La résolution des équations de Kohn-Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde qu'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales dénommées orbitales de Kohn-Sham, écrites sous la forme suivante :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \Phi_j(\vec{r}) \quad (2.30)$$

Où les C_{ij} sont les coefficients du développement suivant la base des fonctions $\Phi_j(\vec{r})$.

La détermination des coefficients C_{ij} permet de résoudre les équations de Kohn-Sham pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Résoudre ces équations pour des points de

symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier beaucoup les calculs. La résolution se fait de manière itérative en utilisant un cycle auto-cohérent illustré par un organigramme dans la figure ci-dessous. On commence donc par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (2.31)$$

Où H représente la matrice Hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. Ensuite la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (2.22). Si les calculs ne convergent pas, on fait un mixage des deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (2.32)$$

Où i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α le paramètre de mixage. Ainsi l'itération se poursuit jusqu'à la convergence du processus.

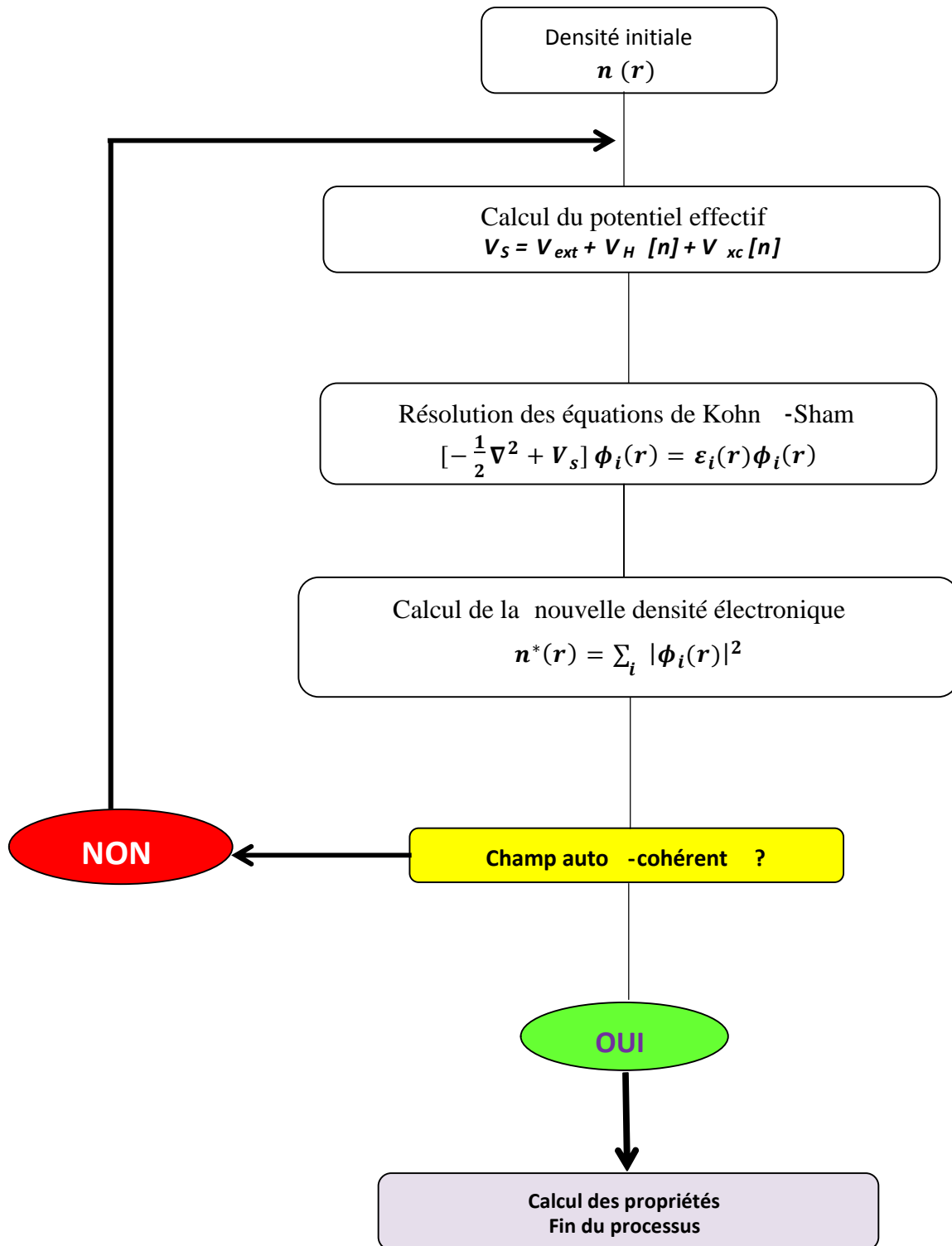


Figure.II.1 Schéma du processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham[21].

Références Bibliographiques :

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, 79, (1926)361.
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, 84, (1927) 457.
- [3] D.R. HARTREE. “The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field”.*Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, (1928) 89–110.
- [4]B.Djebour, Thèse de Doctorat,Etude des propriétés physiques des chalcopyrites CuAB2 (A=Cr,Mn,V,Fe ;B=S,Se,Te) USTO-MB, (2017).
- [5]P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, 136, (1964) B864 .
- [6] L.H. THOMAS. “The Calculations of Atomic Fields”, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23, (1927) 542.
- [7]E. FERMI. “Un Metodo Statistico per la Determinazione di Alcune Proprietà dell’Atomo”. *Rend. Accad. Lincei*6, (1927) 602.
- [8]W. KOHN, L.J. SHAM. “Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”.*Phys. Rev.* 140, (1965) A1133–A1138.
- [9]L.J.Sham, W.Kohn, *Phys. Rev.* 145, (1966) 561.
- [10]J.P. PERDEW, A. ZUNGER. “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”.*Phys. Rev. B* 45, (1981) 5048–5079
- [11] D.M. CEPERLEY, B.J. ALDER.“Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method”.*Phys. Rev. Lett.*, 45, (1980) 566–569.
- [12]L.J.Sham, W.Kohn, *Phys. Rev.*145, (1966) 561.
- [13] P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23, (1927) 542.
- [14] D. M. Ceperley and B.J.Alder, *Phys.Rev.Lett.* 45, (1980) 566.
- [15] L.Heldin and B.I.Lundqvist *J.Phys. C : Solid state Phys.* 4, (1971) 2064.
- [16] A.Zunger and A. J. Freeman *Phys. Rev. B* 16, (1977) 2901.
- [17]A.Zunger and A. J.Freeman, *Phys.Rev. B* 15, (1977) 4716.
- [18] P.M. Marcus, *Int. J. Quant. Chem. Symp.*1, (1967) 567.

Références Bibliographiques :

[19] N. Elyashar and D.D. koelling, *Phys. Rev. B*13, (1976) 5362.

[20] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett*55, (1985) 1665.

[21] Thèse Samir Cheddadi, Etude des propriétés structurales électroniques et thermodynamiques des alliages semi-conducteurs ternaires et quaternaires, Université Badji Mokhtar de Annaba.



Chapitre –III–

Méthode de calcul : FP-LAPW

III.1.Introduction :

Il existe plusieurs méthodes de calcul des structures de bandes, classés en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques : pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques : les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- les méthodes ab-initio : les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

III.2. Méthodes ab-initio :

Les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées méthodes ab-initio, parmi celles-ci il y'a trois groupes de méthodes pour résoudre l'équation de Schrödinger et qui sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO), [1,2] utilisables, par exemple, pour les bandes « d » des métaux de transition.
- Les méthodes des ondes planes orthogonales (OPW) et leurs dérivées [2,3] applicables au bandes de conduction « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires de type ondes planes augmentées [4] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [5,6] applicables à une grande variété de matériaux.

III.2.Les méthodes des ondes planes augmentées (APW) [6,7]

Les méthodes linéarisées introduites par Andersen [7] : ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales « Muffin-Tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul.

Plusieurs méthodes utilisant le formalisme de la DFT diffèrent par les représentations utilisées pour le potentiel, la densité de charge et la base d'ondes sur laquelle sont développées les

fonctions d'onde. Ces méthodes se distinguent par le traitement des électrons de cœur utilisant le fait que les états électroniques sont séparables en deux types :

Les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence.

L'équation de Schrödinger est appliquée seulement aux électrons de valence, les électrons de cœur sont ainsi traités soit par un calcul atomique séparé (méthodes full electrons) soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur sont ainsi écartés (méthode du pseudo-potential), parmi ces méthodes, celle utilisée dans nos calculs : la méthode FP-LAPW (full potential linearized augmented plane waves) [7,9].

III.3. Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) :

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées *LAPW* (*Linearized Augmented Plane Wave*) est une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (*APW*) élaborée par Slater [4, 10, 11]. Elle a été ensuite reprise par Anderson [7], améliorée et transformée en une nouvelle méthode linéaire appelée la méthode LAPW.

Dans la méthode LAPW, le potentiel sur la surface de la sphère « muffin-tin » (MT) est continu et prend la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

La méthode FP-LAPW aux méthodes dites tout-électrons qui tiennent compte du fait que les électrons interagissent fortement et on ne peut par conséquent omettre l'effet d'aucun d'entre eux.

III.3.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Cette méthode a été introduite par Slater en 1937, il a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, alors que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Cela fait introduire l'approximation de Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation le système se divise en deux

régions, illustré par la (figure III.1). La première région les sphères centrées sur les sites atomiques dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées.

La seconde décrit la région interstitielle avec le développement dans la base des ondes planes. La base de fonctions d'onde est définie comme suit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.2})$$

Où Ω représente le volume de la cellule primitive, R_α est le rayon de la sphère Muffin-tin, $\{lm\}$ est l'index du moment angulaire, C_G et A_{lm} sont les coefficients du développement. La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU(r) = 0 \quad (\text{III.3})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation (III.3) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît à la limite de la sphère Muffin-tin (7) comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2r}{dr^2} U_1 - U_1 \frac{d^2r}{dr^2} U_2 \quad (\text{III.4})$$

Où U_1 et U_2 sont les solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (III.4) et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles.

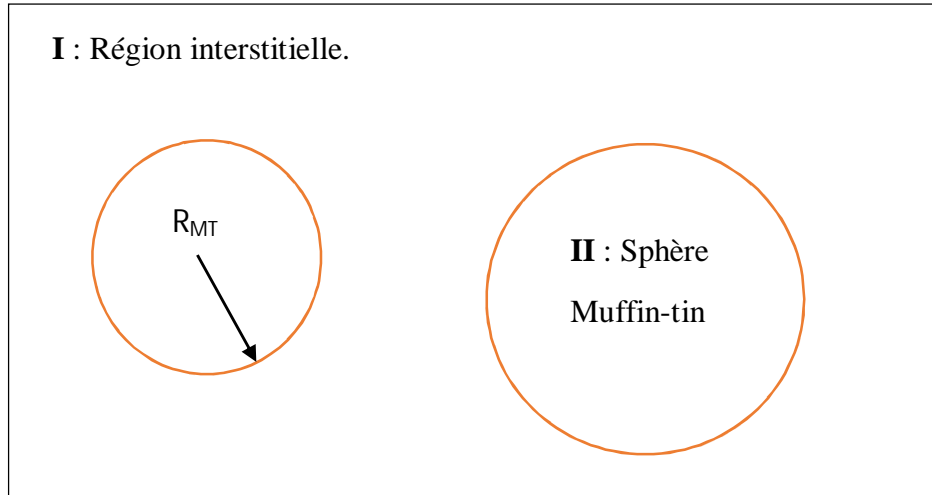


Figure.III.1 : Division d'une cellule unité en une région « Muffin-tin » S et une région interstitielle I.

Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{III.5})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). Ces fonctions sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Cela signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (III.5). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation

des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [12] et par Andersen [7]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

III.3.2 principe de la méthode des ondes planes augmentées (LAPW) :

Dans la méthode des ondes planes augmentées, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les fonctions $U_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW (III.4) et la fonction dérivée $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{III.6})$$

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.7})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions de base dans la méthode (LAPW) sont des ondes planes seulement dans l'espace interstitiel comme dans la méthode (APW). A l'intérieur des sphères, les fonctions (LAPW) sont mieux adaptées que les fonctions (APW). Effectivement, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions (APW) constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E_l, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{III.8})$$

Où : $O((E-E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique sur l'énergie. La méthode (LAPW) assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère Muffin-tin. Mais, avec cette procédure, on perd la précision dans les calculs, par rapport à la méthode (APW) qui reproduit les fonctions d'onde correctement, alors que la méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E-E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bande de l'ordre de $(E-E_l)^4$. Les fonctions (LAPW) forment une base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode (APW). En général, si U_l est nulle à la surface de la surface, sa dérivée U'_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère Muffin-tin ne se posera pas dans la méthode (LAPW).

III.3.3 Les énergies de linéarisation (E_l) et leurs rôles :

La méthode LAPW se réduit à la méthode APW lorsque le paramètre énergie E_l est égal à l'énergie de bande E . L'erreur commise sur la fonction d'onde est de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et $(E - E_l)^4$ pour l'énergie des bandes. Le meilleur choix de E_l doit être au centre de la bande d'énergie. L'optimisation du paramètre E_l se fait en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant le paramètre qui donne l'énergie la plus basse. Les fonctions $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère Muffin-tin. La condition d'orthogonalité n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'état de cœur avec le même indice l , donc on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW nécessite un choix délicat de E_l . On ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l . L'idéal serait d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas on doit choisir un rayon

de la sphère Muffin-tin le plus grand possible. Les paramètres E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, l'énergie E_l doit être choisie la plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même indice l .

III.3.4. Développement en orbitales locales :

La méthode LAPW donne généralement des énergies de bandes précises aux voisinages des énergies de linéarisation E_l et dans la majorité des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Malheureusement, ce n'est pas toujours possible et dans certains cas le choix d'une seule valeur de E_l ne suffit pas pour le calcul de toutes les bandes d'énergie. Le problème reste toujours posé à cause de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. Pour remédier à cette situation on fait recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales. Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base. On traite donc toutes les bandes avec une seule fenêtre en particulier l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [13], Smrcka [14], Petru [15], et Schanghnessy [16]. Tout récemment Singh [17] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

III.3.4.1. La méthode LAPW+LO :

Singh [17], a suggéré une adjonction de fonctions de base supplémentaires à l'ensemble de base LAPW habituel appelé « orbitales locales (LO) » pour un traitement cohérent des états de semi-cœur et de valence dans une fenêtre d'énergie. Les orbitales locales consistent en une combinaison linéaire de deux fonctions radiales à deux énergies différentes et d'une dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions et sont données comme suit :

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & ; r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm}(r, E_l)]Y_{lm}(r) & ; r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et de même pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes sont considérés qu'ils soient équivalents ou non). Ces orbitales peuvent être également utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base à l'égard des bandes de conduction. L'amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur celle-ci dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode à une catégorie de matériaux beaucoup plus large.

III.3.4.2. La méthode APW+lo :

La méthode APW souffrait du problème de la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Ce problème a pu être éliminé dans la méthode LAPW+LO au prix d'une base de taille plus grande, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO atteignent leurs limites. Sjösted, Nordström et Singh [18], ont apporté une contribution en réalisant une base combinant les avantages des avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Celle-ci est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie et qui ne requière qu'une énergie de coupure d'ondes planes très peu supérieure à celle nécessaire dans la méthode APW.

Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales. Une base « APW+lo » est définie par des deux types de fonctions d'onde suivantes :

Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & ; r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & ; r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.11})$$

Une base mixte LAPW et APW+lo, peut être employée dans un calcul pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui plus lentement avec le nombre des ondes planes, ou bien les atomes ayant une sphère Muffin-tin de petite taille avec la base APW+lo et dans l'espace interstitiel avec une base LAPW [19].

III.3.5. Le concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode FP-LAPW [20], aucune approximation n'est faite ni sur la forme du potentiel ni sur la densité de charge. La forme du potentiel et de la densité de charge est donnée sous forme d'un développement en harmoniques sphériques à l'intérieur de chaque sphère atomique et en série de Fourier dans l'espace interstitiel, ce qui est à l'origine du nom de « Full-Potential ». De ce fait la méthode FP-LAPW assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère Muffin-tin et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & , r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & , r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.12})$$

De la même façon, la densité de charge est développée sous la forme suivante :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & , r < R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & , r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.13})$$

III.4. Le code Wien2k :

Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du WIEN2k sont illustrés dans le diagramme suivant (**Figure III-2**). La première étape de calcul est l'initialisation qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées

pour les programmes principaux. On commence dans un sous-répertoire correspondant à notre cas (du matériau étudié) et on définit la structure dans `case.struct`. On peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne `init_lapw`, qui exécute la suite de sous-programmes suivants :

- **NN** : est un sous-programme qui énumère les distances entre plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance f , d'habitude pris égale à 2) et qui donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique. En outre, il permet un contrôle additionnel très utile du fichier de structure `case.struct` (équivalence des atomes). Le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé `case.outputnn`.
- **SGROUP** : détermine le groupe spatial (`space group`) de la structure qui est définie dans le fichier `cas.struct`, et rend en sortie le fichier `case.struct-sgroup`.
- **SYMMETRY** : est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure à partir des informations contenues dans le fichier `case.struct` (type de réseau, positions atomiques, etc.), et détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomiques, et les matrices des opérations de rotation correspondantes.
- **LSTART** : produit des densités électroniques des atomes libres et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande (c'est-à-dire on choisit la méthode 5 (LSDA, Perdew et Wang 92), 13, 14 (deux GGA Perdew et al 96, et Perdew et al 92, respectivement)). De plus ce sous-programme demande l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise égale $-6,0$ Ry.
- **KGEN** : génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B.). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1ère Z.B.
- **DSTART** : produit une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou 'selfconsistent') par une superposition de densités atomiques produites dans le sous-programme

LSTART

L'initialisation du calcul ayant ainsi créé toutes les entrées pour le cycle SCF, le processus est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Ce cycle, qui peut être invoqué par la commande de ligne `run_lapw`, est constitué de cinq sous-programmes : LAPW0 (POTENTIEL) : est un sous-programme qui calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb V_C et du potentiel d'échange et corrélation V_{XC} ; il utilise la densité d'électrons totale comme input.

■ **LAPW0** divise l'espace en une sphère MT (muffin-tin) et une région interstitielle, et calcule le potentiel d'échange et corrélation numériquement sur une grille (grid).

■ **LAPW1** (BANDES) : est un sous-programme qui trouve l'Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres (ces sorties sont enregistrées dans le fichier `case.vector`) par une méthode de diagonalisation ; cette dernière consomme la plus grande partie du temps de calcul.

■ **LAPW2** (RHO) : utilise le fichier `case.vector` ; il calcule l'énergie de Fermi, les expansions des densités d'électron de valence constituées des densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).

■ **LCORE** : calcule les états du cœur de la partie sphérique du potentiel.

■ **MIXER** : est un sous-programme dans lequel les densités d'électron du cœur, des états de semi-cœur (l'essentiel de leur charge est confiné à l'intérieur de la sphère atomique mais quelques pourcents sont en dehors de cette sphère), et des états de valence sont ajoutées pour produire la nouvelle densité totale qui sera utilisée à l'interaction suivante.

Habituellement, le processeur dépense une petite partie seulement de son temps dans l'exécution des sous-programmes LAPW0, LCORE et MIXER ; la majorité du temps d'exécution est passé dans les sous-programmes LAPW1 et LAPW2. Le fichier `case.scf` est

produit après la convergence du cycle SCF et contient l'énergie totale calculée (à la fin du fichier).

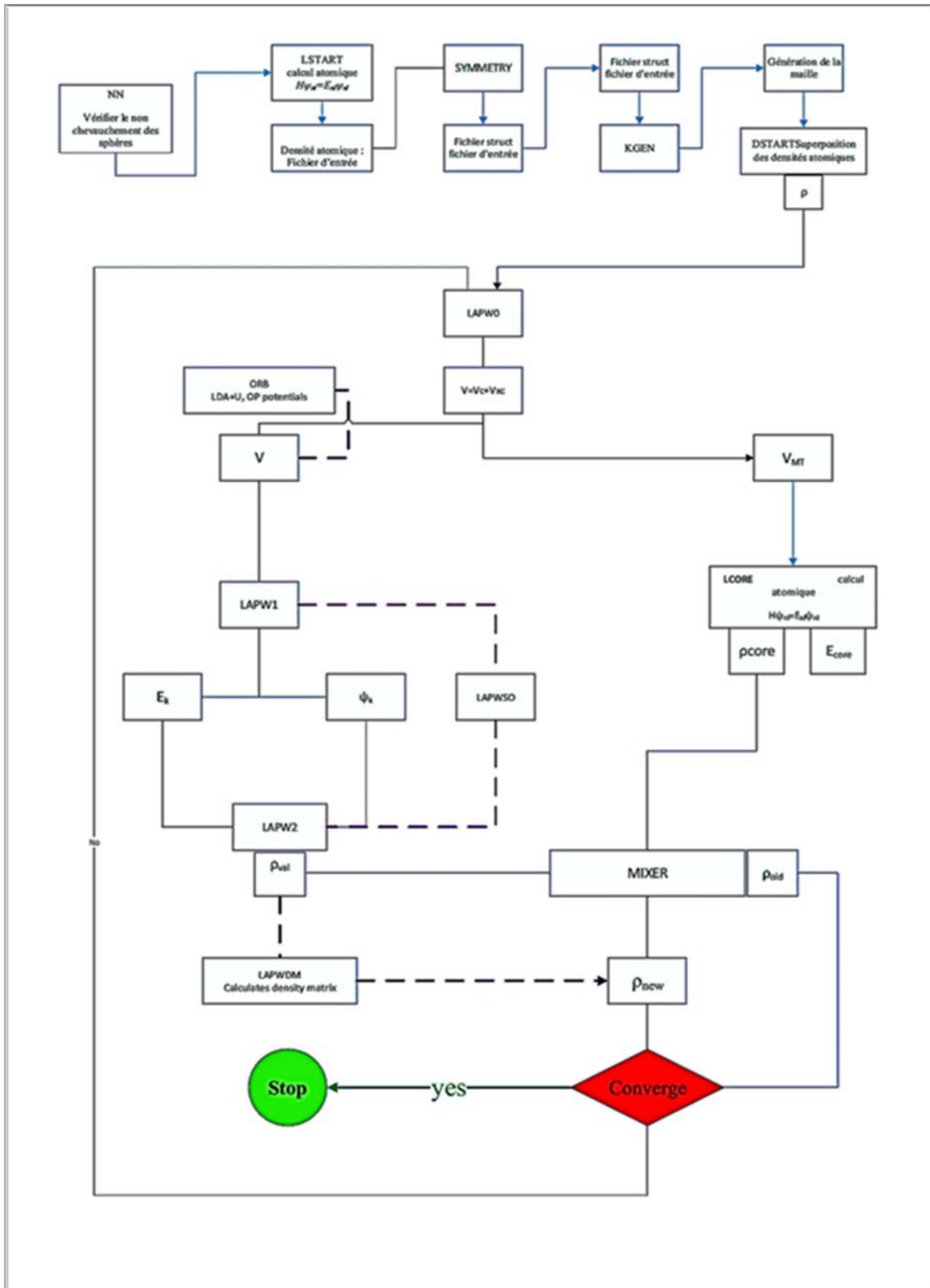


Figure.III.2. Organisation des programmes dans le code Wien2k [Blaha 21].

Références Bibliographiques :

- [01] F. Bloch, *Z. Phys.* 52 (1928) 555.
- [02] J.C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965).
- [03] C. Herring, *Phys. Rev.* 57 (1940) 1169.
- [04] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51 (1937) 846.
- [05] J. Koringa, *Physica* 13 (1947) 392.
- [06] F.S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* 124 (1961) 1786.
- [07] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [08] D. Singh, *Planes Waves, Pseudopotentials and the LAPW, Method*, Kluwer Academic (1994).
- [09] K. Schwarz and P. Blaha, *lecture Notes in Chemistry* 67 (1996) 139.
- [10] J.C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1, 35 (1964).
- [11] T.L. Loucks, « *The Augmented Plane Wave Method* », Benjamin, New York (1967).
- [12] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5 (1975) 2041.
- [13] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5 (1979) 661.
- [14] L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* 34 (1984) 694.
- [15] J. Petru and L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* 35 (1985) 62.
- [16] D. J. Shaughnessy, G.R. Evans and M.I. Drby, *J. Phys. F* 14 (1987) 1671.
- [17] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43, 1441 (1991).
- [18] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114 (2000) 15.
- [19] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of LAPW methods : a step-by-step introduction*, (2004).
- [20] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, *Phys. Rev. B.* 64, (2001) 195134
- [21] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, *WIEN97*. Technical University, Vienna, (1997).



Chapitre –IV–

Résultats et discussions

IV.1Détails de calcul:

Tout le long de notre travail on a utilisé la méthode FP-LAPW [1,2] décrite dans le chapitre précédent, implémentée dans le code WIEN2K [3,4] en utilisant pour la fonctionnelle d'échange et de corrélation l'approximation du gradient généralisé GGA [5,6]. Cette approximation est très fiable dans l'estimation des paramètres structuraux des matériaux solides [7,8] ainsi que les propriétés élastiques, elle s'avère être moins prédictive pour les propriétés électroniques des matériaux solides et donne des valeurs de gap d'énergie très lointaines de celles expérimentales. L'approximation GGA n'est efficace que pour les matériaux basés sur des atomes légers où les électrons sont moins corrélés que les atomes lourds comme ceux contenant des électrons des états 3d, 4f ou 5f qui sont fortement corrélés [9]. Pour les méthodes ab initio, le choix des paramètres de convergence de l'énergie totale des matériaux étudiés est crucial pour élaborer un modèle prédictif des propriétés des matériaux solides. Pour ce faire, nous avons choisi $l_{\max}=10$ comme valeur de coupure maximale des fonctions d'ondes à l'intérieur des sphères Muffin-Tin représentées par un développement en harmoniques sphériques et dans la région interstitielle par un développement en série de Fourier. Les valeurs de $R_{\min}K_{\max}$ (R_{\min} : le plus petit rayon Muffin-Tin et K_{\max} : la plus grande valeur choisie pour le vecteur d'onde des ondes planes) qui représentent une énergie de coupure et le nombre de points choisis (K-points) pour l'échantillonnage de la première zone de Brillouin [10] pour les différents matériaux sont regroupés dans le **Tableau.IV.1** ci-dessous.

Tableau IV.1: Données structurales et les paramètres utilisés dans nos calculs pour les différents composés étudiés.

composé	$R_{\min}K_{\max}$	K-points	$R_{MT} \ll LiMX_2/M=Al,Ga,In/X=S,Se,Te \gg$						
			Li	Al	Ga	In	S	Se	Te
LiAlS₂	8.5	500	1.5	2.0			2		
LiAlSe₂	8.5	500	1.5	2.0				2.2	
LiAlTe₂	8.5	500	1.5	2.0					2.3
LiGaS₂	8.5	500	1.6		2.1		2		
LiGaSe₂	8.5	500	1.6		2.1			2.2	
LiGaTe₂	8.5	500	1.6		2.1				2.3
LiInS₂	8.5	500	1.8			2.2	2		
LiInSe₂	8.5	500	1.8			2.2		2.2	
LiInTe₂	8.5	500	1.8			2.2			2.3

IV.2 Propriétés structurales :

L'énergie totale de la maille (élémentaire ou conventionnelle) de la structure chalcopryrite dépend des paramètres structuraux de celle-ci, de ce fait, dans notre travail, pour la réalisation de ses objectifs, le fichier qui contient les paramètres structuraux de l'équilibre statiques (a_0 , c_0 et u) est essentiel [11].

Dans notre travail, pour la détermination des différents paramètres structuraux à l'équilibre statique des chalcopryrites étudiées, on a d'abord commencé par la relaxation de la maille élémentaire en variant le paramètre interne « u », qui représente la position de l'atome $X=S, Se, Te$ selon la direction x , jusqu'à une valeur « u_0 » qui correspond à l'énergie totale

minimale. Les valeurs u_0 obtenues sont retenues pour la deuxième étape, à travers laquelle on détermine les valeurs optimales des rapports c/a des différents matériaux choisis. L'étude de cette étape est aussi basée sur le même principe de la détermination du paramètre interne u , sauf que la procédure pour cette étape ne se fait pas automatiquement mais manuellement par l'ajustement polynomial de la variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a , d'où les valeurs optimales retenues sont celles correspondantes aux minimums des courbes $E=F(c/a)$ des différents matériaux. Les différentes variations $E=F(c/a)$ avec leurs ajustements polynomiaux sont montrées dans les **Figures :3, 5, 7, 9, 11 ,13 ,15 ,17 ,19.**

L'étape ultime sera la variation du volume de la maille élémentaire en fonction de son énergie et ceci bien sûr après avoir déterminé les paramètres optimisés précédemment par voie de conséquence les paramètres de réseau (a_0 et c_0), le module de compressibilité statique ainsi que sa pression dérivative seront obtenues par un ajustement de l'énergie en fonction du volume $E=f(V)$. En utilisant l'équation de Murnaghan[12] donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{IV-1})$$

Avec B_0 et B' étant respectivement le module de compressibilité à l'équilibre statique et sa dérivée par rapport à la pression, et V_0 étant le volume de la maille élémentaire à l'équilibre statique. Cet ajustement permet aussi la prédiction du module de compressibilité à l'équilibre statique ainsi que sa dérivée par rapport à la pression et ceci par les relations suivantes :

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{P=0} \quad (\text{IV-2})$$

Et

$$B' = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0} (\text{IV-3})$$

Les différentes variations de l'énergie en fonction du volume sont montrées dans les **Figures :2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16,18**. Avec leurs ajustements par l'équation de Monaghan. Les différents résultats structuraux obtenus sont montrés dans le **Tableau IV.2**, d'où, les constatations les plus pertinentes sont comme suit :

Pour les paramètres de réseaux, on note d'abord l'absence des résultats expérimentaux de comparaison pour les composés LiAlS_2 , LiAlSe_2 , LiGaS_2 , LiGaSe_2 et LiInS_2 tandis que pour les autres matériaux, nos résultats trouvés sont légèrement différents des valeurs expérimentales trouvées. Cette différence est justifiée par le fait que la GGA-PBE ne tiennent pas en compte les interactions non-locales de type van-der-Waals (vdW), qui ne sont pas négligeables dans les structures chalcopyrites. De ce fait, dans ce travail, et dans le but de prouver l'existence de ces interactions, on a adopté pour le composé LiGaTe_2 des fonctionnelles récentes qui tiennent compte de ces interactions, notamment a_0 pour ce composé, on peut constater que les valeurs expérimentales trouvées sont similaires entre elles, mais celles trouvées théoriquement sont dispersées loin des valeurs expérimentales de a_0 . Pour c_0 , celle trouvée dans la référence [14] est très proche de celle expérimentale mais vu la large sous-estimation de la valeur de a_0 trouvée, le volume est largement sous-estimé. Pour nos résultats, les valeurs trouvées par GGA-PBE et optPBE-vdW [15-17] sont similaires, d'où, pour a_0 , les valeurs trouvées sont proches des valeurs expérimentales trouvées, relativement à ceux trouvés par d'autres travaux théoriques mais pour c_0 , les valeurs trouvées par ces deux fonctionnelles sont largement surestimées. D'autre part, on note que les valeurs de a_0 trouvées par DFT-D3(BJ)[16], optB86b-vdW[18], optB88-vdW[19] et rev-vdW-DF2[20] sont très proches des valeurs expérimentales mais les valeurs de c_0 trouvées sont relativement moins surestimées par rapport à ceux trouvés par GGA-PBE et optPBE-vdW ce qui indique que les valeurs du volume de la maille conventionnelle du LiGaTe_2 trouvées par ces fonctionnelles sont les plus proches aux valeurs expérimentales. Pour mieux illustrer ces interprétations, on a

représenté dans la [Figure.1](#) les valeurs des volumes de la maille conventionnelle qui sont obtenues par les différentes fonctionnelles et qui sont comparées aux valeurs théoriques trouvées et à la valeur moyenne des différentes valeurs expérimentales disponibles. D'après cette figure on peut voir clairement que les résultats trouvés par fonctionnelles non-locales (DFT-D3, optB86b-vdW, optB88-vdW et rev-vdW-DF2) sont les plus proches aux valeurs expérimentales ce qui montre leurs performances et confirme la forte contribution des interactions non-locales dans la géométrie de la structure LiGaTe₂-chalcopyrite. D'autre part, la valeur la plus proche de la valeur expérimentale moyenne du volume de la maille conventionnelle du LiGaTe₂-chalcopyrite est celle obtenue par la fonctionnelle PBE-D3, ce qui indique qu'elle est la mieux appropriée pour décrire ces interactions non-locales et pour étudier le reste des propriétés envisagées dans ce travail. Ces conclusions ont montré la contribution non-négligeables des interactions non-locales dans les structures chalcopyrite qui sont, à notre avis, la principale cause des légères différences trouvées entre les valeurs qu'on obtient et celles trouvées expérimentalement. Vu que le choix d'une fonctionnelle non-locales nécessite un temps relativement très long, on a effectué cette étude pour seulement le LiGaTe₂ et les résultats obtenus pour ce composé faisaient partie de notre travail déjà publié [13]. Pour les autres composés, le travail a été réalisé avec la même fonctionnelle (GGA-PBE). Pour la constante de réseau a_0 , on note que pour LiInX₂ (X=S,Se,Te), les valeurs trouvées sont relativement très proches de celles trouvées expérimentalement en comparaison avec ceux trouvées théoriquement tandis que pour LiAlTe₂, la valeur de a_0 trouvée est proche des deux valeurs de comparaisons issues de la théorie et de l'expérimental.

Pour c_0 , on note aussi la même remarque pour LiInSe₂ mais on note le contraire pour LiInTe₂ (la valeur trouvée théoriquement est proche de l'expérimental par rapport à celle qu'on a trouvée). Pour LiAlTe₂, la valeur de c_0 trouvée est très proche de celle trouvée théoriquement mais les deux valeurs ne sont pas loin de la valeur expérimentale trouvée. Ces

remarques montrent que les valeurs de c_0 trouvées sont légèrement différentes des valeurs trouvées expérimentalement, mais cette différence a été déjà justifiée pour le composé LiGaTe_2 et qui est principalement due au fait que GGA-PBE ne tient pas en compte des faibles interactions de type van-der-Waals qui sont très contributives dans les structures chalcopyrites. D'autre part, les différences entre nos résultats (trouvés par GGA-PBE) et ceux trouvés théoriquement (par GGA-WC et) sont justifiées par le fait que les fonctionnelles ne donnent pas les mêmes résultats structuraux notamment pour les structures chalcopyrites.

D'autre part, pour les composés LiAlS_2 , LiAlSe_2 , LiGaS_2 , LiGaSe_2 et LiInS_2 , on note l'absence des résultats expérimentaux de comparaison. On note aussi une large différence entre les résultats trouvés et ceux théoriques de comparaison et cette différence est justifiée par le fait que deux fonctionnelles différentes donnent généralement des résultats différents notamment pour les structures chalcopyrites et vu l'absence des résultats expérimentaux de comparaison, on ne peut juger laquelle de ces deux fonctionnelles a donnée des bons résultats.

Pour le paramètre interne u , les valeurs trouvées, pour LiAlTe_2 , LiGaTe_2 , LiInSe_2 et LiInTe_2 sont généralement très proches des valeurs théoriques et expérimentales. Néanmoins, Pour le reste des composés, les valeurs trouvées sont très proches des valeurs théoriques sauf pour LiAlSe_2 , une large différence a été obtenue. Pour ces composés, on note l'absence des résultats expérimentaux de comparaison.

Pour le module de compressibilité B_0 , toutes les valeurs trouvées sont relativement en bon accord avec ceux théoriques de comparaison. Pour sa pression dérivative B' et l'énergie totale, on note, d'après notre connaissance, une absence totale des valeurs de comparaison.

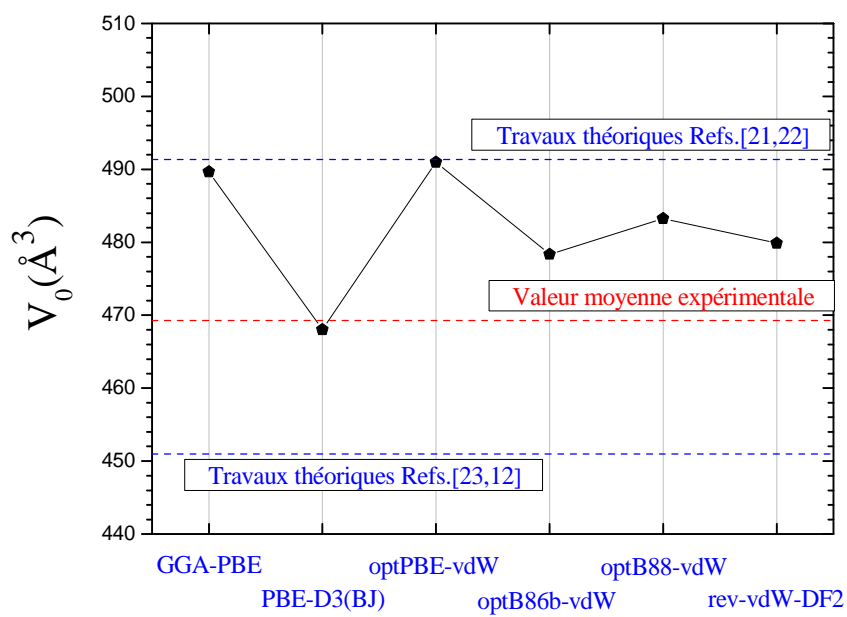


Figure.1 : Volume de la maille élémentaire du composé LiGaTe_2 dans les différentes approximations (GGA-PBE, PBE-D3(BJ), optPBE-vdW, optB86b-vdW, optB88-vdW, rev-vdW-DF2)

Tableau IV.2 : Les paramètres de maille (a_0 et c_0) (Å), le paramètre interne (u_0), le module de compressibilité B_0 (GPa), sa pression dérivative B' et l'énergie totale de la maille élémentaire E_0 (eV) des composés chalcopyrites : $LiMX_2$ ($M= Al, Ga, In$), ($X_2= S, Se, Te$).

Composé	Référence	a (Å ⁰)	c (Å ⁰)	U	B ₀ (GPa)	B'(GPa)	E ₀ (eV)
LiAlS ₂	Notre calcul GGA-PBE	5.51	10.36	0.26	63.33	4.21	57085.42
	Autres travaux	5.38 ^a	10.67 ^a	0.22 ^a	66.14 ^a	--	--
	Expérience	--	--	--	--	--	--
LiAlSe ₂	Notre calcul GGA-PBE	6.67	10.80	0.36	37.73	4.20	278015.43
	Autres travaux	6.93 ^a	12.01 ^a	0.16 ^a	36.07 ^a	--	--
	Expérience	--	--	--	--	--	--
LiAlTe ₂	Notre calcul GGA-PBE)	6.41	11.88	0.26 ^c	36.15	4.31	753443.69
	Autres travaux	6.45 ^a	11.88 ^a	0.22 ^a	40.93 ^a	--	--
	Expérience	6.35 ^b 6.35 ^c	11.69 ^b 11.69 ^c	0.26 ^b	--	--	--
LiGaS ₂	Notre calcul GGA-PBE	5.60	10.42	0.26	58.98	4.51	149673.15
	Autres travaux	5.50 ^a	10.52 ^a	0.23 ^a	67.62 ^a	--	--
	Expérience	--	--	--	--	--	--
LiGaSe ₂	Notre calcul GGA-PBE	5.98	10.97	0.27	44.84	4.45	370741.66
	Autres travaux	5.99 ^a	11.38 ^a	0.22 ^a	49.66 ^a	--	--
	Expérience	--	--	--	--	--	--
LiGaTe ₂	Notre calcul GGA-PBE	6.38	11.84	0.26	33.88	4.63	846032.64
	Autres travaux	6.43 ^a	11.87 ^a	0.23 ^a	35.49 ^a	--	--
	Expérience	6.32 ^b 6.33 ^d	11.68 ^b 11.70 ^d	0.26 ^b	--	--	--
LiInS ₂	Notre calcul GGA-PBE	5.71	11.36	0.24	51.62	4.48	364053.64
	Autres travaux	5.99 ^a	11.07 ^a	0.24 ^a	57.09 ^a	--	--
	Expérience	--	--	--	--	--	--
LiInSe ₂	Notre calcul GGA-PBE	5.93	11.97	0.22	43.36	4.79	585122.84
	Autres travaux	6.10 ^a	12.07 ^a	0.24 ^a	48.06 ^a	--	--
	Expérience	5.80 ^e	11.81 ^e	0.25	--	--	--
LiInTe ₂	Notre calcul GGA-PBE	6.47	12.82	0.23	31.26	4.76	1060413.95
	Autres travaux	6.50 ^a	12.66 ^a	0.25 ^a	32.95 ^a	--	--
	Expérience	6.39 ^b 6.39 ^e	12.46 ^b	0.24 ^b	--	--	--

^aRef[22], ^b Ref [23], ^c Ref [24], ^d Ref [25], ^e Ref [26]

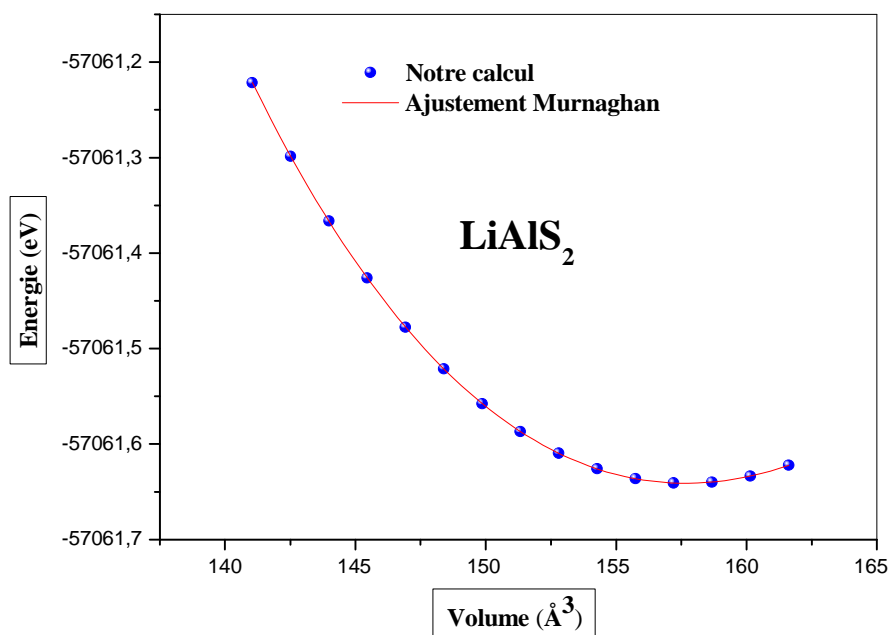


Figure IV.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé LiAlS₂

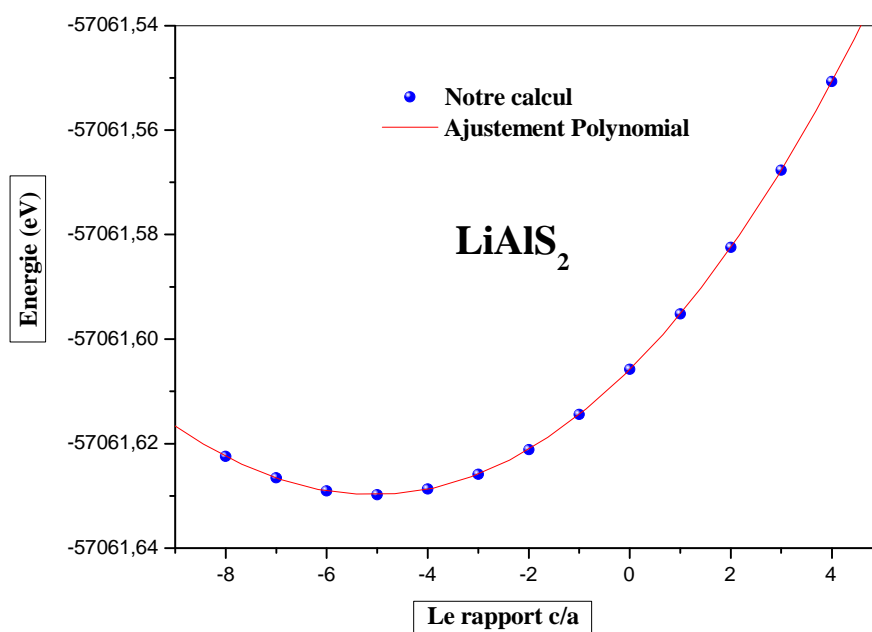


Figure IV.3: La variation de l'énergie totale en fonction du rapport « c/a » du composé LiAlS₂

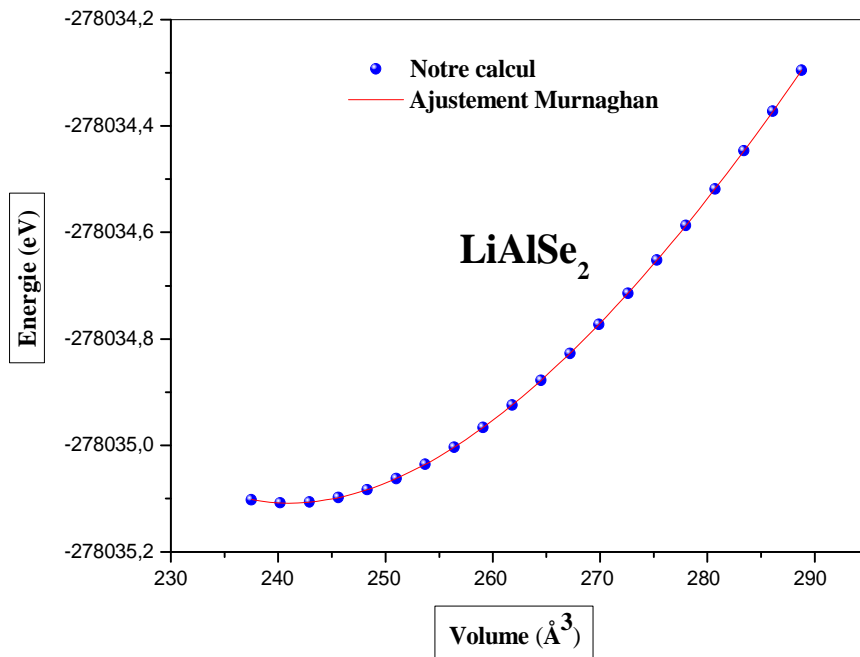


Figure IV.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé LiAlSe₂

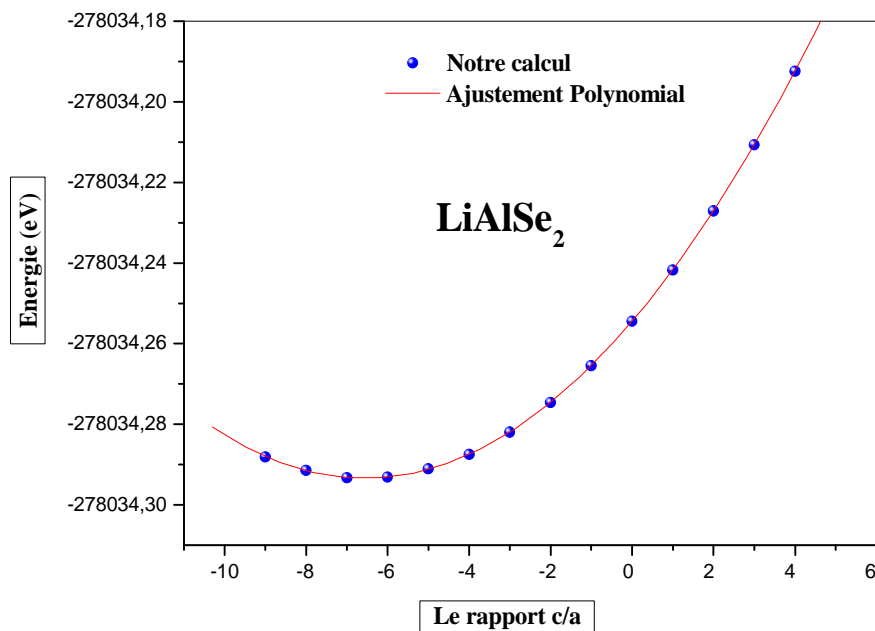


Figure IV.5 : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport « c/a » du composé LiAlS₂

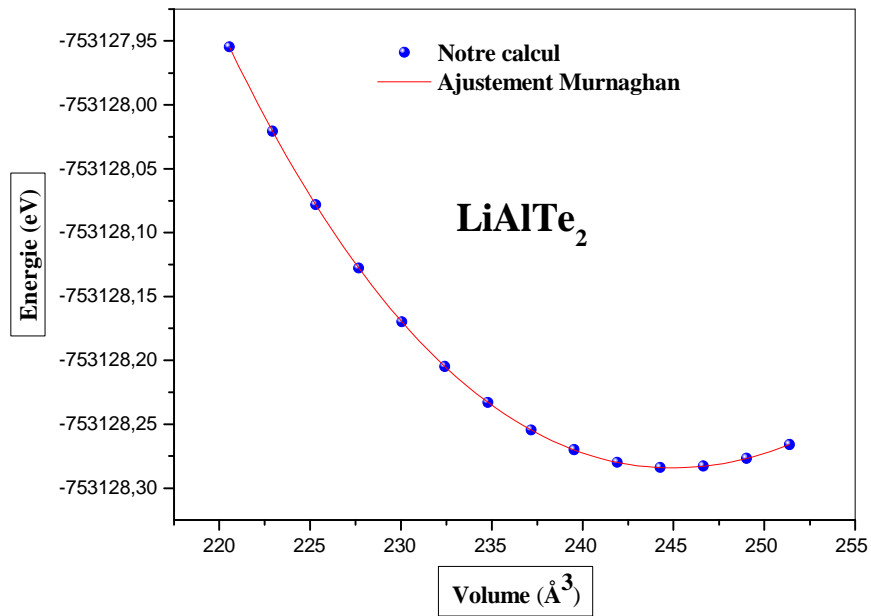


Figure IV.6 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé LiAlTe₂

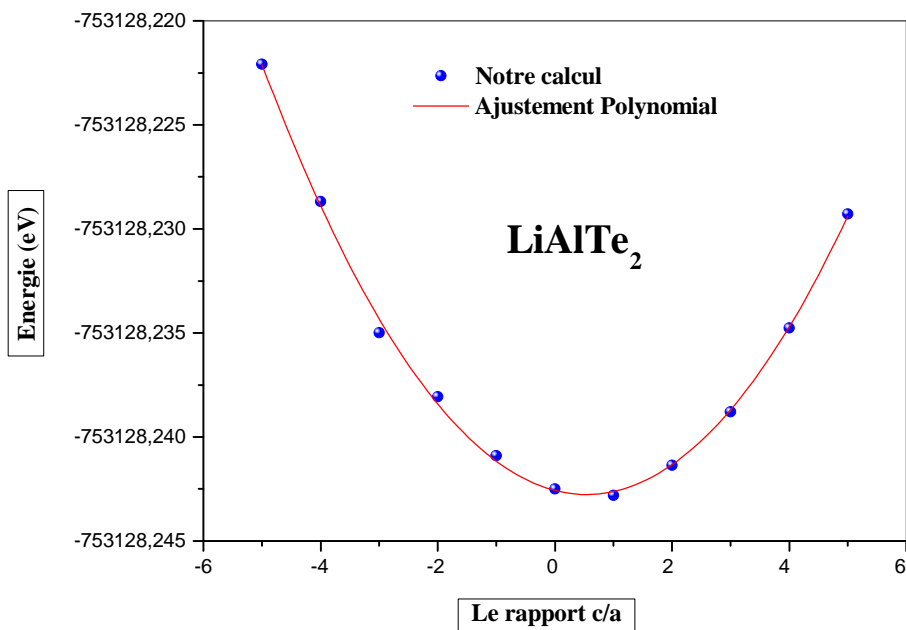


Figure IV.7 : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport « c/a » du composé LiAlTe₂

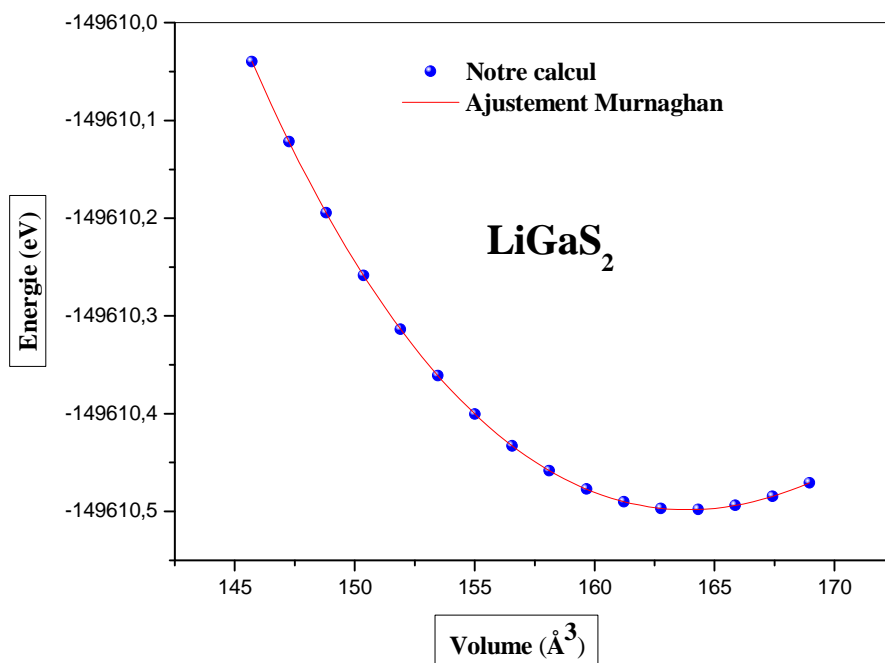


Figure IV.8 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé LiGaS_2

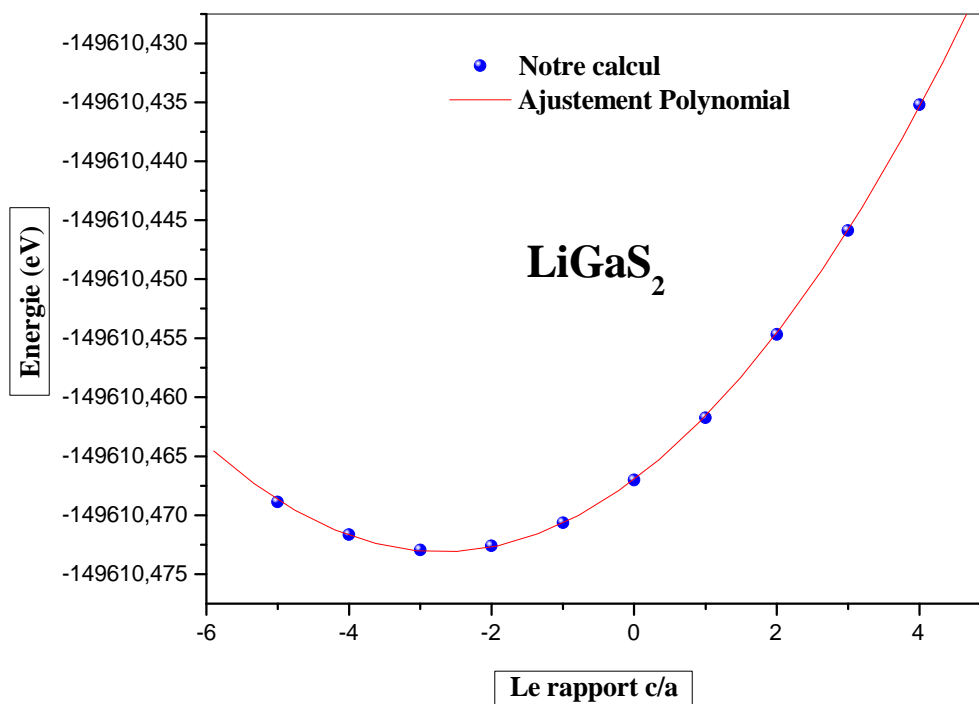


Figure IV.9 : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport « c/a » du composé LiGaS_2

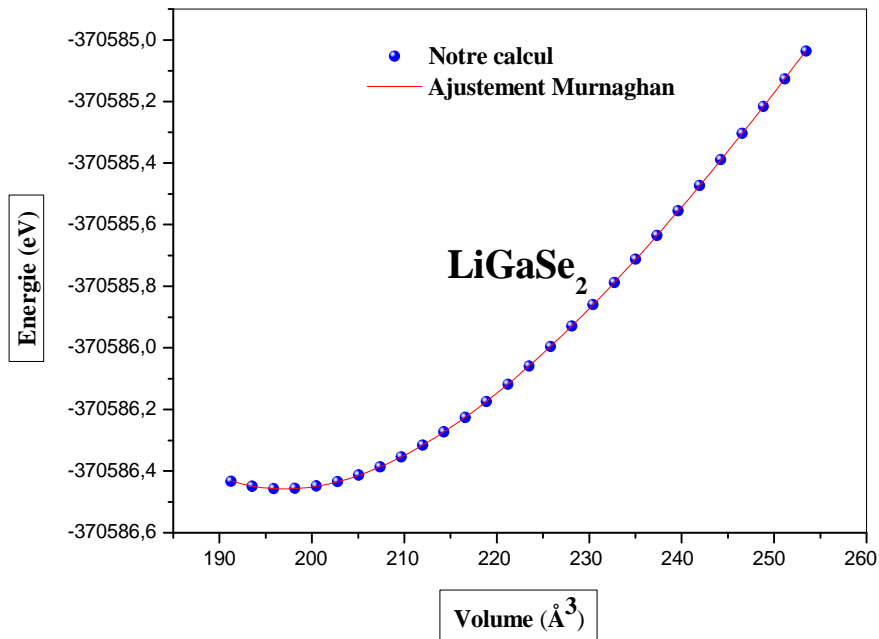


Figure IV.10 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé LiGaSe₂

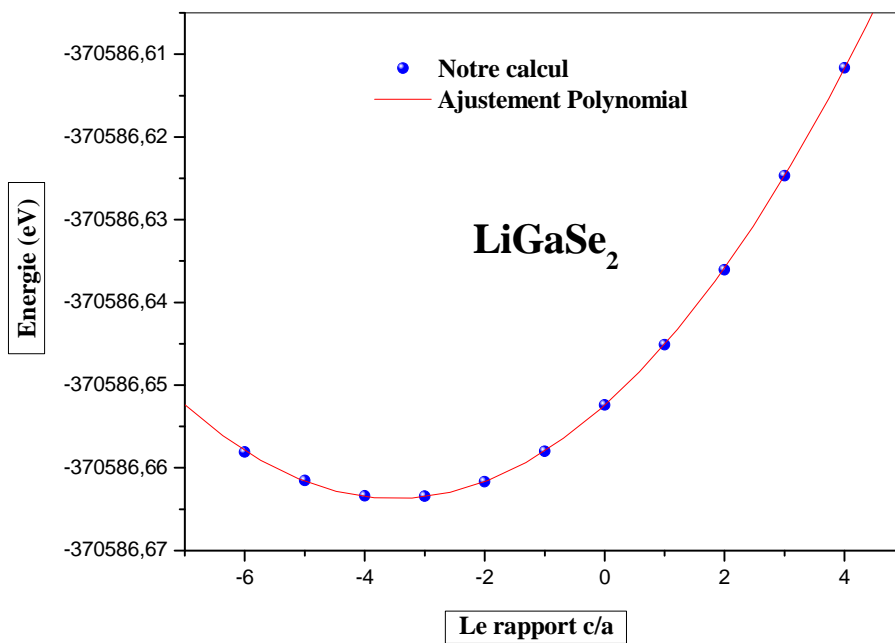


Figure IV.11 : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport « c/a » du composé LiGaSe₂

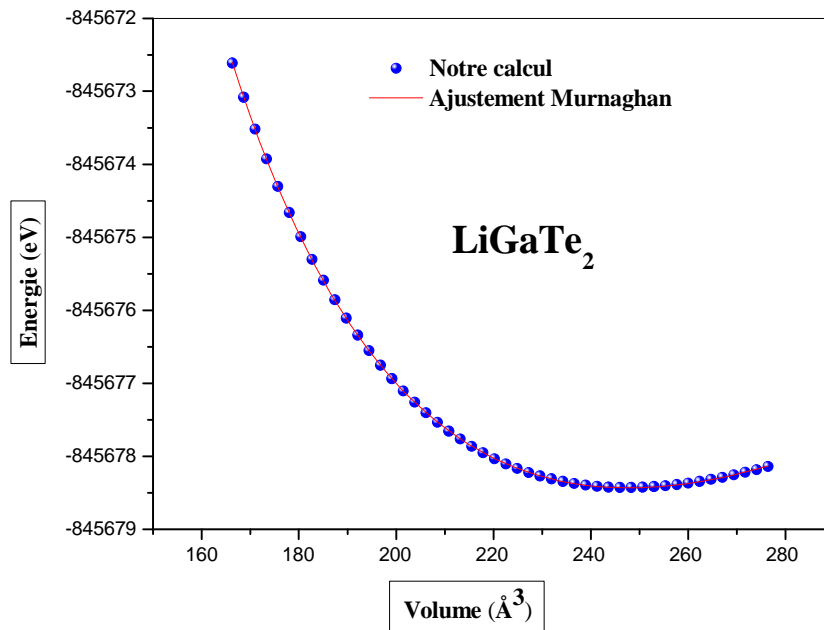


Figure IV.12 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé LiGaTe₂

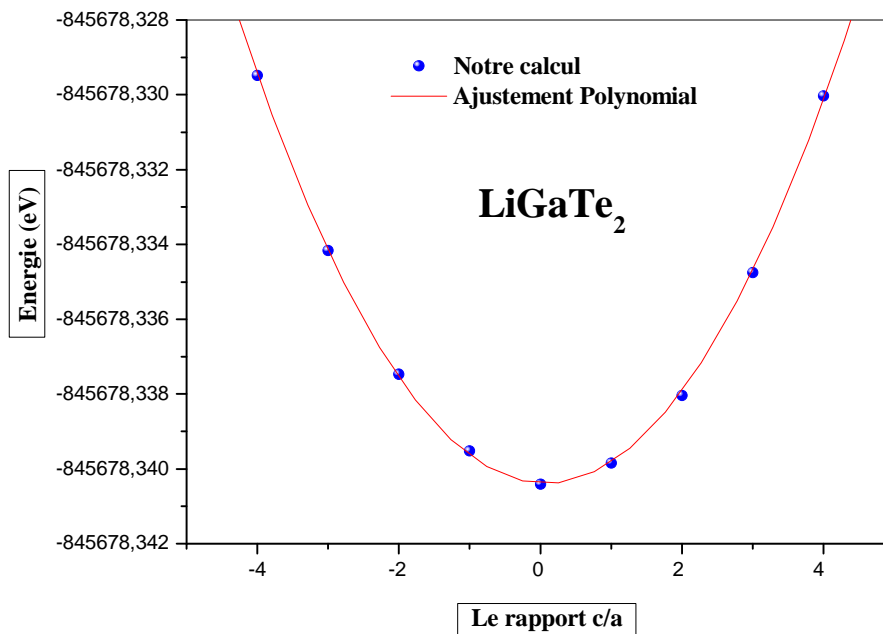


Figure IV.13 : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport « c/a » du composé LiGaTe₂

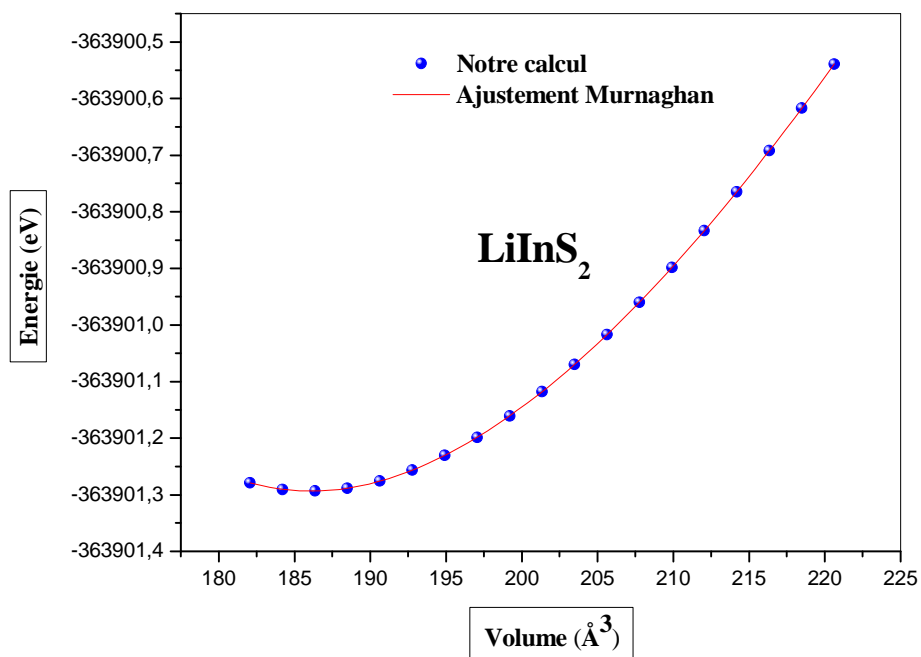


Figure IV.14 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé LiInS_2

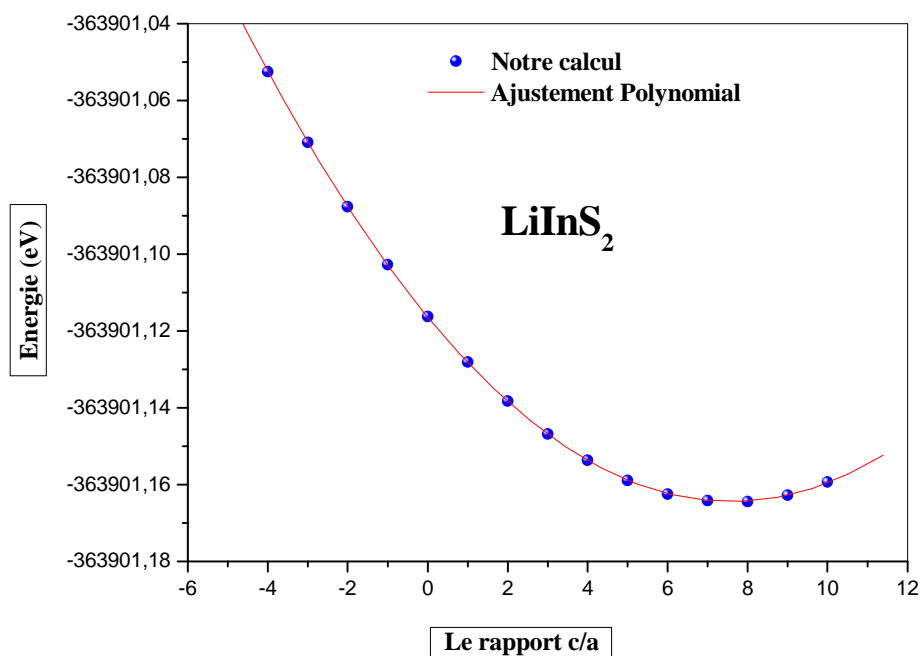


Figure IV.15 : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport « c/a » du composé LiInS_2

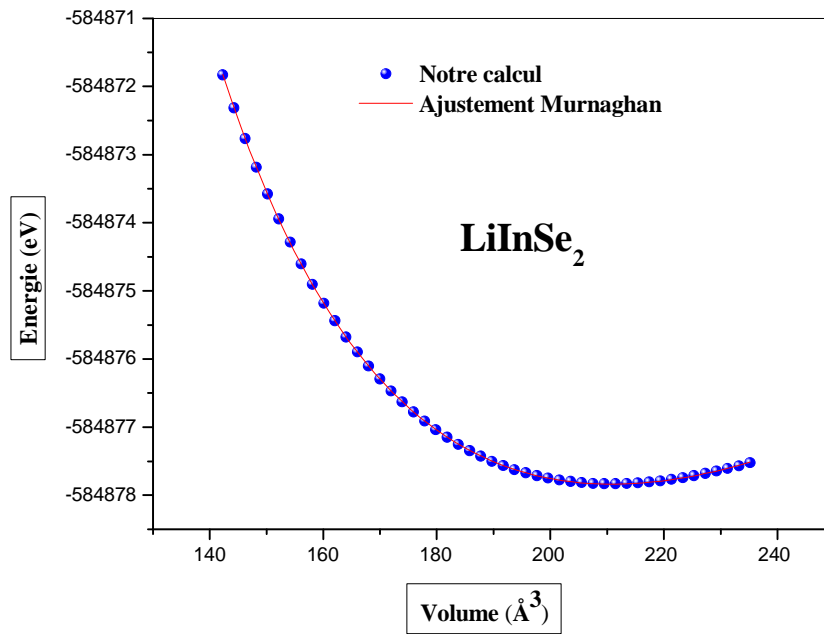


Figure IV.16 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé LiInSe_2

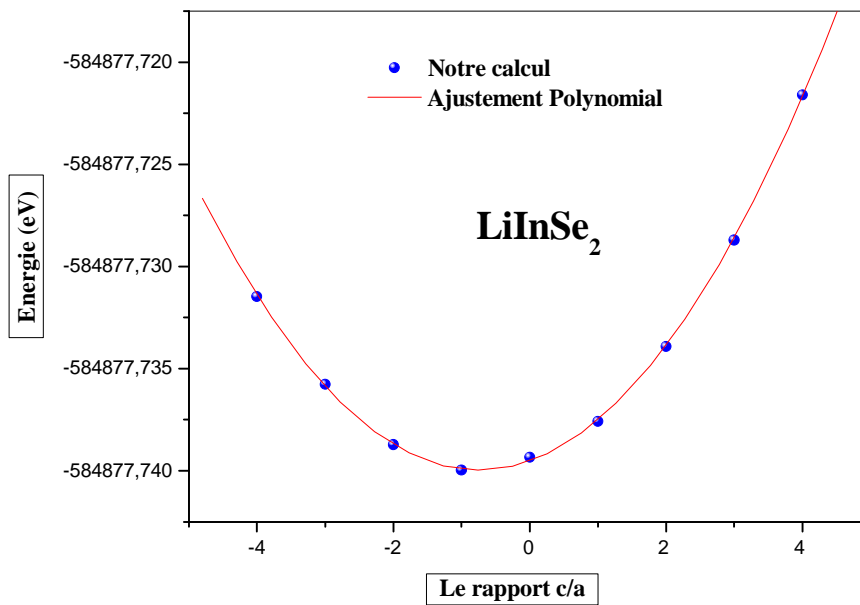


Figure IV.17 : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport « c/a » du composé LiInSe_2 .

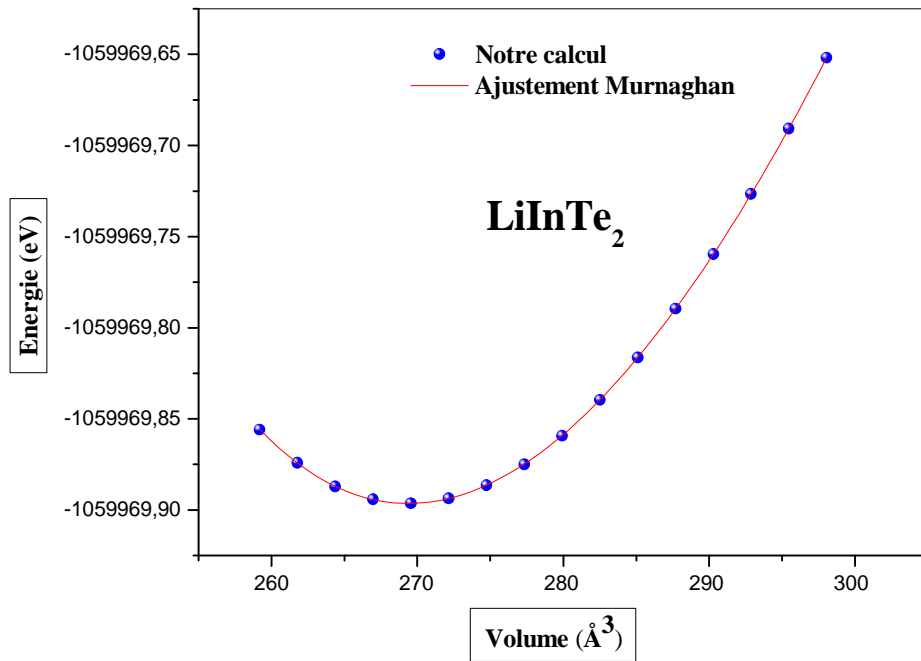


Figure IV.18 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé LiInTe_2 .

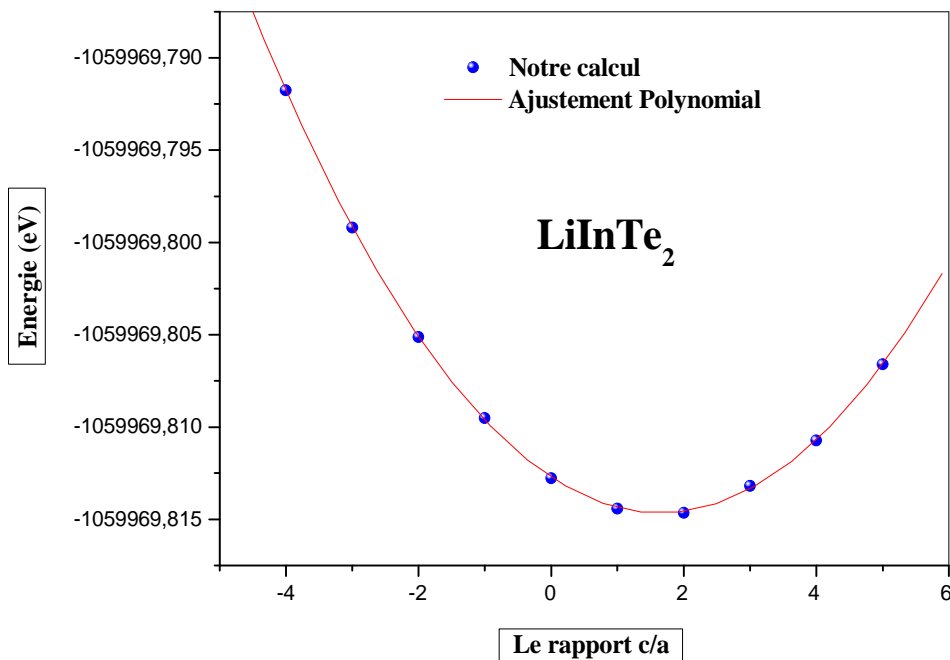


Figure IV.19 : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport « c/a » du composé LiInTe_2 .

IV.3 Stabilité mécanique et anisotropie élastique :

Dans cette partie de notre travail, nous avons étudié la stabilité mécanique des différents composés choisis afin de comprendre leurs comportements élastiques. Cette étude permet de déterminer plusieurs grandeurs mécaniques liés aux propriétés élastiques dont leurs connaissances sont d'une grande importance tant pour les théoriciens que pour les expérimentateurs.

Cette étude est basée, dans un premier lieu, sur la détermination des constantes élastiques C_{ij} , nous rappelons que la structure tétragonale chalcopyrite, de groupe d'espace $\bar{I}42d$, possède six constantes élastiques notées : C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66} . Leurs déterminations ont été effectuées en utilisant le modèle théorique implémenté dans le package IRelast[27,28] qui est compatible avec le code WIEN2k. Dans ce modèle théorique, et pour une structure chalcopyrite de groupe d'espace $\bar{I}42d$, la prédiction des constantes élastiques C_{ij} est principalement basée sur l'application de six distorsions D_i qui représentent un ensemble de contraintes δ représentant le pourcentage % de variation de la cellule d'un composé donné, selon la direction de son application. Ces six distorsions peuvent être représentées par des matrices de déformations $[D_i]$ qui sont données respectivement par [27,28,29]:

$$D_1 = \begin{bmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1+\delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{IV.4})$$

$$D_2 = \begin{bmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1+\delta & 0 \\ 0 & 0 & 1/(1+\delta)^2 \end{bmatrix} \quad (\text{IV.5})$$

$$D_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1+\delta \end{bmatrix} \quad (\text{IV.6})$$

$$D_4 = \begin{bmatrix} \left(\frac{1+\delta}{1-\delta}\right)^{1/2} & 0 & 0 \\ 0 & \left(\frac{1-\delta}{1+\delta}\right)^{1/2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{IV.7})$$

$$D_5 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & \delta \\ 0 & 1 & \delta \\ \delta & \delta & 1+\delta^2 \end{bmatrix} \quad (\text{IV.8})$$

$$D_6 = \begin{bmatrix} (1+\delta^2)^{1/2} & \delta & 0 \\ \delta & (1+\delta^2)^{1/2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{IV.9})$$

En analysant ces matrices de déformations, on peut constater que les trois premières distorsions D_1 , D_2 et D_3 consistent à l'application des contraintes selon les directions : a, b et c seulement, d'autre part, on remarque que, pour ces trois déformations, la même contrainte est appliquée selon les directions a et b (x et y) de la cellule conventionnelle, ce qui permet de déduire que ces trois distorsions préservent la symétrie tétragonale de la structure mais elles changent son volume.

En se basant sur ce même principe d'analyse, on peut aussi constater que les distorsions D_4 et D_6 changent la symétrie tétragonale des matériaux étudiés en celle orthorhombique tandis-que la distorsion D_5 la change en symétrie monoclinique.

Nous rappelons que ces déformations doivent être appliquées dans un intervalle de contraintes qui assure que les matériaux étudiés restent dans le domaine élastique, de ce fait une contrainte maximale $\delta_{\max} = 2 \%$ a été adopté et qui représente le changement maximal de la maille selon la direction de l'application de la contrainte.

Les différentes constantes élastiques C_{ij} des différentes chalcopyrites étudiées peuvent être déduites par une comparaison entre, d'une part, les équations des ajustements polynomiaux des variations $E_{D_i}(V, \delta)$ qui représentent celle de l'énergie totale de la maille élémentaire en fonction de la contrainte appliquées δ selon chaque distorsion D_i , et d'autre part, les équations théoriques issues du modèle théorique adopté et ceci pour chaque distorsion D_i . Ces équations sont respectivement données par [30]:

$$E_{D1}(V, \delta) = E(V_0, \delta=0) + V_0 [(C_{11} + C_{12})\delta^2 + O(\delta^3)] \quad (\text{IV.10})$$

$$E_{D2}(V, \delta) = E(V_0, \delta=0) + V_0 [(C_{zz})\delta^2 + O(\delta^3)] \quad (\text{IV.11})$$

$$E_{D3}(V, \delta) = E(V_0, \delta=0) + V_0 [(C_{33}/2)\delta^2 + O(\delta^3)] \quad (\text{IV.12})$$

$$E_{D4}(V, \delta) = E(V_0, \delta=0) + V_0 [(C_{11} - C_{12})\delta^2 + O(\delta^4)] \quad (\text{IV.13})$$

$$E_{D5}(V, \delta) = E(V_0, \delta=0) + V_0 [2(C_{66})\delta^2 + O(\delta^4)] \quad (\text{IV.14})$$

$$E_{D6}(V, \delta) = E(V_0, \delta=0) + V_0 [4(C_{44})\delta^2 + O(\delta^4)] \quad (\text{IV.15})$$

Avec :

$$C_{zz} = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (\text{IV.16})$$

Où $E_{D_i}(V, \delta)$, $E(V_0, \delta=0)$ et V_0 représentent respectivement, l'énergie de la maille déformée par une distorsion D_i pour une contrainte δ , l'énergie de la maille sans contrainte et le volume de la maille sans contrainte.

Les **Figures.IV.29 → IV.37** montrent les différentes variations $E_{D_i}(V, \delta)$ qui sont ajustées polynomialement à des différents ordres.

Dans le **tableau IV.3**, nous représentons les valeurs des constantes élastiques C_{ij} trouvées pour les différentes chalcopyrites étudiées, d'où on note l'absence des résultats expérimentaux de comparaison. D'après les valeurs trouvées, on constate qu'elles satisfont,

toutes, les critères de stabilité mécanique d'une structure de symétrie tétragonale, qui sont donnés par. [31-33]:

$$C_{11} > |C_{12}|, \quad (C_{11} + C_{12})C_{33} > 2(C_{13})^2, \quad C_{44} > 0, \text{ et } C_{66} > 0 \quad (\text{IV.17})$$

Ce qui permet de déduire que tous les composés étudiés sont stables élastiquement. D'autre part, on remarque que pour les composés, LiGaTe₂, LiInTe₂ et LiAlTe₂, les résultats trouvés sont proches et en accord avec les valeurs théoriques disponibles mais pour les constantes c_{44} et c_{66} , des larges différences ont été obtenues. Nous justifions cette différence par la sensibilité de l'estimation des constantes diagonales au modèle théorique et la méthode adoptée car leur estimation est basée sur celle de l'énergie totale. Néanmoins, nous justifions la précision de nos résultats par les valeurs du module de compressibilité qui sont obtenues par les approximations de Reuss, Voigt et Hill qui sont montrées dans le [tableau.IV.4](#) et qui sont obtenues respectivement par [34,35-39]:

$$B_V = \frac{1}{9}(2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}) \quad (\text{IV.18})$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (\text{IV.19})$$

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (\text{IV.20})$$

D'où, on peut constater que pour un matériau donné, les valeurs de B_V , B_R et B_H sont similaires entre elles et très proches valeurs obtenues dans la partie structurale en utilisant l'ajustement de la variation $E=F(V)$ par l'équation de Murnaghan. Cette constatation confirme les bonnes performances du modèle théorique adopté et la précision de nos résultats.

Les valeurs des constantes élastiques déterminées peuvent être réemployées pour déterminer d'autres grandeurs mécaniques qui sont d'une grande importance telles que le

module de Young et celui de cisaillement, et ceci en utilisant les approximations de Reuss, Voigt et Hill en utilisant les expressions suivantes [34,35-39]:

$$G_V = \frac{1}{15} (2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13} + 6C_{44} + 3C_{66}) \quad (9)$$

$$G_R = \frac{15}{(8S_{11} + 4S_{33} - 4S_{12} - 8S_{13} + 6S_{44} + 3S_{66})} \quad (10)$$

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (11)$$

$$E_{H,V,R} = \frac{9G_{H,V,R}B_{H,V,R}}{G_{H,V,R} + 3B_{H,V,R}} \quad (12)$$

Les valeurs trouvées de ces grandeurs mécaniques sont montrées dans le [tableau.IV.4](#)

D'après les résultats obtenus, on remarque l'absence des résultats de comparaison sauf quelques valeurs théoriques pour les composés LiGaTe₂, LiInTe₂ et LiAlTe₂ et qui sont relativement proches des valeurs trouvées. En analysant les valeurs trouvées, on peut remarquer que pour un matériau donné et une grandeur mécanique donnée (Module de Young ou bien celui de cisaillement), il y a une grande différence trouvée entre les valeurs qui sont obtenues par les différentes approximations, ceci peut nous informer sur une large anisotropie élastique des différents composés étudiés. Cette dernière propriété peut être confirmée par la valeur du facteur universelle d'anisotropie qui est donné par [40] :

$$A^U = \frac{5G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (13)$$

D'où une valeur proche de zéro, de cet indice, indique l'isotropie mécanique parfaite alors que toute valeur loin indique l'anisotropie élastique. Pour tous les composés étudiés, toutes les valeurs de l'indice universel d'anisotropie A^U sont loin de zéro ce qui permet de confirmer que ces composés sont élastiquement anisotropes.

Pour mieux comprendre le comportement de l'anisotropie élastique de ces composés, et pour une analyse détaillée et directionnelle de cette propriété mécanique, on a tracé les surfaces de dépendance directionnelle du module de Young en utilisant l'expression de sa variation selon les trois directions de l'espace relative à une structure tétragonale qui est principalement issue du modèle théorique de J. F. NYE, elle est donnée par [41]:

$$\frac{1}{E} = (l_1^4 + l_2^4)S_{11} + l_3^4 S_{33} + l_1^2 l_2^2 (2S_{12} + S_{66}) + l_3^2 (1 - l_3^2)(2S_{13} + S_{44}) \quad (18)$$

Avec S_{ij} et l_i représentent respectivement la matrice des souplesses et les cosinus directeurs. Cette étude permet de confirmer, d'une part, la large anisotropie mécanique des différentes chalcopyrites étudiées, et d'autre part, sur les directions pour lesquelles, ces composés sont plus anisotropes ou bien moins anisotropes. On note que pour un matériau isotrope, le module de Young ne varie pas en fonction de la direction, et la surface directionnelle dans ce cas est une sphère de rayon $E = E_{\min} = E_{\max}$, alors pour un matériau anisotrope, cette sphère est déformée, plus elle est déformée plus l'anisotropie élastique est sévère. Donc cette propriété est principalement basée sur l'analyse de l'écart entre la valeur maximale et celle minimale du module de Young, d'où, pour les différents composés étudiés, ces deux valeurs sont montrées dans **tableau.IV.5**, on peut constater que pour un matériau donné, un grand écart entre E_{\max} et E_{\min} a été obtenu, ce qui confirme une autre fois la large anisotropie élastique des différentes chalcopyrites étudiées.

La valeur du module de Young n'est que la valeur moyenne de tous les points de la surface directionnelle, d'où, la valeur moyenne obtenue dans **tableau.IV.4** est proche de celle obtenue par l'approximation de Reuss ce qui confirme les bonnes performances de ce modèle théorique. Dans les **figures 20,...,28** nous représentons les différentes surfaces directionnelles des différents composés étudiés, on peut voir clairement que toutes les

surfaces sont similaires et très différentes de la forme sphérique ce qui confirme la large anisotropie des différents composés étudiés.

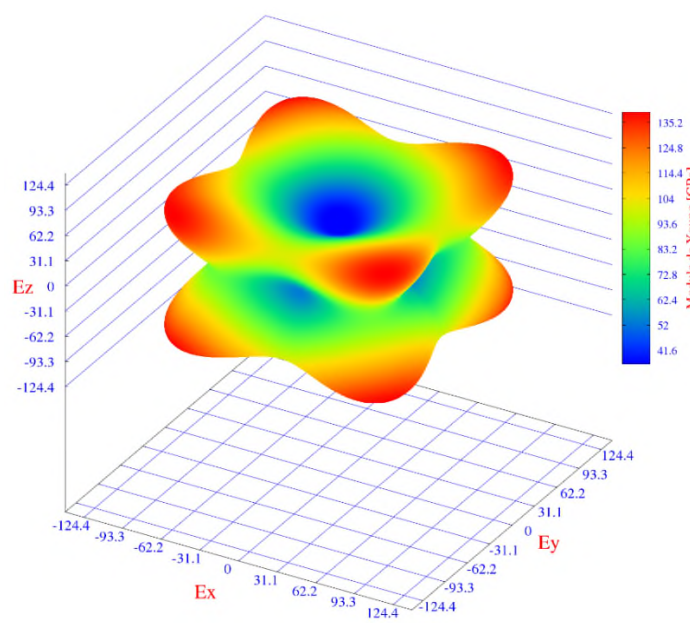


Figure 20 :La surface directionnelle du module de Young du composé LiAlS₂.

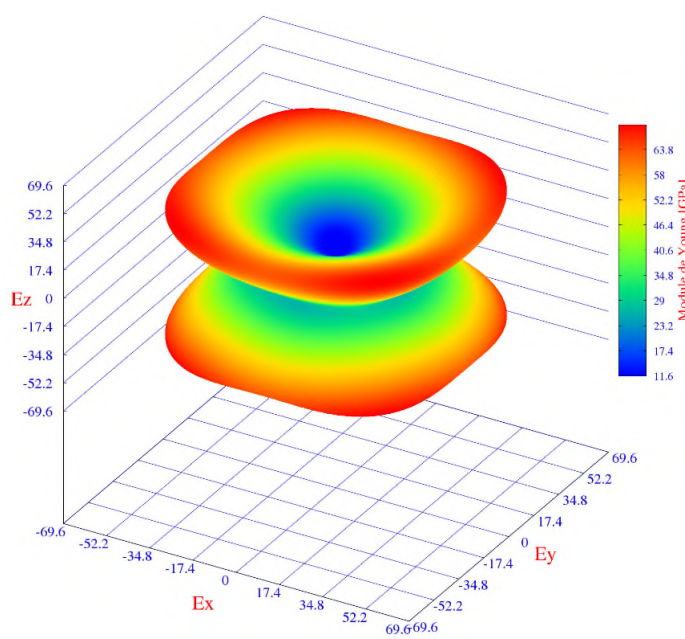


Figure 21 :La surface directionnelle du module de Young du composé LiAlSe₂.

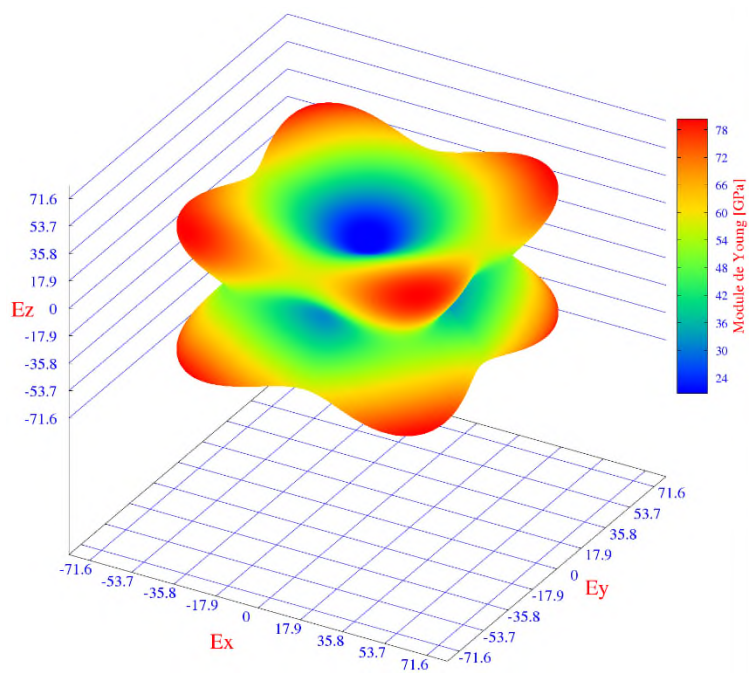


Figure 22 :La surface directionnelle du module de Young du composé LiAlTe₂.

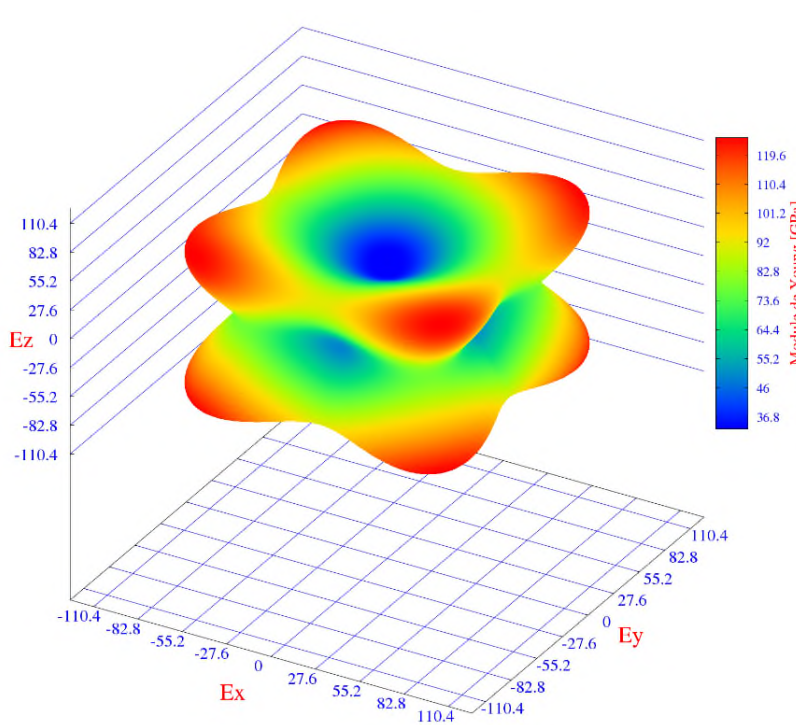


Figure 23 :La surface directionnelle du module de Young du composéLiGaS₂.

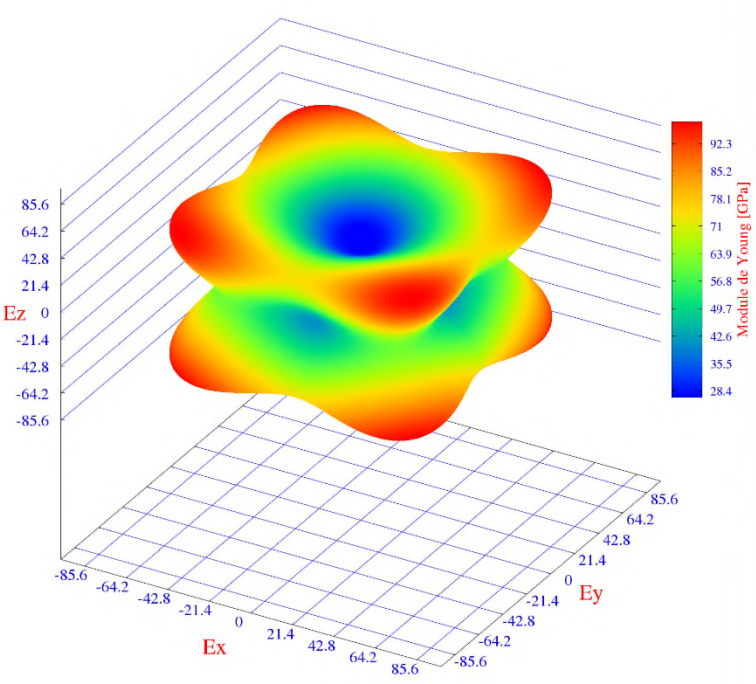


Figure 24 :La surface directionnelle du module de Young du composé LiGaSe₂.

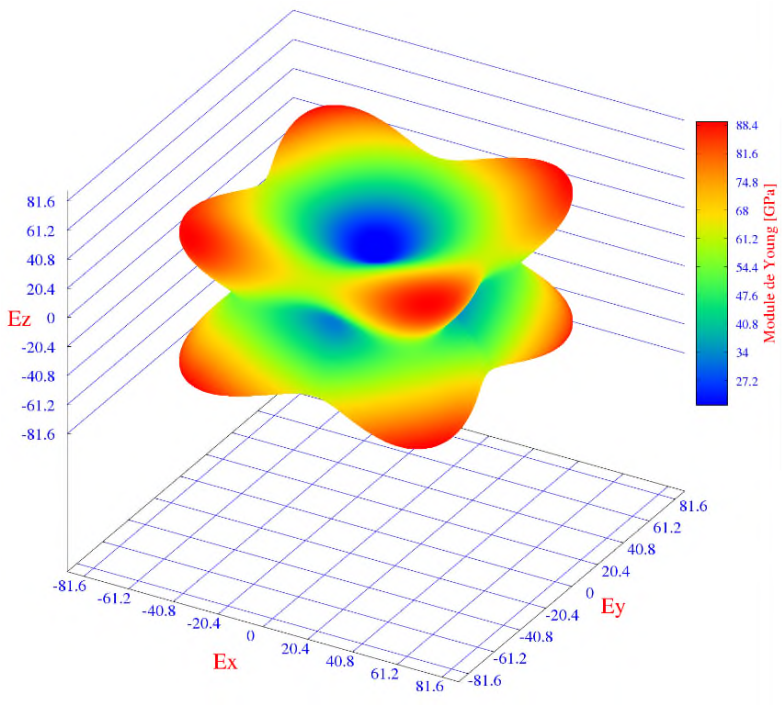


Figure 26 : La surface directionnelle du module de Young du composéLiGaTe₂.

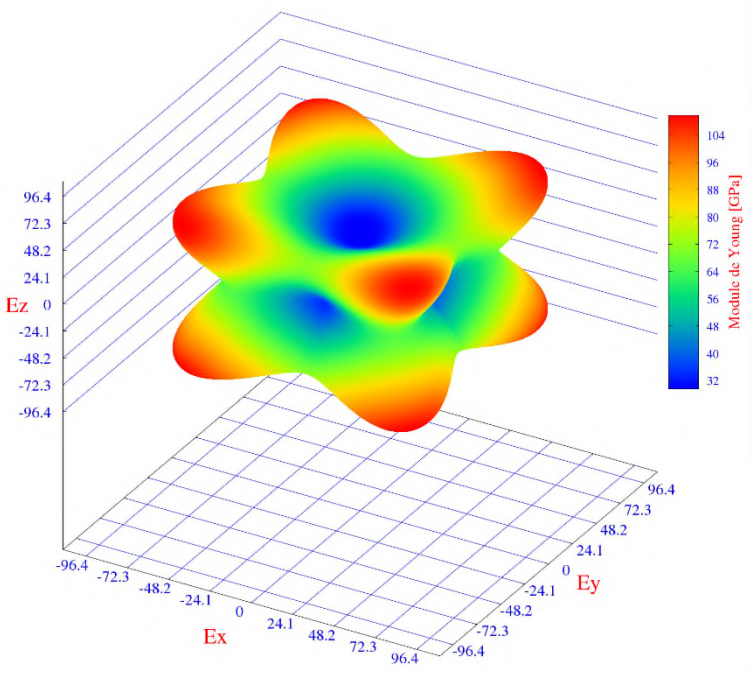


Figure 25 La surface directionnelle du module de Young du composé LiInS₂.

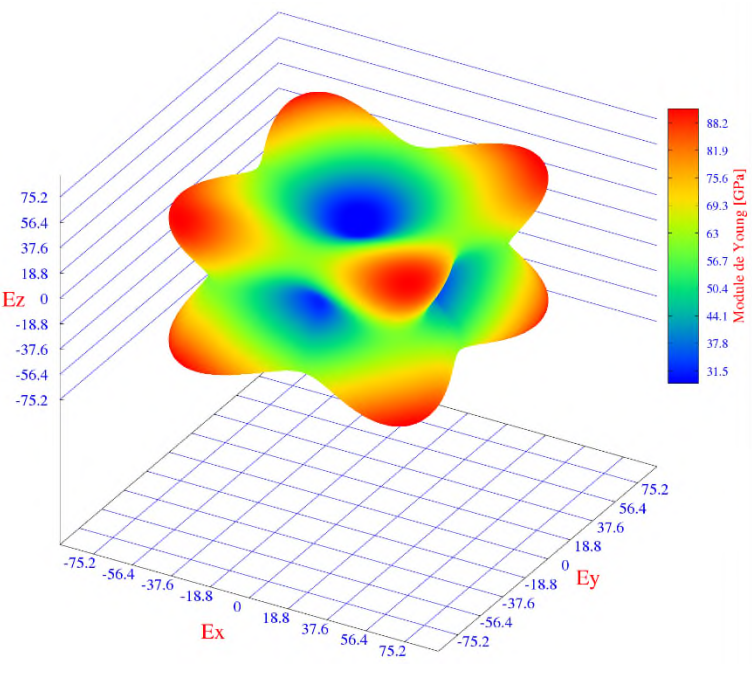


Figure27 :La surface directionnelle du module de Young du composéLiInSe₂.

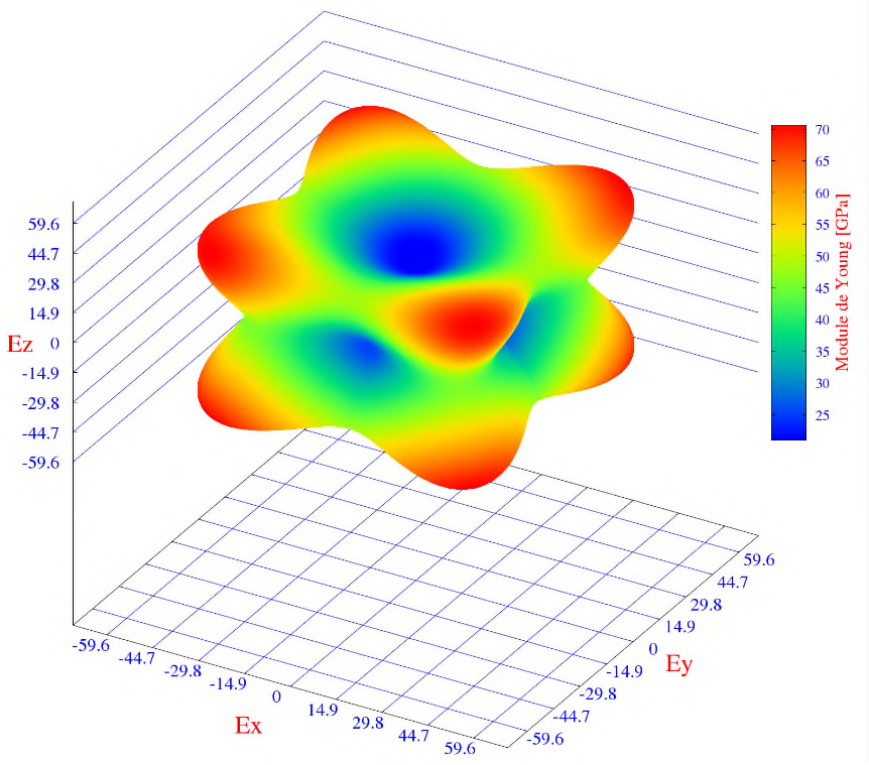


Figure28 :La surface directionnelle du module de Young du composé LiInTe₂.

Tableau. IV. 3 : Les constantes élastiques C_{ij} (GPa) calculées pour les composés : LiMX_2 (M=Al,Ga,In) (X=S,Se,Te) Comparés avec des résultats antérieurs.

Composés	Références	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
LiAlS₂	Notre travail	92.07	47.89	53.14	76.28	62.49	59.89
	Autres calculs	--	--	--	--	--	--
	Expérience	--	--	--	--	--	--
LiAlSe₂	Notre travail	55.48	21.85	34.45	42.22	34.77	22.04
	Autres calculs	--	--	--	--	--	--
	Expérience	--	--	--	--	--	--
LiAlTe₂	Notre travail	53.83	27.12	30.26	43.22	35.90	34.85
	Autres calculs	44.6 ^a ,38 ^b	22.0 ^a ,16 ^b	28.5 ^a ,23 ^b	45.5 ^a ,38 ^b	20.6 ^a ,20 ^b	14.9 ^a ,14 ^b
	Expérience	--	--	--	--	--	--
LiGaS₂	Notre travail	83.81	42.87	47.26	68.19	56.40	53.04
	Autres calculs	--	--	--	--	--	--
	Expérience	--	--	--	--	--	--
LiGaSe₂	Notre travail	68.48	34.02	38.79	56.00	43.82	40.72
	Autres calculs	--	--	--	--	--	--
	Expérience	--	--	--	--	--	--
LiGaTe₂	Notre travail	56.03	29.22	32.04	45.38	40.69	39.05
	Autres calculs	44.2 ^a ,37 ^b	21.6 ^a ,19 ^b	28.5 ^a ,23 ^b	46.6 ^a ,38 ^b	20.0 ^a ,19 ^b	14.5 ^a ,14 ^b
	Expérience	--	--	--	--	--	--
LiInS₂	Notre travail	68.40	42.52	44.18	64.68	48.82	46.39
	Autres calculs	--	--	--	--	--	--
	Expérience	--	--	--	--	--	--
LiInSe₂	Notre travail	57.38	34.30	34.21	54.15	41.08	38.87
	Autres calculs	--	--	--	--	--	--
	Expérience	--	--	--	--	--	--
LiInTe₂	Notre travail	44.14	24.94	25.66	40.01	31.65	31.06
	Autres calculs	37.1 ^a	22.1 ^a	25.3 ^a	42.6 ^a	16.6 ^a	14.0 ^a
	Expérience	--	--	--	--	--	--

^a Réf [42] , ^bRéf[43]

Tableau.IV.4 : Facteur d'anisotropie universel A^u , module de compressibilité B(GPa), module de cisaillement G(GPa), module de Young E, le coefficient de Poisson Y pour les composés $LiAX_2$ (A=Al,Ga,In) et (X=S,Se,Te).

Composés	Références	E	G	B	Y	A^u
LiAlS ₂	Notre travail	$E_V=107.25$	$G_V=44.05$	$B_V=63.20$	$Y_V=0.21$	2.46
		$E_R=76.57$	$G_R=29.52$	$B_R=62.89$	$Y_R=0.29$	
		$E_H=92.39$	$G_H=36.78$	$B_H=63.04$	$Y_H=0.25$	
	Autres calculs	--	--	--	--	--
Expérience	--	--	--	--	--	
LiAlSe ₂	Notre travail	$E_V=56.12$	$G_V=22.47$	$B_V=37.19$	$Y_V=0.24$	4.27
		$E_R=32.77$	$G_R=12.11$	$B_R=37.18$	$Y_R=0.35$	
		$E_H=44.92$	$G_H=17.29$	$B_H=37.19$	$Y_H=0.29$	
	Autres calculs	--	--	--	--	--
Expérience	--	--	--	--	--	
LiAlTe ₂	Notre travail	$E_V=62.06$	$G_V=25.54$	$B_V=36.24$	$Y_V=0.21$	2.40
		$E_R=44.64$	$G_R=17.26$	$B_R=35.97$	$Y_R=0.29$	
		$E_H=53.61$	$G_H=21.40$	$B_H=36.11$	$Y_H=0.25$	
	Autres calculs	--	14^b 12^b 13^b	$32.2^a, 27^b$ 26^b 26^b	0.29^b	--
Expérience	--	--	--	--	--	
LiGaS ₂	Notre travail	$E_V=96.63$	$G_V=39.72$	$B_V=56.73$	$Y_V=0.21$	2.34
		$E_R=69.98$	$G_R=27.06$	$B_R=56.35$	$Y_R=0.29$	
		$E_H=83.70$	$G_H=33.39$	$B_H=56.54$	$Y_H=0.25$	
	Autres calculs	--	--	--	--	--
Expérience	--	--	--	--	--	
LiGaSe ₂	Notre travail	$E_V=76.21$	$G_V=31.09$	$B_V=46.24$	$Y_V=0.22$	2.15
		$E_R=56.38$	$G_R=21.75$	$B_R=46.01$	$Y_R=0.29$	
		$E_H=66.57$	$G_H=26.42$	$B_H=46.13$	$Y_H=0.25$	
	Autres calculs	--	--	--	--	--
Expérience	--	--	--	--	--	
LiGaTe ₂	Notre travail	$E_V=68.21$	$G_V=28.36$	$B_V=38.22$	$Y_V=0.20$	2.82
		$E_R=46.93$	$G_R=18.13$	$B_R=37.94$	$Y_R=0.29$	
		$E_H=57.95$	$G_H=23.24$	$B_H=38.08$	$Y_H=0.24$	
	Autres calculs	--	14^b 11^b 13^b	$31.9^a, 27^b$ 27^b 27^b	0.30^b	--
Expérience	--	--	--	--	--	
LiInS ₂	Notre travail	$E_V=82.62$	$G_V=33.51$	$B_V=51.47$	$Y_V=0.23$	2.84
		$E_R=56.26$	$G_R=21.35$	$B_R=51.46$	$Y_R=0.31$	
		$E_H=69.88$	$G_H=27.43$	$B_H=51.46$	$Y_H=0.27$	
	Autres calculs	--	--	--	--	--
Expérience	--	--	--	--	--	
LiInSe ₂	Notre travail	$E_V=69.84$	$G_V=28.62$	$B_V=41.59$	$Y_V=0.22$	2.33
		$E_R=50.62$	$G_R=19.51$	$B_R=41.55$	$Y_R=0.29$	
		$E_H=60.52$	$G_H=24.06$	$B_H=41.57$	$Y_H=0.25$	
	Autres calculs	--	--	--	--	--
Expérience	--	--	--	--	--	
LiInTe ₂	Notre travail	$E_V=54.11$	$G_V=22.34$	$B_V=31.20$	$Y_V=0.21$	2.35
		$E_R=39.21$	$G_R=15.19$	$B_R=31.15$	$Y_R=0.29$	
		$E_H=46.89$	$G_H=18.77$	$B_H=31.17$	$Y_H=0.24$	
	Autres calculs	--	--	28.7^a	--	--
Expérience	--	--	--	--	--	

^aRéf [44] ^b Réf [45]

Tableau.IV.5 : Modules de Young (E_{MAX} , E_{MIN} , E_{MOY}) des composés $LiAX_2$ ($A=Al, Ga, In$) et ($X=S, Se, Te$)

$LiMX_2$	$LiAlS_2$	$LiAlSe_2$	$LiAlTe_2$	$LiGaS_2$	$LiGaSe_2$	$LiGaTe_2$	$LiInS_2$	$LiInSe_2$	$LiInTe_2$
E_{MAX}	139.46	69.53	80.37	125.06	97.97	89.17	109.82	91.40	70.63
E_{MIN}	35.92	11.52	20.59	32.93	26.64	21.29	29.49	28.61	20.93
E_{MOY}	74.88	33.87	43.48	68.19	54.74	46.12	56.47	50.46	38.73

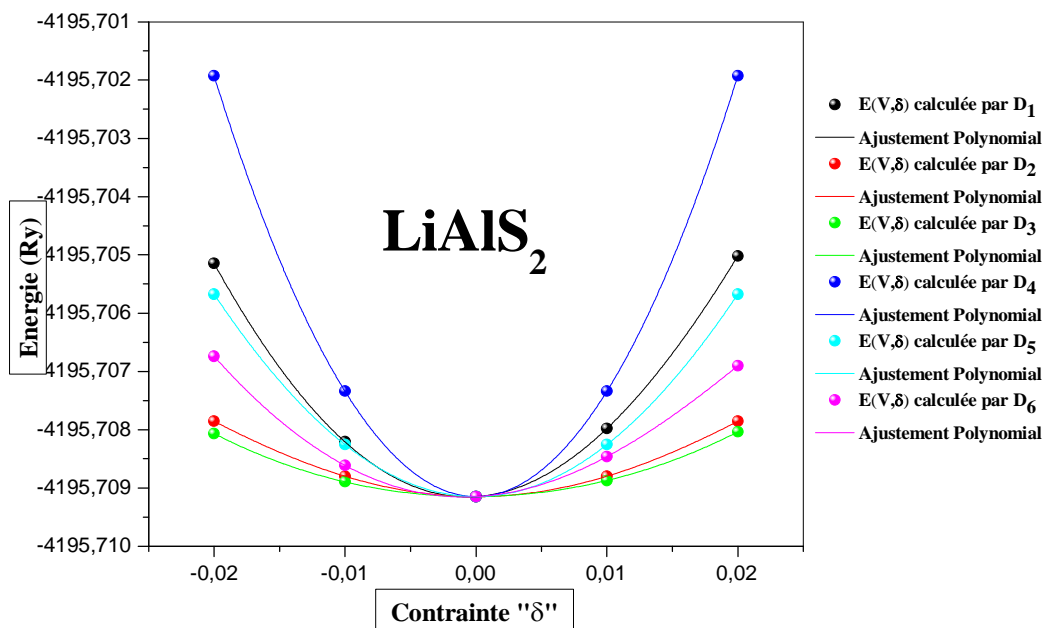


Figure IV.29 : Variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D_i » du composé LiAlS_2 .

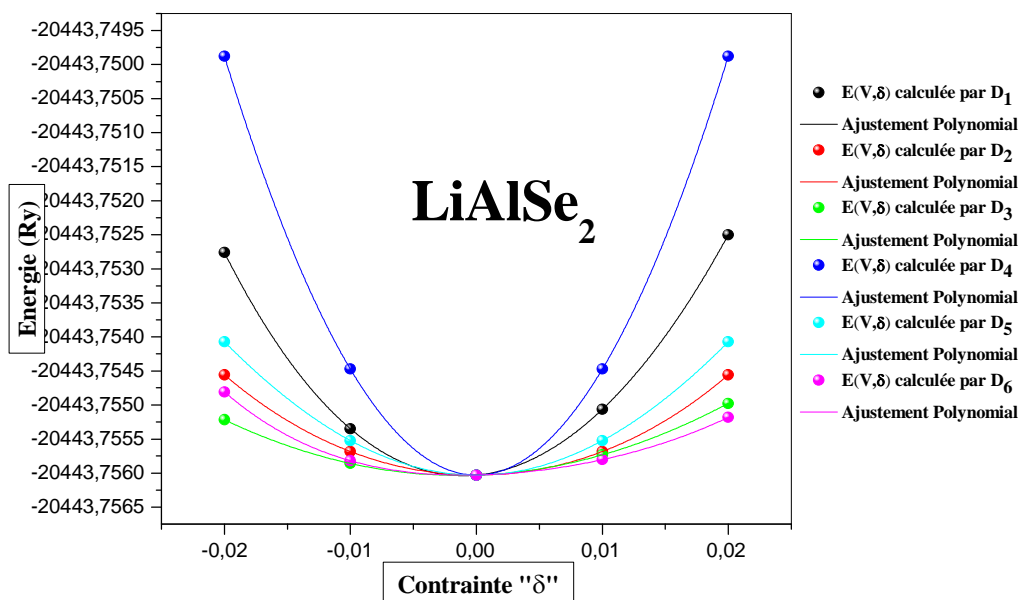


Figure IV.30 : Variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D_i » du composé LiAlSe_2 .

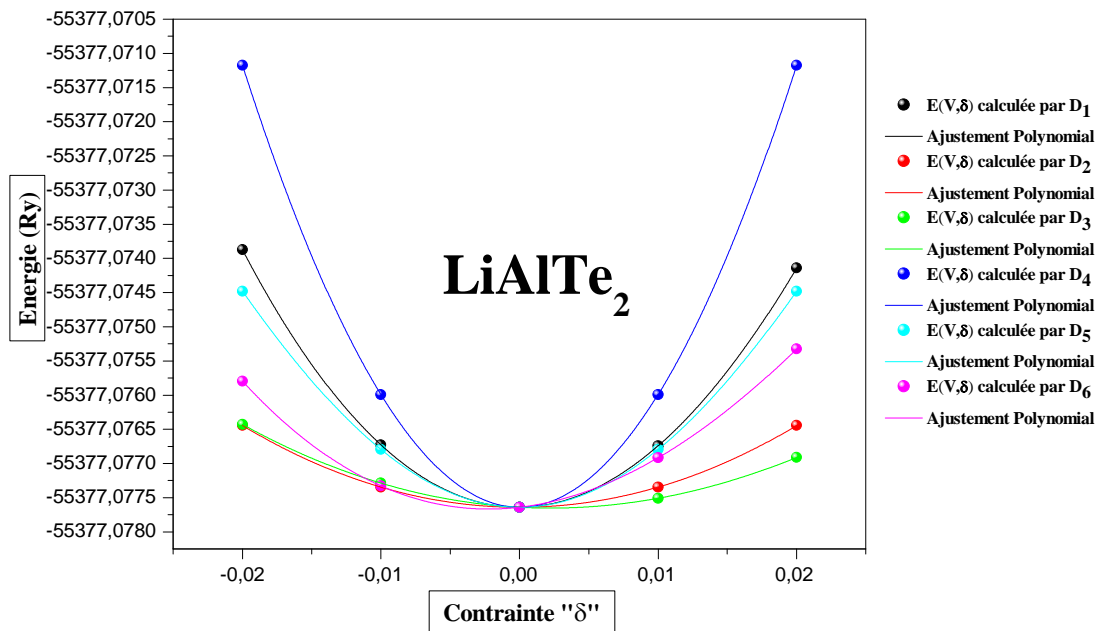


Figure IV.31 : Variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D_i » du composé LiAlTe₂.

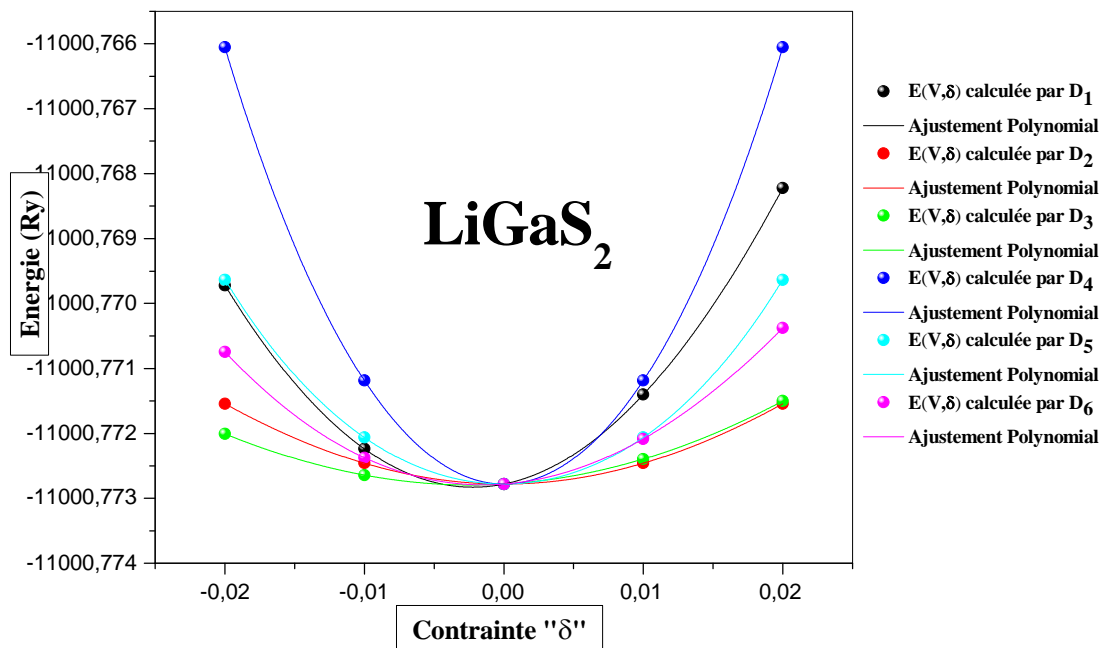


Figure IV.32 : Variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D_i » du composé LiGaS₂.

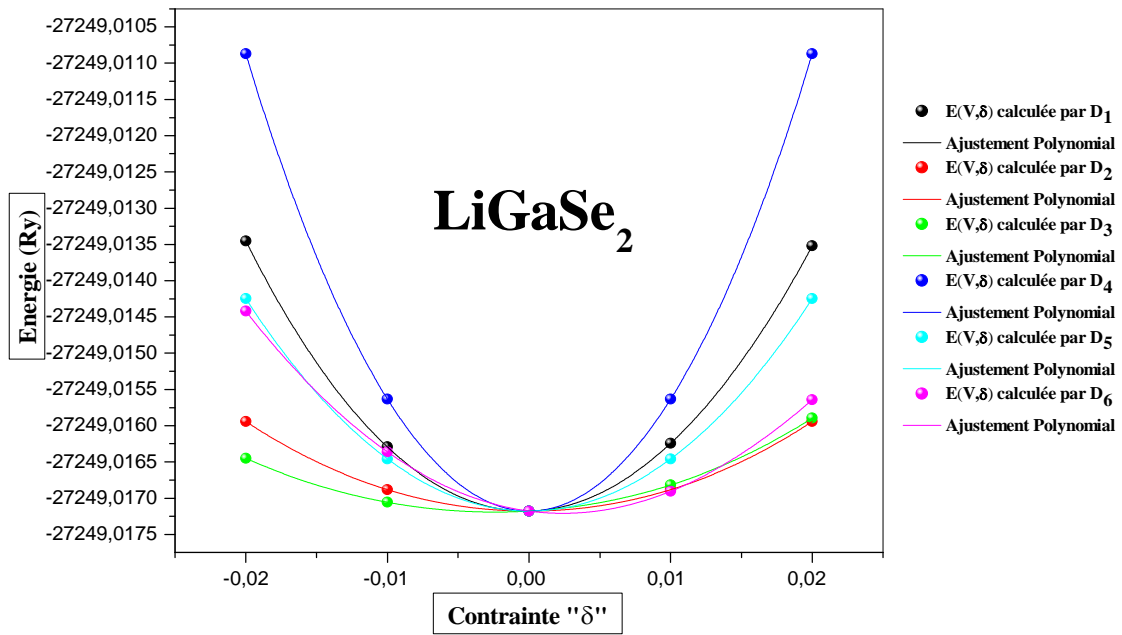


Figure IV.33 : Variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D_i » du composé LiGaSe₂.

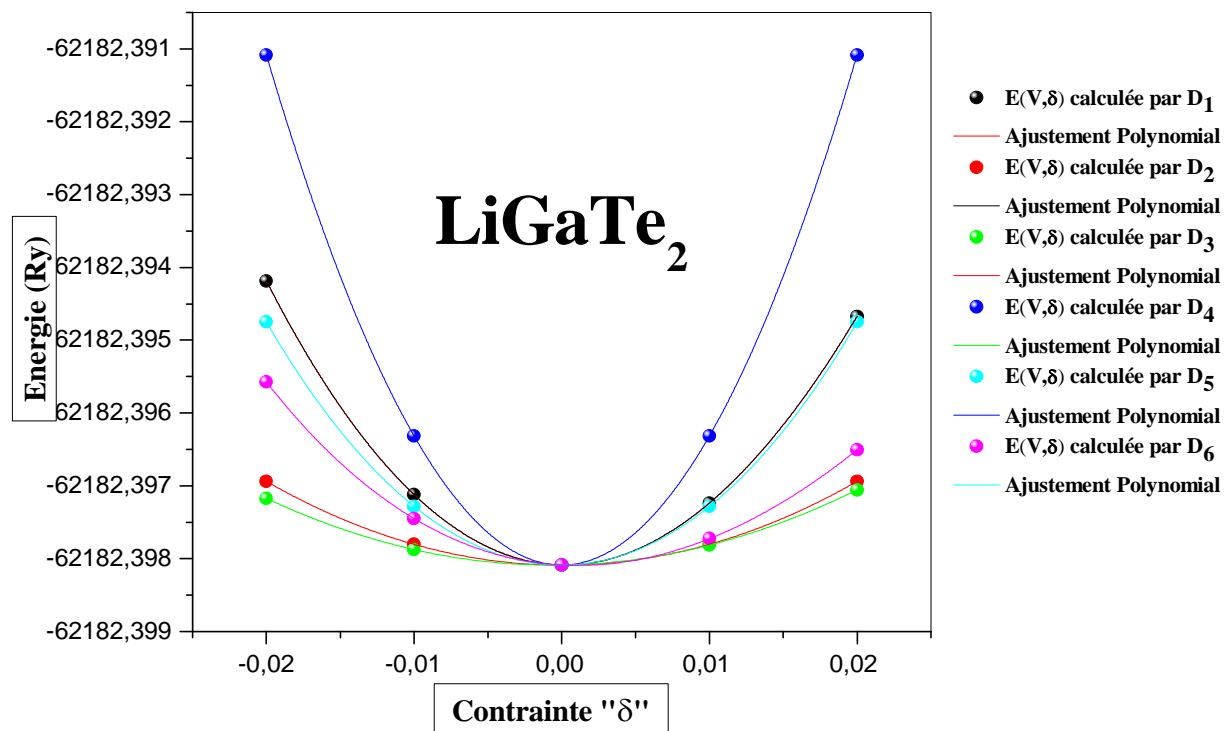


Figure IV.34 : Variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D_i » du composé LiGaTe₂.

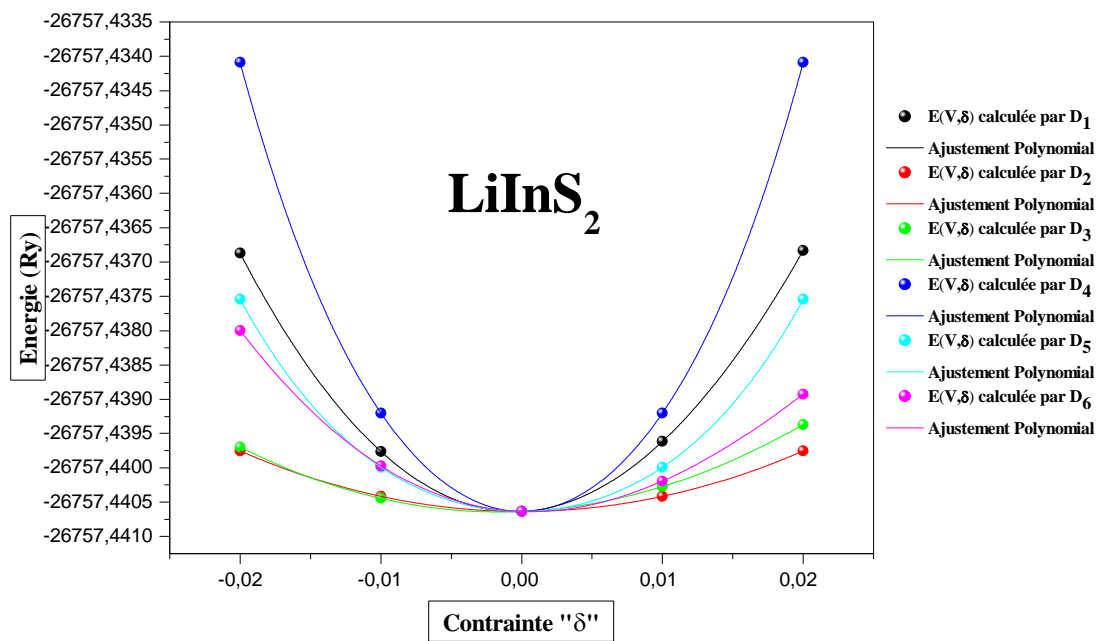


Figure IV.35 : Variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D_i » du composé LiInS_2 .

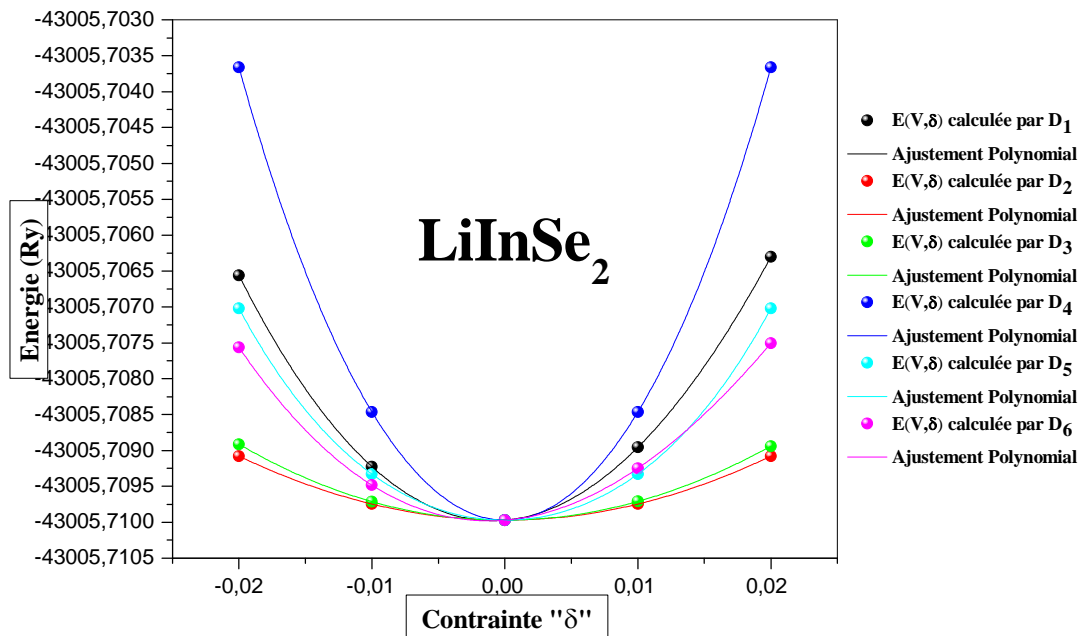


Figure IV.36 : Variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D_i » du composé LiInSe_2 .

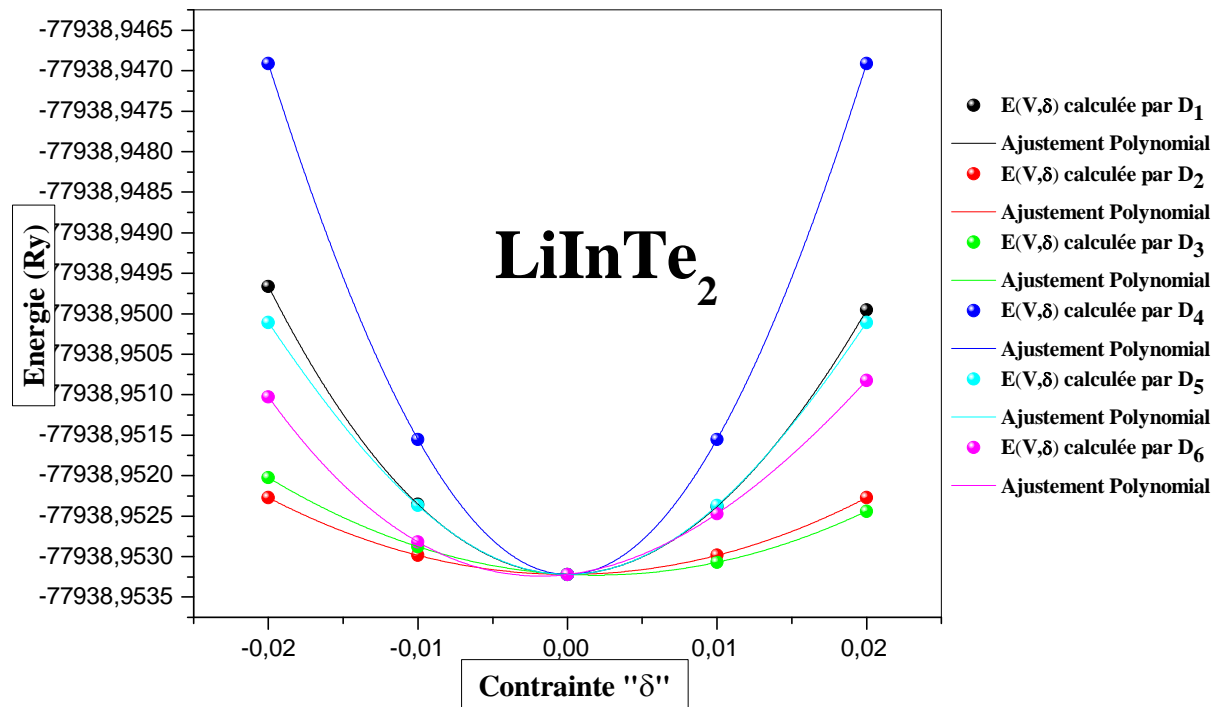


Figure IV.37 : Variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D_i » du composé LiInTe_2 .

IV.4 Propriétés électroniques :

D'après les résultats antérieurs, il est important de noter que les composés étudiés sont des semi-conducteurs[46,47], ce qui souligne l'importance d'étudier leurs comportements optoélectroniques. Les valeurs de gap des chalcopyrites LiGaS_2 , LiGaSe_2 , LiGaTe_2 , LiInS_2 , LiInSe_2 et LiInTe_2 ont été déjà mesurés expérimentalement tandis-que pour les composés : LiAlS_2 , LiAlSe_2 et LiAlTe_2 , il n'existe que des travaux théoriques de comparaison.

Cette partie de cette étude est basée principalement sur l'analyse des structures de bandes d'énergie des différents composés étudiés ainsi que celle des courbes des densités d'états totales et partielles. De ce fait, nous rappelons que les courbes des structures de bandes **Figures.IV.38,...,46** ont été considérées dans la première zone de Brillouin en adoptant le chemin idéal (proposé par le code) relatif à la symétrie cristalline de la structure chalcopyrite qui est représenté dans la **Figure. IV.4.1** et qui est : $\Gamma \rightarrow \text{H} \rightarrow \text{N} \rightarrow \Gamma \rightarrow \text{P}$.

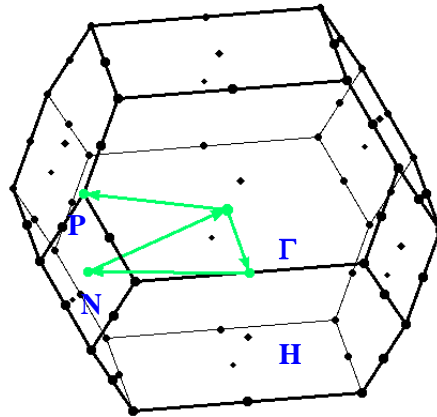


Figure. IV.4.1 : Représentation de la première zone de Brillouin et du chemin idéal relatif à la symétrie cristalline de la structure chalcopyrite ($I\bar{4}2d$).
(a^* , b^* et c^* représentent les vecteurs du réseau réciproque).

Dans ce travail, les propriétés optoélectroniques ont été étudiées en tenant compte des paramètres structuraux définis par la fonctionnelle semi-locale GGA, d'où, il est important de signaler que ces fonctionnelles sous-estiment largement la valeur de l'énergie de gap [48,49].

De ce fait, le potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié par F. Tran et P. Blaha (TB-mBJ), [49,50] a été choisi pour l'étude des propriétés optoélectroniques des différents composés étudiés. D'après de nombreux travaux antérieurs [51,52], son adoption aboutit toujours à des valeurs très proches de celles mesurées expérimentalement dont la précision est très proche de celles des méthodes précises telles que GW et les fonctionnelles hybrides HF mais les résultats peuvent être obtenus dans un temps très court relatif à celui des fonctionnelles semi-locales [53]. L'expression de ce potentiel est donnée par [50] :

$$v_x^{TB-mBJ}(\mathbf{r}) = c \times v_x^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})}}$$

Avec : C , v_x^{BR} , $t(r)$ et $\rho(r)$ étant respectivement un terme basé sur des paramètres librement ajustables, le potentiel de Becke-Roussel (BR) [50], la densité d'énergie cinétique et la densité d'électrons.

Les **Figures. IV.38,.....,46** représentent, pour chaque matériaux, les deux structures de bandes obtenues respectivement par la fonctionnelle GGA et le potentiel d'échange TB-mBJ.

D'où on peut remarquer clairement que, pour tous les matériaux étudiés, les deux méthodes (GGA et TB-mBJ) donnent presque la même topologie des bandes et la seule différence est l'écart d'énergie entre le haut de la bande de valence E^V et le bas de la bande de conduction E^C ce qui met en évidence l'importance de l'adoption du potentiel TB-mBJ. Les résultats obtenus par les deux méthodes ont donné la même nature de gap, d'où, pour les composés LiGaS₂, LiGaSe₂, LiInS₂, LiInSe₂, LiInTe₂ et LiAlS₂, le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont situés au même point de haute symétrie Γ , ce qui confirme, en comparaison avec les résultats antérieurs, leurs nature directe Γ - Γ . Pour les composés : LiAlSe₂, LiAlTe₂ et LiGaTe₂, les résultats ont montré qu'ils ont la même nature de gap ; le haut de la bande de valence est situé au point de haute symétrie H et le bas de la bande de conduction est situé au point de haute symétrie Γ ce qui indique que la nature de leurs gaps est indirecte de type H- Γ . Ces résultats des natures de gap sont parfaitement en accord avec les résultats expérimentaux et théoriques de comparaison.

Tous les résultats obtenus des valeurs des gaps directs et indirects des différents composés étudiés sont montrés dans le **Tableau.IV.6** d'où on peut juger que, pour les composés LiAlS₂, LiAlSe₂ et LiAlTe₂, les valeurs trouvées sont relativement loin des valeurs théoriques de comparaison car ces derniers ont été obtenus par des fonctionnelles semilocales qui sont connus par leurs larges sous-estimations. On note aussi, pour ces trois composés, l'absence des résultats expérimentale de comparaison. Pour LiGaS₂, LiGaSe₂, LiGaTe₂, LiInS₂, LiInSe₂ et LiInTe₂, les valeurs des gaps obtenues par GGA sont largement sous-

estimées par rapport à celles expérimentales de comparaison, tandis que celles obtenus par TB-mBJ sont très proches de ces dernières ce qui confirme, à la fois, la précision de ce potentiel (TB-mBJ) et celle de nos résultats et souligne l'importance de son adoption dans ce travail. D'autre part, on souligne que les résultats obtenus par TB-mBJ sont aussi proches des valeurs théoriques de comparaison obtenues par la même méthode (mBJ) et loin de celles obtenus par les fonctionnelles semilocales basées sur LDA/GGA.

Pour mieux comprendre l'origine de l'énergie de gap et la formation des bandes, on a tracé dans les **Figures. IV.47,....,55** les courbes des densités d'états partiels, d'où on peut constater que pour tous les matériaux étudiés, le haut de la bande de valence est principalement dominé par les états p de Se, S ou bien Te en forte hybridation avec ceux p de Al, Ga ou bien In ce qui indique que les liaisons Al-S, Al-Se, Al-Te, Ga-S, Ga-Se, Ga-Te, In-S, In-Se et In-Te ont un fort caractère covalent. D'autre part, le bas de la bande de conduction est dominé par les états s et p de tous les éléments avec des contributions presque similaires.

Tableau.IV.6 Energies de gap calculées par GGA-PBE et mBJ pour les composés : LiAlS₂, LiAlSe₂, LiAlTe₂, LiGaS₂, LiGaSe₂, LiGaTe₂, LiInS₂, LiInSe₂, LiInTe₂.

Composé	Références	Eg (eV)	Nature du gap
LiAlS ₂	GGA-PBE	3.518	Direct (Γ-Γ)
	mBJ	4.71	Direct (Γ-Γ)
	Expérience
	Autres travaux	3.14 ^a	Direct (Γ-Γ)
LiAlSe ₂	GGA-PBE	2.62	Direct (Γ-Γ)
		2.29	Indirect (Γ-Γ)
	mBJ	4.01	Direct (Γ-Γ)
		3.78	Indirect (H-Γ)
	Expérience
Autres travaux	0.08 ^a	Direct (Γ-Γ)	
LiAlTe ₂	GGA-PBE	2.43	Direct (Γ-Γ)
		2.43	Indirect (H-Γ)
	mBJ	3.18	Direct (Γ-Γ)
		3.06	Indirect (H-Γ)
	Expérience
Autres travaux	1.74 ^a	Indirect (H-Γ)	
LiGaS ₂	GGA-PBE	2.85	Direct (Γ-Γ)
	mBJ	4.16	Direct (Γ-Γ)
	Expérience	4.15 ^b	Direct (Γ-Γ)
	Autres travaux	2.37 ^a	Direct (Γ-Γ)
LiGaSe ₂	GGA-PBE	2.05	Direct (Γ-Γ)
	mBJ	3.19	Direct (Γ-Γ)
	Expérience	3.34 ^b	Direct (Γ-Γ)
	Autres travaux	1.07 ^a	Direct (Γ-Γ)
LiGaTe ₂	GGA-PBE	1.78	Direct (Γ-Γ)
		1.71	Indirect (H-Γ)
	mBJ	2.50	Direct ((Γ-Γ)
		2.28	Indirect (H-Γ)
	Expérience	2.41 ^c , 2.30 ^d	Indirect (H-Γ)
Autres travaux	0.9 ^a	Indirect (H-Γ)	
LiInS ₂	GGA-PBE	2.11	Direct (Γ-Γ)
	mBJ	3.29	Direct (Γ-Γ)
	Expérience	3.59 ^b	Direct (Γ-Γ)
	Autres travaux	1.85 ^a	Direct (Γ-Γ)
LiInSe ₂	GGA-PBE	1.49	Direct (Γ-Γ)
	mBJ	2.44	Direct (Γ-Γ)
	Expérience	2.86 ^b , 2.05 ^e	Direct (Γ-Γ)
	Autres travaux	4.5 ^a , 1.68 ^e , 2.04 ^f	Direct (Γ-Γ)
LiInTe ₂	GGA-PBE	1.35	Direct (Γ-Γ)
	mBJ	2.02	Direct (Γ-Γ)
	Expérience	2.41 ^e	Direct (Γ-Γ)
	Autres travaux	1.6 ^a , 1.31 ^e , 2.40 ^f	Direct (Γ-Γ)

^b[54], ^c[55], ^d[56], ^e[57], ^f[58].

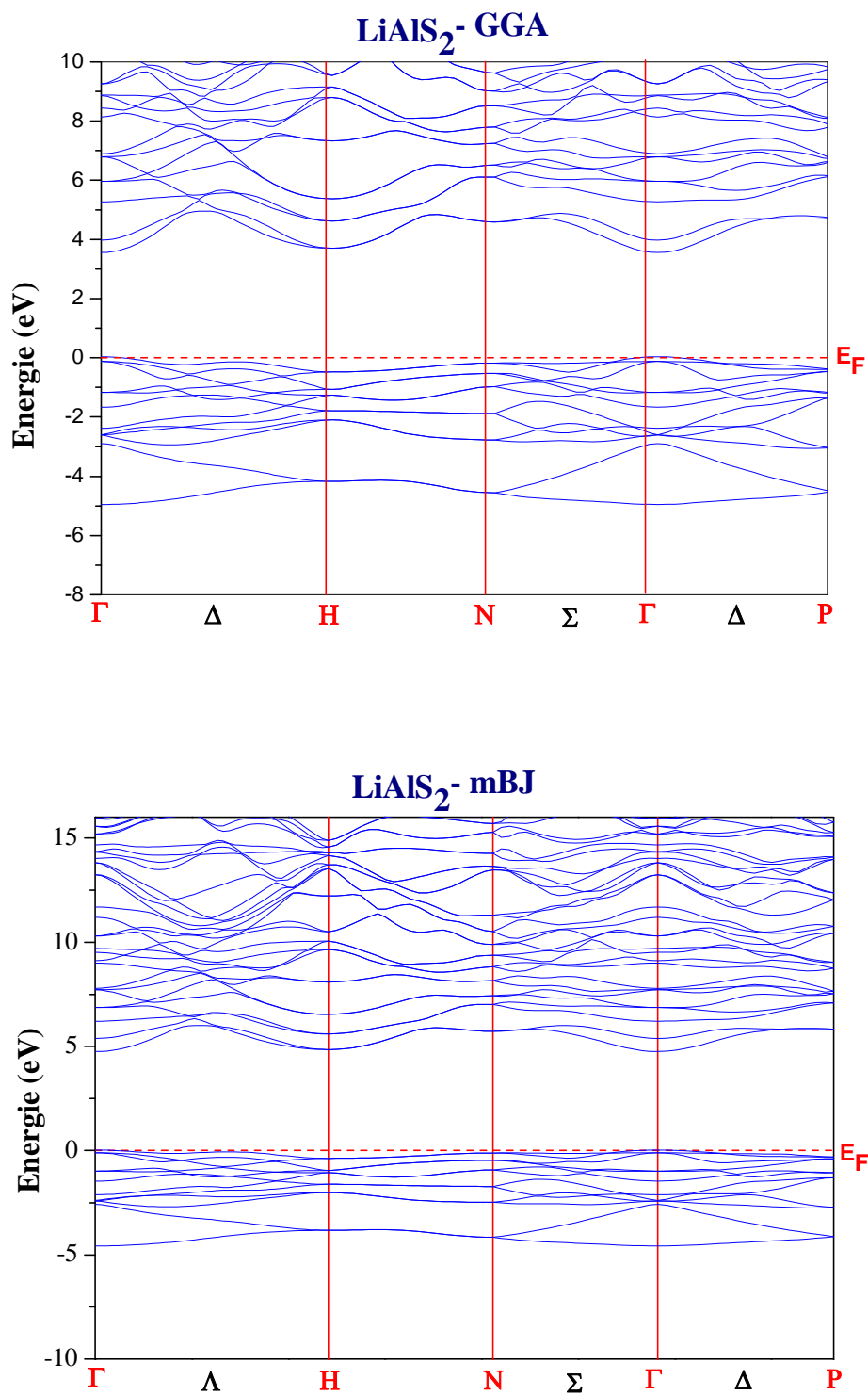


Figure IV.38 : la structure des bandes d'énergie du composé LiAlS₂ obtenues par GGA et mBJ.

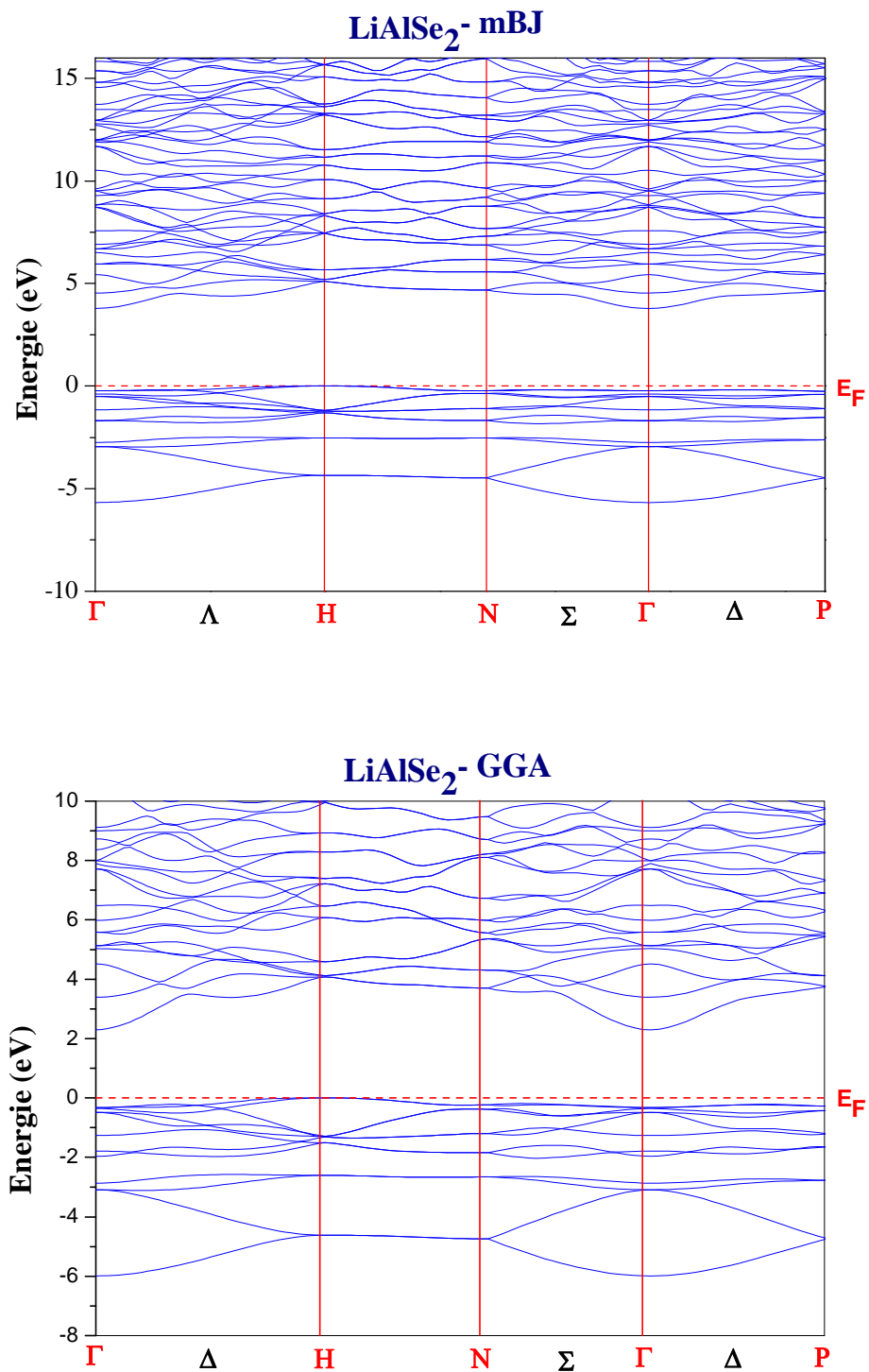


Figure IV.39 : la structure des bandes d'énergie du composé LiAlSe_2 obtenues par (GGA et mBJ)

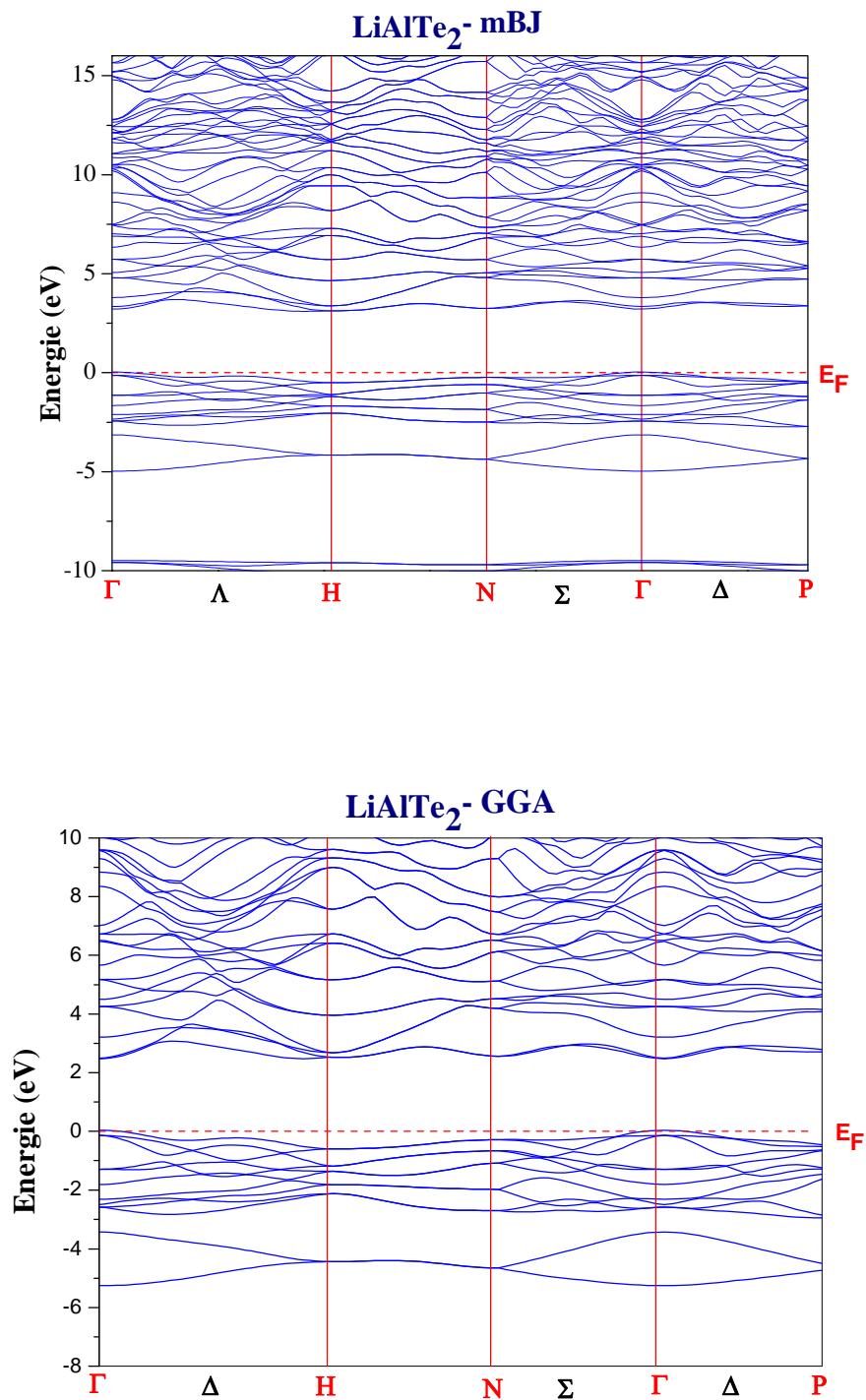


Figure IV.40 : la structure des bandes d'énergie du composé LiAlTe_2 obtenues par (GGA et mBJ)

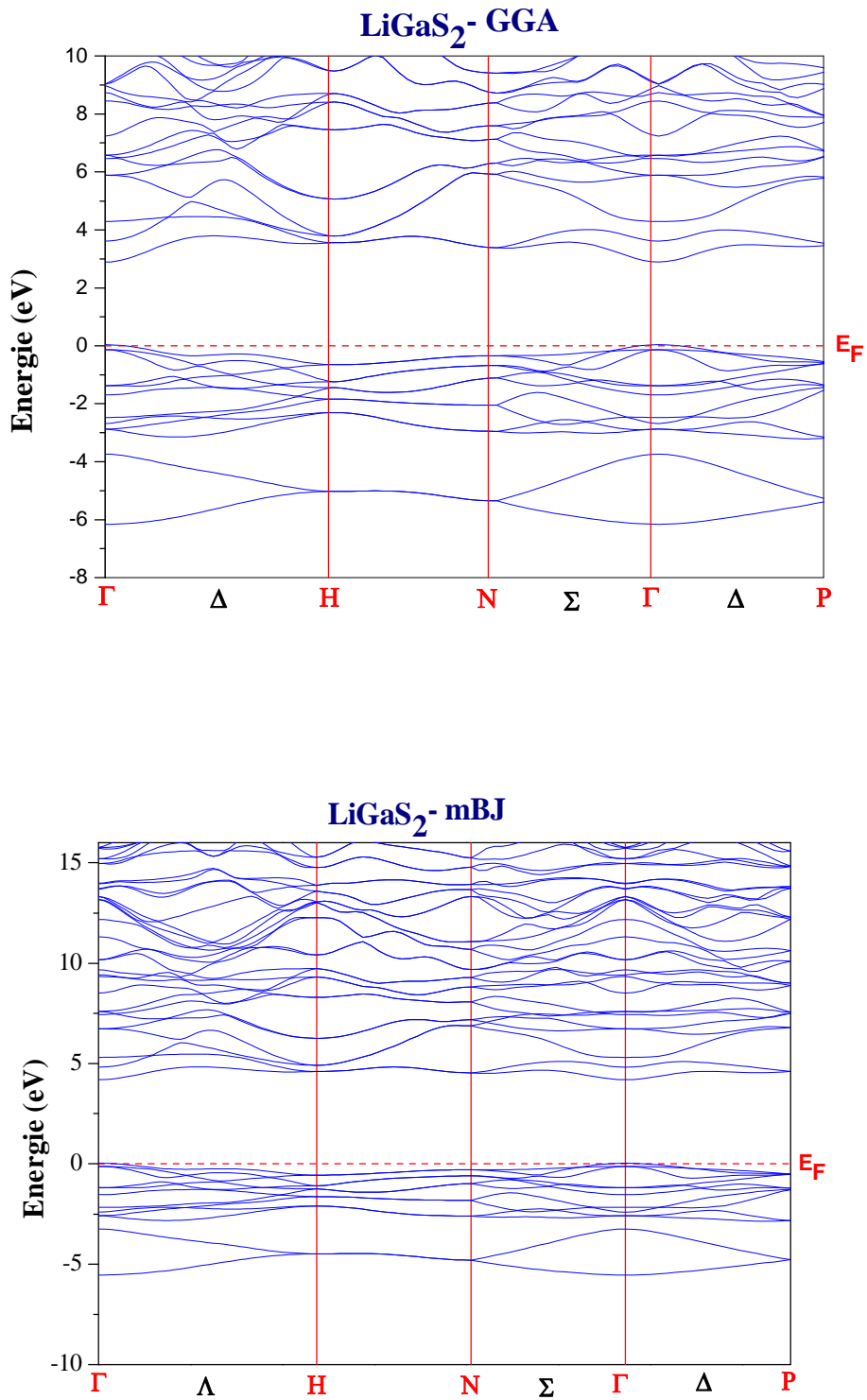


Figure IV.41 : la structure des bandes d'énergie du composé LiGaS₂ obtenues par (GGA et mBJ)

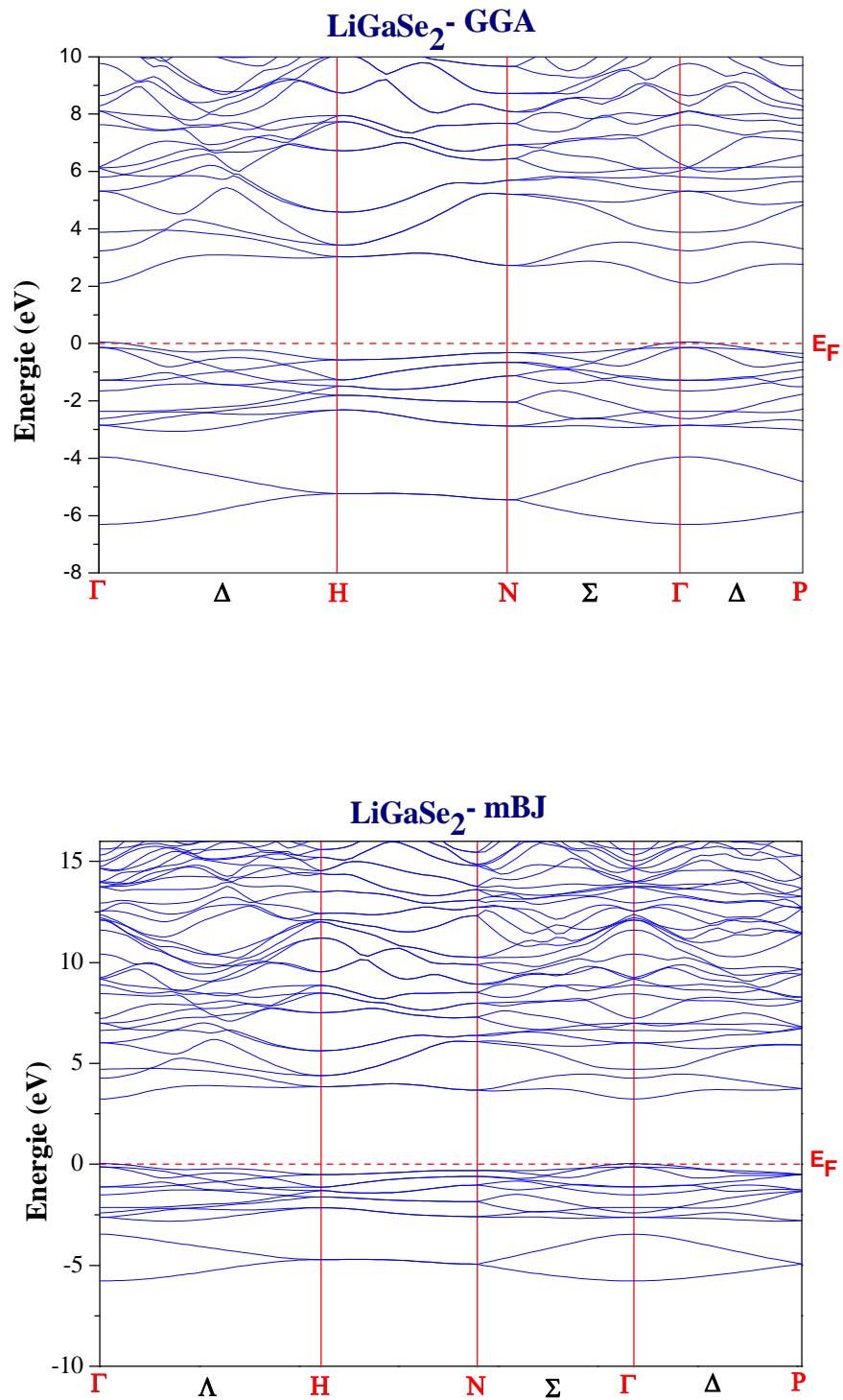


Figure IV.42 : la structure des bandes d'énergie du composé LiGaSe₂ obtenues par (GGA et mBJ)

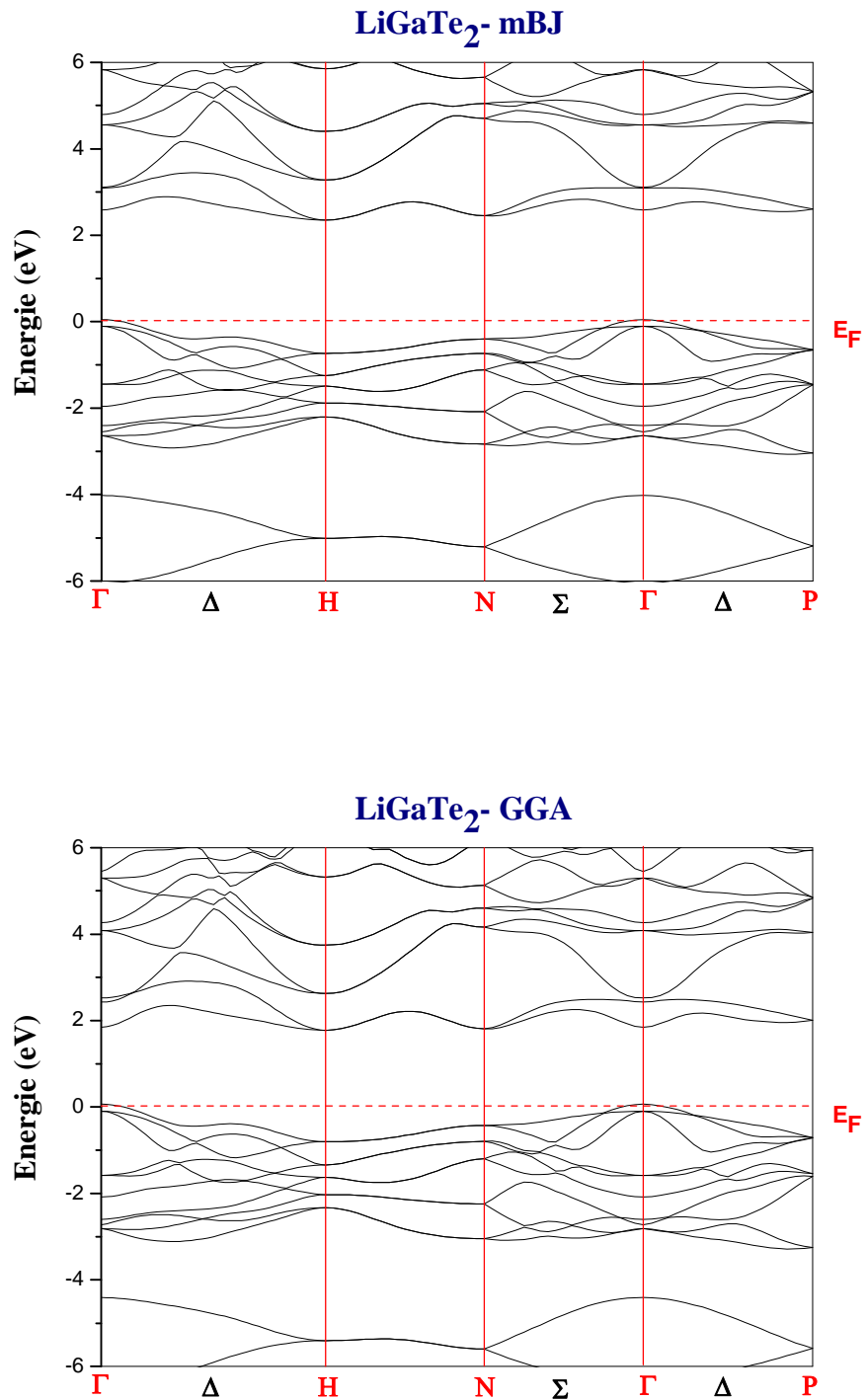


Figure IV.43 : la structure des bandes d'énergie du composé LiGaTe₂ obtenues par (GGA et mBJ)

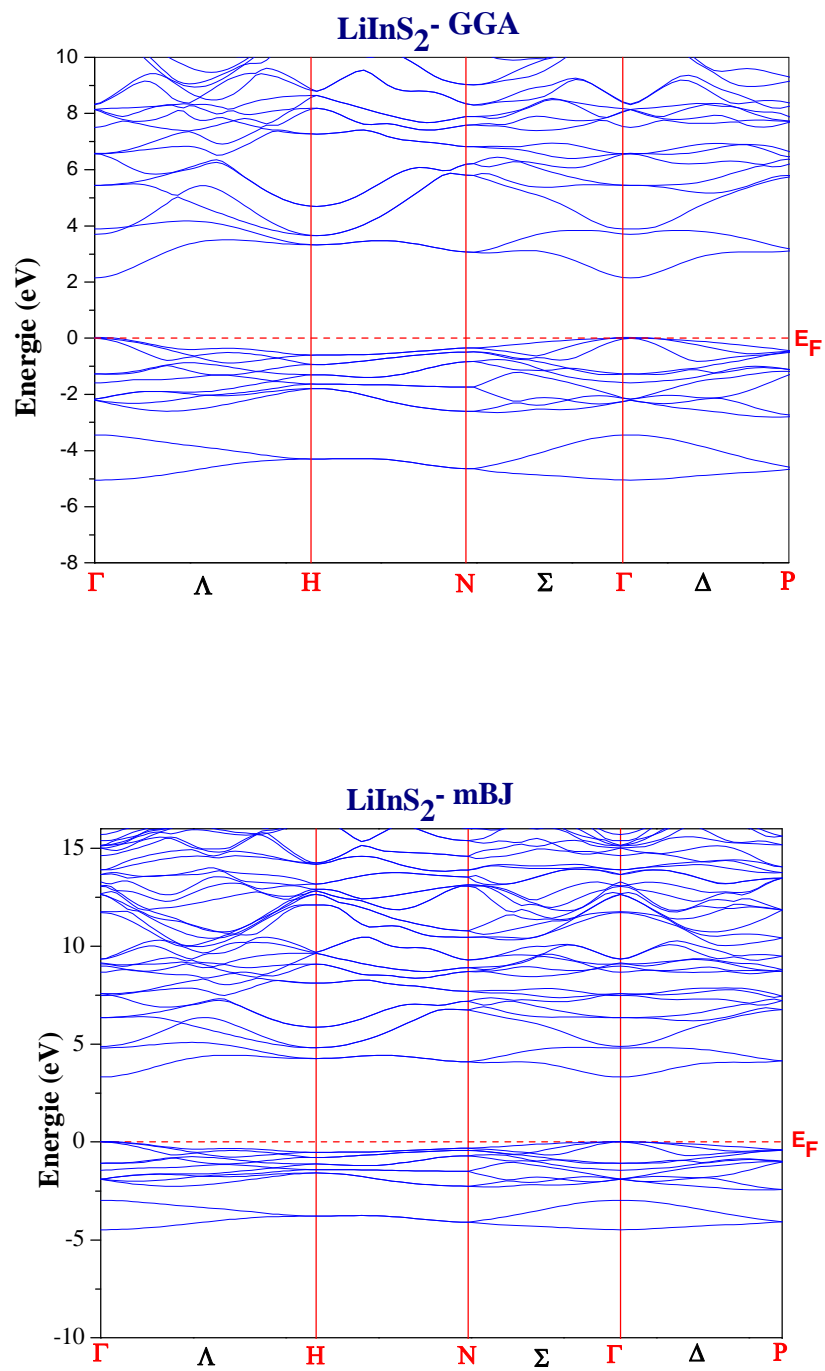


Figure IV.44 : La structure des bandes d'énergie du composé LiInS_2 obtenues par (GGA et mBJ)

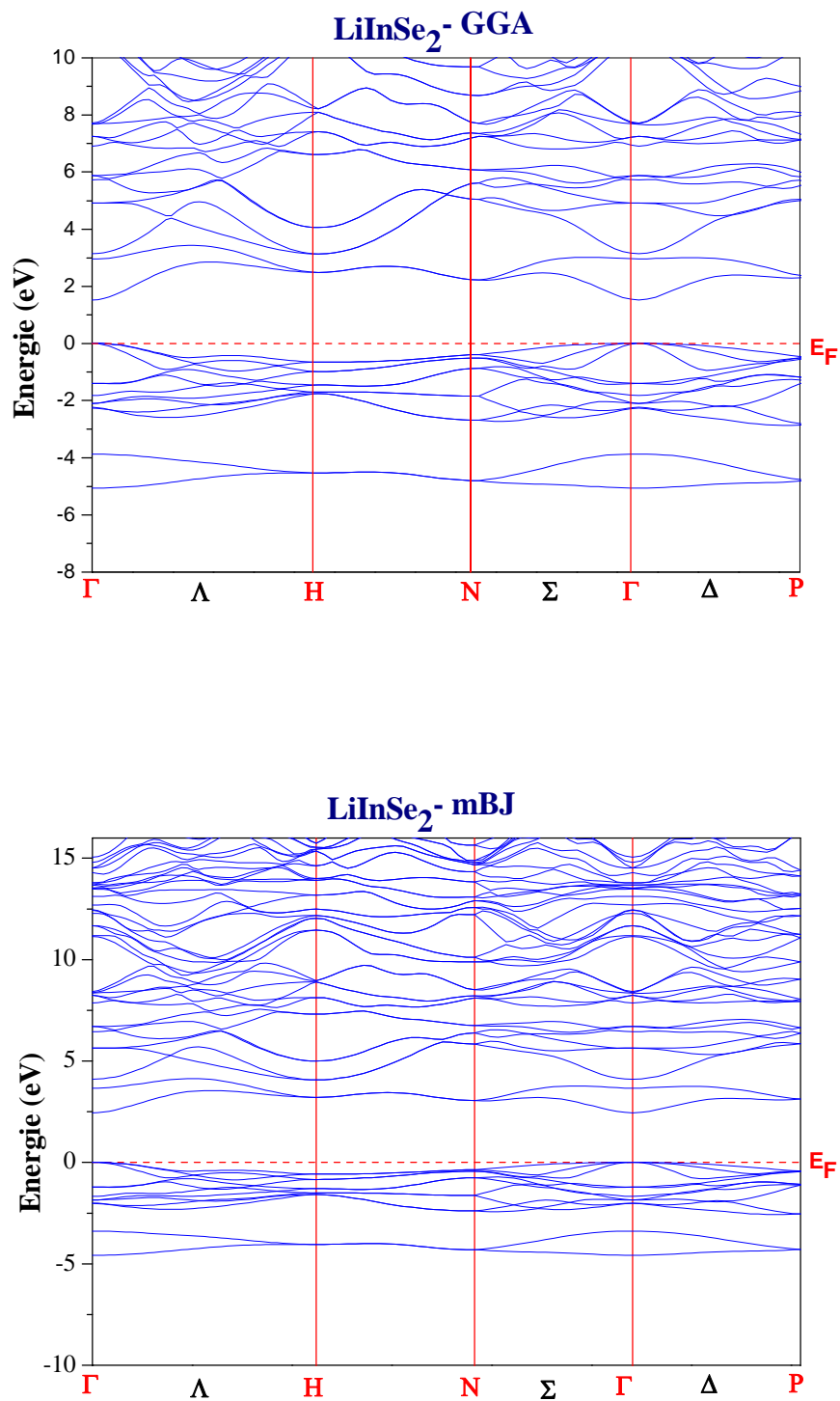


Figure IV.45 : la structure des bandes d'énergie du composé LiInSe_2 obtenues par (GGA et mBJ)

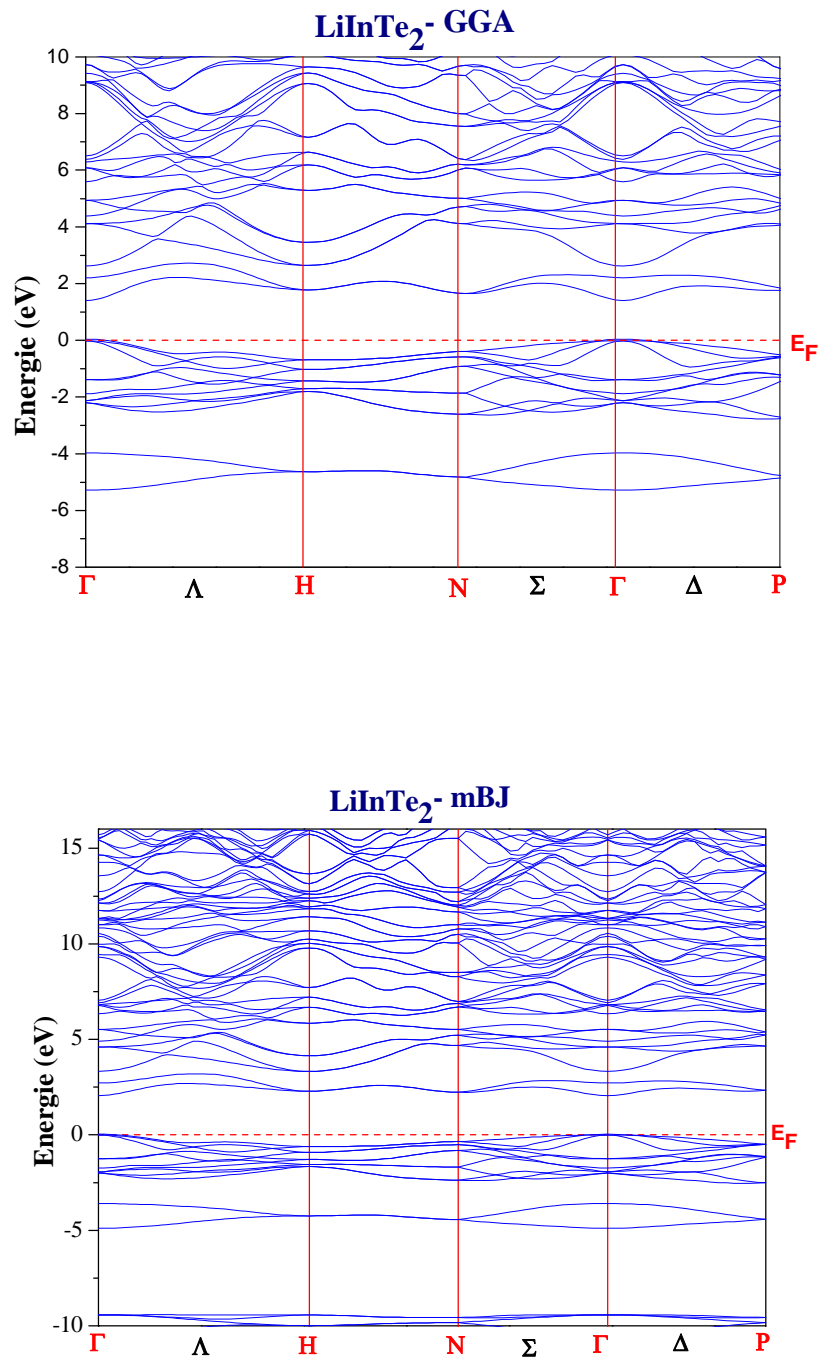


Figure IV.46 : la structure des bandes d'énergie du composé LiInTe₂ obtenues par (GGA et mBJ)

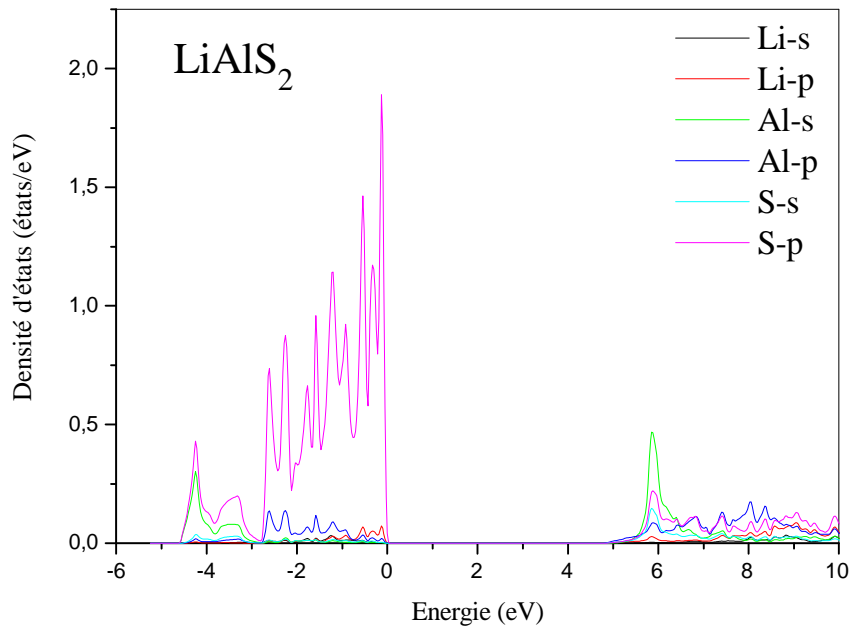


Figure.IV.47 La densité d'états totale et partielle du composé LiAlS_2

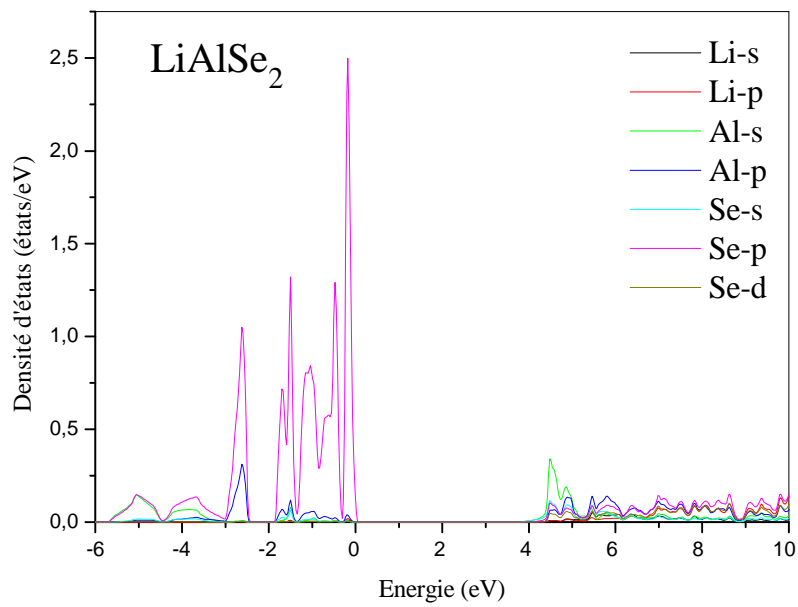


Figure. IV.48 La densité d'états totale et partielle du composé LiAlSe_2

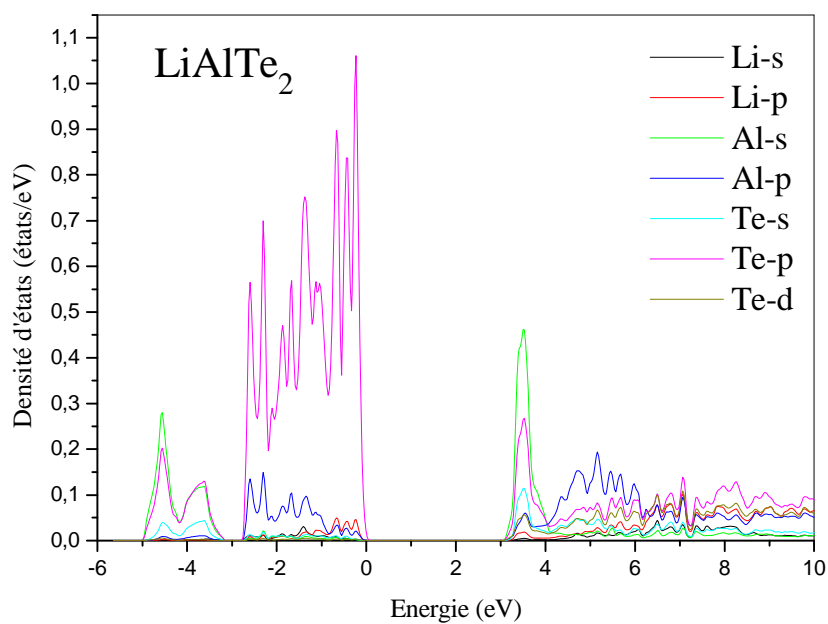


Figure.IV.49 la densité d'états totale et partielle du composé LiAlTe_2

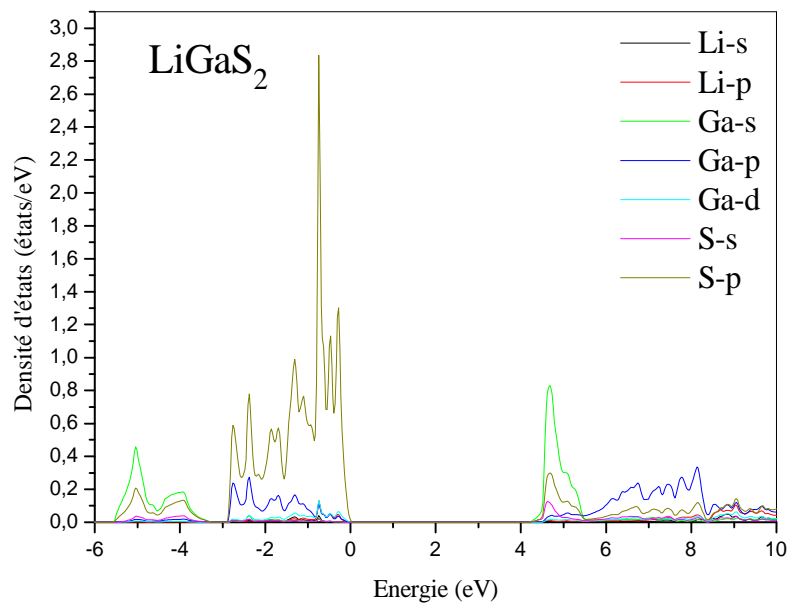


Figure. IV.50 la densité d'états totale et partielle du composé LiGaS_2

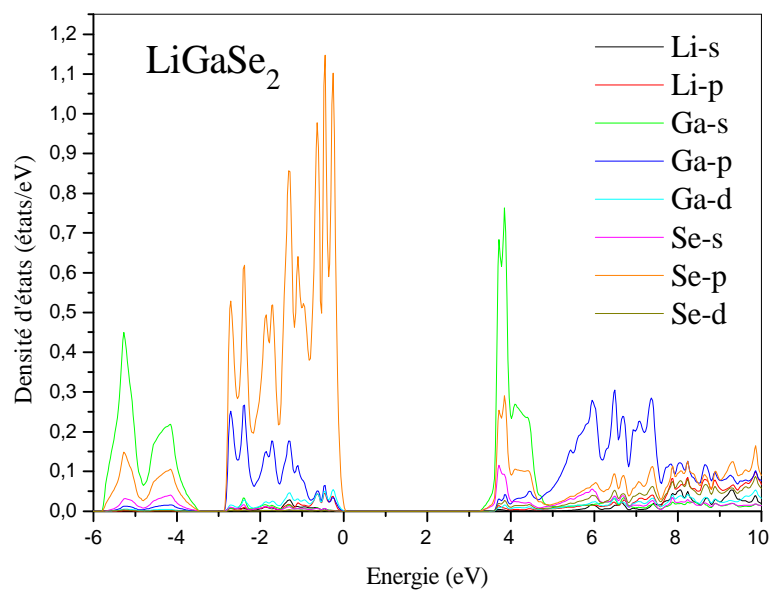


Figure. IV.51 la densité d'états totale et partielle du composé LiGaSe_2

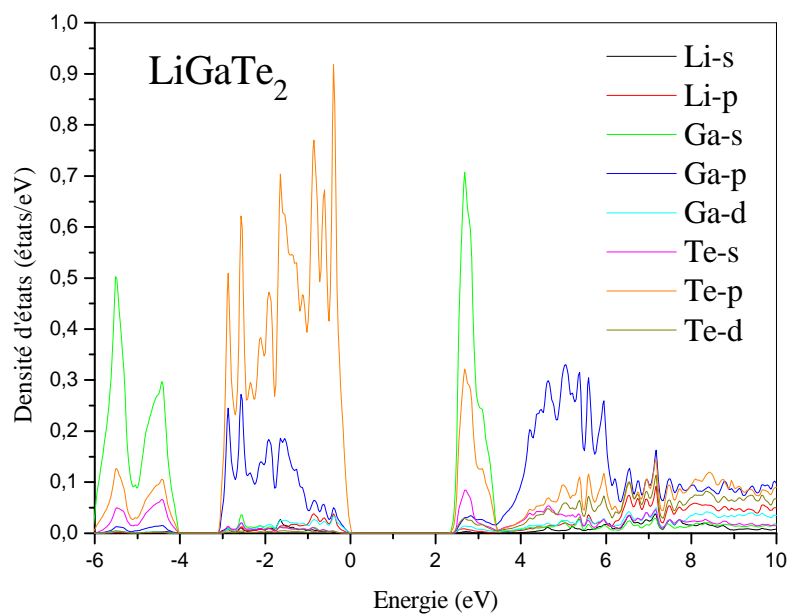


Figure. IV.52 la densité d'états totale et partielle du composé LiGaTe_2

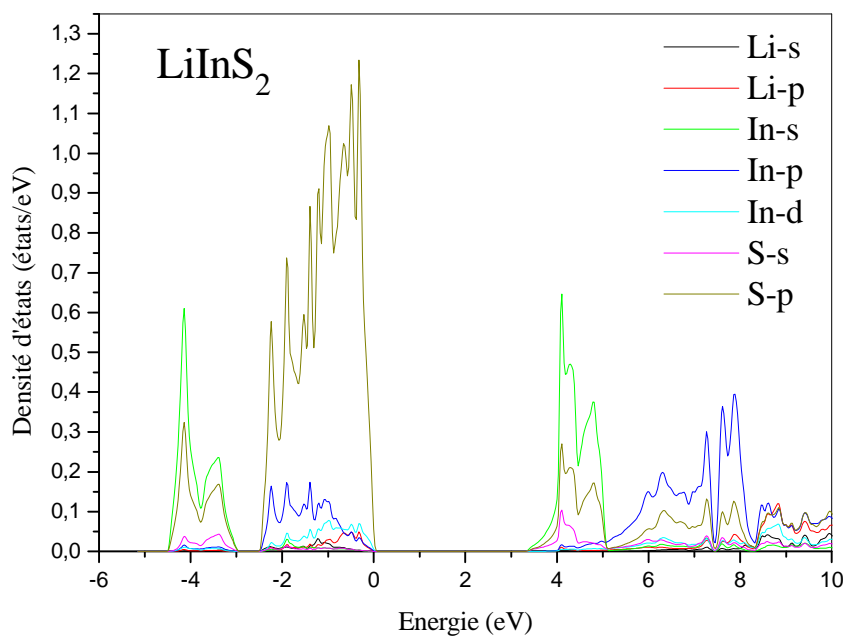


Figure. IV.53 la densité d'états totale et partielle du composé LiInS_2

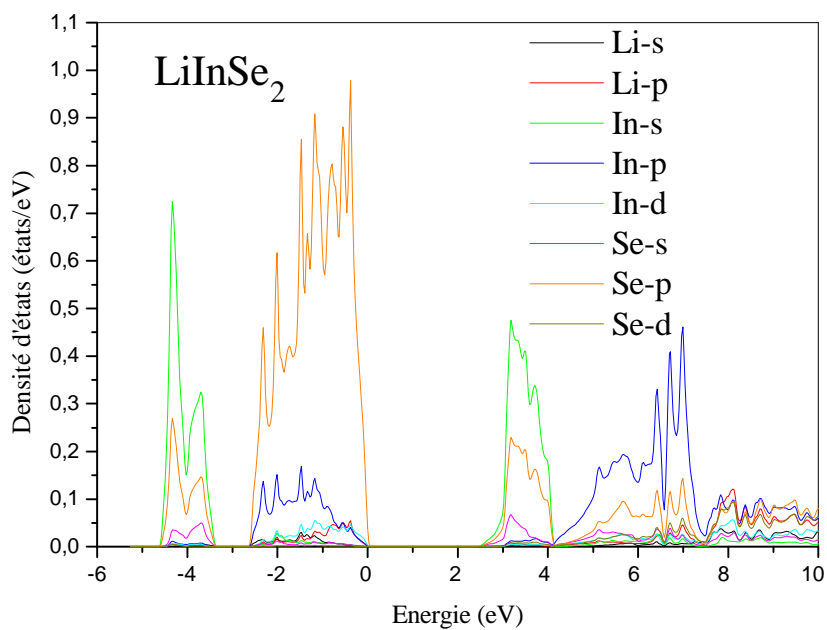


Figure. IV.54 la densité d'états totale et partielle du composé LiInSe_2

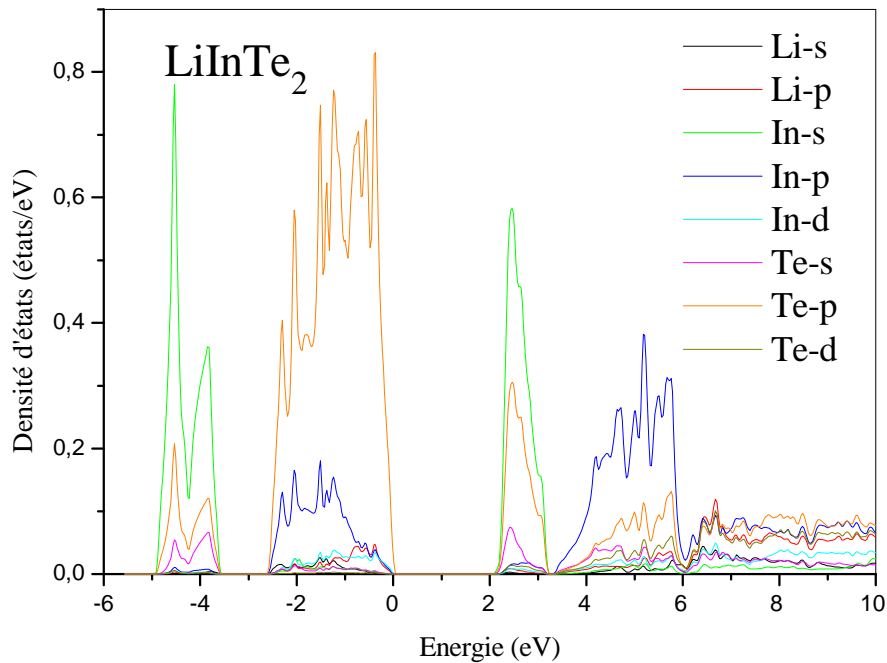


Figure.IV.55 la densité d'états totale et partielle du composé LiInTe_2

IV.5 Propriétés optiques :

L'étude des propriétés électroniques et les travaux antérieurs ont montré que les différents composés étudiés dans ce travail ont un comportement semi-conducteur, donc il est important d'étudier leurs propriétés optiques. Ces propriétés sont principalement basées sur l'analyse des transitions électroniques entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction, de ce fait, l'adoption du potentiel TB-mBJ est aussi importante pour cette étude. D'autre part, l'étude des propriétés optiques est principalement basée sur la détermination de la fonction diélectrique donnée par [59] :

$$E(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega) \quad (\text{IV.30})$$

Avec ε_{11} et ε_2 représentant respectivement sa partie réelle et celle imaginaire. Nous rappelons que les matériaux de structures chalcopyrite tétragonale sont biréfringents car la

lumière se propage dans ces matériaux de façons différentes entre les directions x et z ou bien entre y et z tandis que la propagation est isotrope selon les deux directions x et y. En utilisant TB-mBJ et la géométrie déterminée par GGA, la variation des deux parties de la fonction diélectrique pour les deux directions optiques (parallèle // et perpendiculaire \perp à la direction z) sont montrées dans les **Figures.IV.56,...,63**. D'où on peut constater que pour tous les matériaux, les variations relatives à la direction parallèle // sont légèrement différentes de celles perpendiculaire \perp ce qui confirme la faible nature biréfringente des différents composés étudiés. D'après ces mêmes figures, les courbes de la partie réelle permettent de déterminer les valeurs des indices de réfraction statique $n(0)$ selon les deux directions optiques en utilisant l'expression suivante [60,61] :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{IV.31}$$

D'où, pour un semi-conducteur, la valeur statique est donnée par [60] :

$$n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)} \quad \text{IV.31}$$

Les valeurs statiques selon les deux directions optiques (//et \perp) permettent aussi la détermination de la biréfringence qui est donnée par [60] :

$$\Delta n = n// - n\perp \quad \text{IV.31}$$

Les différentes valeurs de l'indice de réfraction statique pour les différentes directions optiques ainsi que celles de la biréfringence sont regroupées dans le **Tableau.IV.7**. On peut constater que les valeurs de la biréfringence trouvées sont proches des valeurs théoriques et expérimentales avec de légères différences et montrent que la biréfringence est positive pour tous les matériaux étudiés sauf pour LiInSe₂ et LiInTe₂, ce qui indique qu'ils sont des matériaux de type uniaxe positive et ces deux derniers sont de type uniaxe négative. Ces

faibles valeurs montrent que la lumière à presque le même comportement selon les deux directions optiques et confirme la faible biréfringence déjà constatée pour tous les composés étudiés.

D'autre part, on peut constater d'après les **Figures. IV.56,...,63** que la première montée de la partie imaginaire de la fonction diélectriques pour le différent composé correspond parfaitement à la valeur du gap direct et leurs valeurs, pour LiAlSe₂, LiAlTe₂ et LiGaTe₂, sont supérieurs de celui indirect ce qui confirme les résultats obtenus dans la partie électronique que le gap fondamental est de nature indirecte pour ces trois matériaux. Pour, LiGaS₂, LiGaSe₂, LiInS₂, LiInSe₂, LiInTe₂ et LiAlS₂, la valeur de la première montée de la partie imaginaire de la fonction diélectriques correspond parfaitement à la valeur du gap fondamental de ces matériaux ce qui confirme sa nature directe et confirme les résultats électroniques trouvés.

La connaissance des variations des deux parties de la fonction diélectrique permet de connaître la variation de l'absorption optique, qui est donnée par l'expression du facteur d'absorption [62] :

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

Les variations du facteur d'absorption pour les deux directions optiques sont montrées dans les **Figures. IV.64,...,72**. On peut constater que pour un matériau donné, les variations des directions parallèle // et perpendiculaire \perp sont légèrement différentes ce qui confirme la faible biréfringence des différents composés étudiés. D'autre part, l'absorption commence par la valeur du gap direct qui correspond à la première petite transition directe et elle atteint ses valeurs maximales pour des énergies supérieurs à 6 eV ce qui confirme que les différents composés étudiés ont une large zone d'absorption.

Tableau IV.7 : les valeurs de l'indice de réfraction parallèle $n_{//}(0)$ et perpendiculaire $n_{\perp}(0)$ et la biréfringence $\Delta n(0)$ obtenues par GGA et TB-mBJ pour les composés : **LiAlS₂**, **LiAlSe₂**, **LiAlTe₂**, **LiGaS₂**, **LiGaSe₂**, **LiGaTe₂**, **LiInS₂**, **LiInSe₂**, **LiInTe₂** comparées à d'autres valeurs théoriques.

COMPOSES	Indices	$n_{\perp}(0)$	$n_{//}(0)$	$\Delta n(0)$
LiAlS₂	Notre travail (GGA-TB-mBJ)	1.98	1.98	0.005
	Autres travaux	2.11 ^a	2.13 ^a	-0.01 ^a
	Expérience	---	---	---
LiAlSe₂	Notre travail (GGA-TB-mBJ)	1.94	1.95	0,009
	Autres travaux	4.10 ^a	4.77 ^a	-0.67 ^a
	Expérience	---	---	---
LiAlTe₂	Notre travail (GGA-TB-mBJ)	2.34	2.35	0.01
	Autres travaux	2.49 ^a	2.56 ^a	-0.07 ^a
	Expérience	---	---	---
LiGaS₂	Notre travail (GGA-TB-mBJ)	2.06	2.07	0.008
	Autres travaux	2.26 ^a	2.31 ^a	-0.05 ^a
	Expérience	---	---	---
LiGaSe₂	Notre travail (GGA-TB-mBJ)	2.19	2.21	0.022
	Autres travaux	2.61 ^a	2.70 ^a	-0.08 ^a
	Expérience	---	---	---
LiGaTe₂	Notre travail (GGA-TB-mBJ)	2.52	2.56	0.03
	Autres travaux	2.79 ^a	2.87 ^a	-0.07 ^a
	Expérience	---	---	0.09 ^b
LiInS₂	Notre travail (GGA-TB-mBJ)	2.06	2.067	0.001
	Autres travaux	2.18 ^a	2.23 ^a	-0.05 ^a
	Expérience	---	---	---
LiInSe₂	Notre travail (GGA-TB-mBJ)	2.29	2.28	-0.01
	Autres travaux	2.34 ^a	2.32 ^a	0.02 ^a
	Expérience	---	---	---
LiInTe₂	Notre travail (GGA-TB-mBJ)	2.53	2.52	-0.00088
	Autres travaux	2.51 ^a	2.48 ^a	0.03 ^a
	expérience	---	---	---

^aRéf [42] ^bRéf[18]

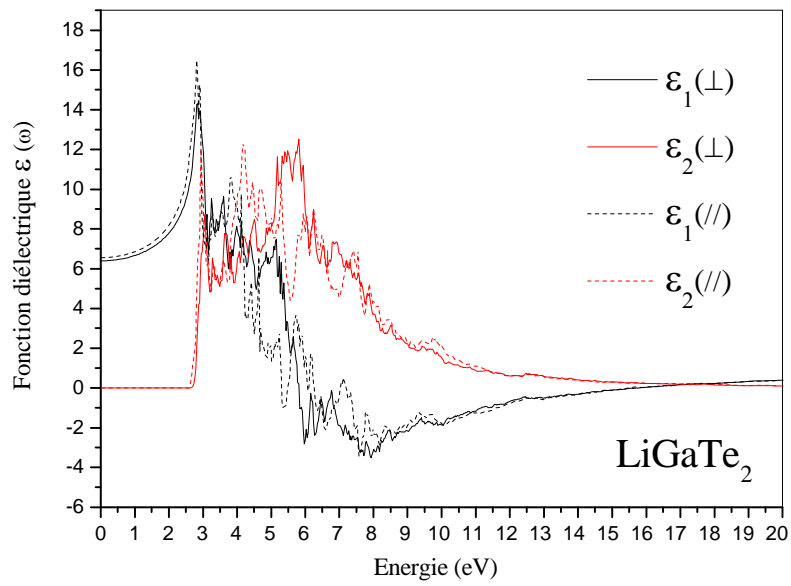


Figure. IV.56 Variation de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie d'excitation du composé LiGaTe_2 .

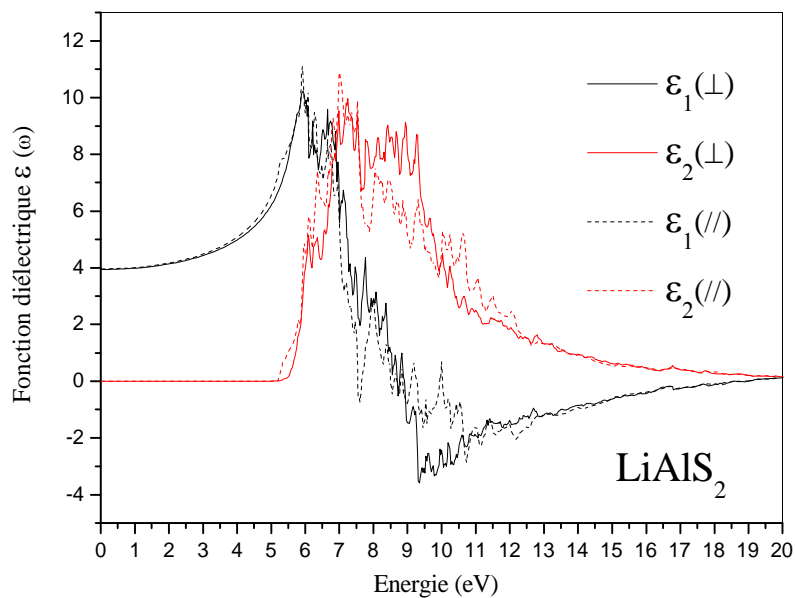


Figure. IV.57 Variation de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie d'excitation du composé LiAlS_2 .

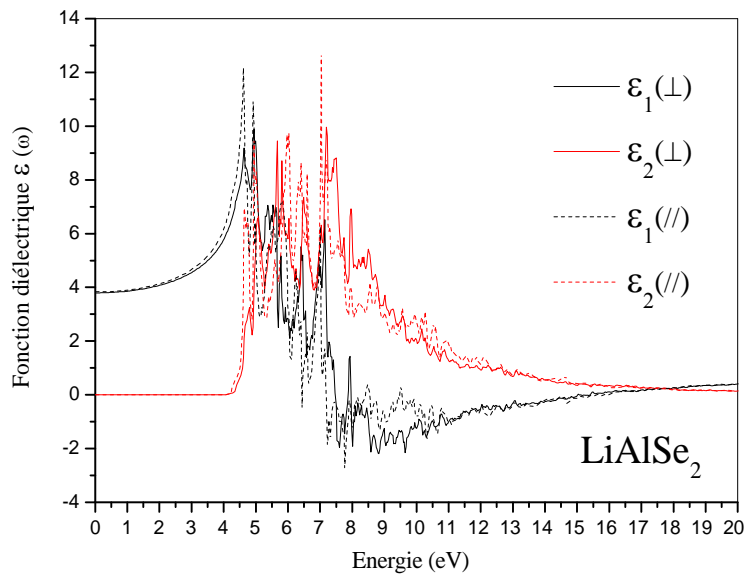


Figure .IV.58 Variation de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie d'excitation du composé LiAlSe_2 .

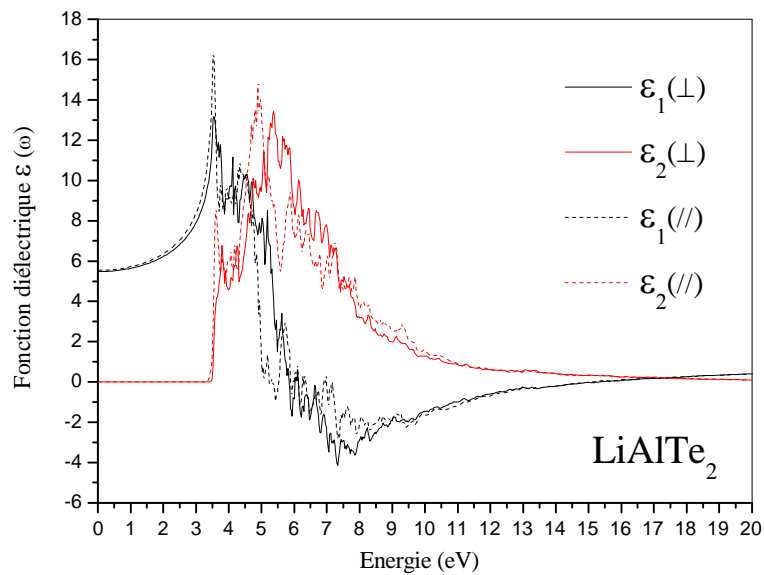


Figure .IV.59 Variation de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie d'excitation du composé LiAlTe_2 .

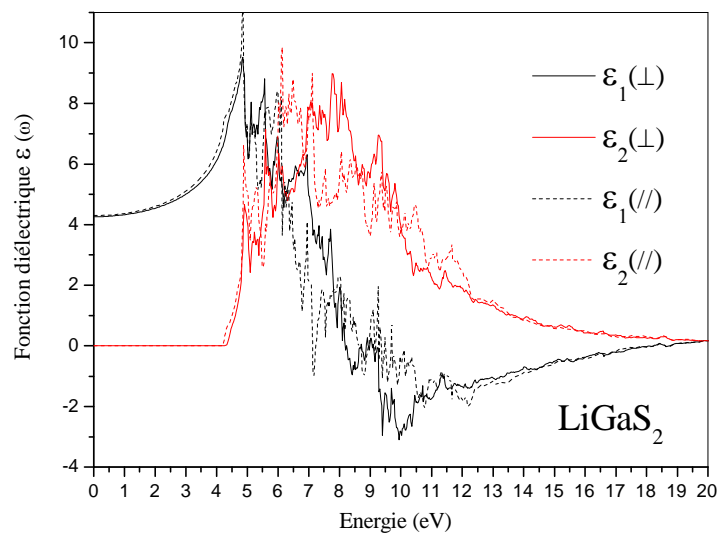


Figure. IV.60 Variation de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie d'excitation du composé LiGaS_2 .

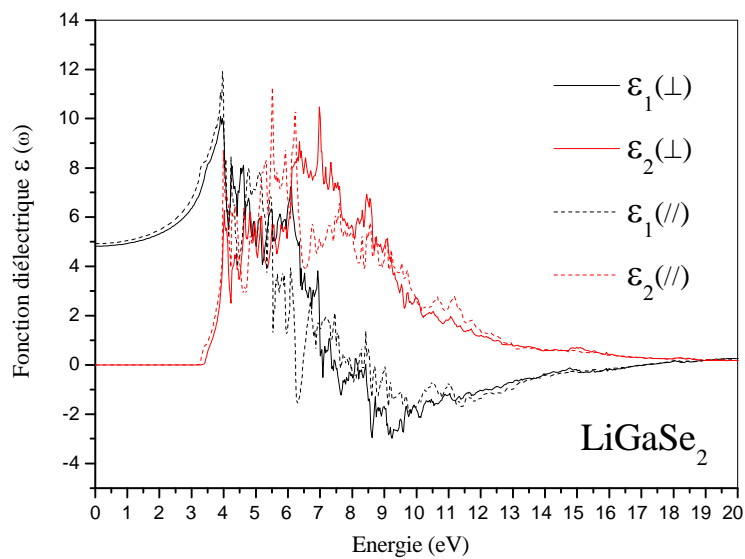


Figure. IV.61 Variation de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie d'excitation du composé LiGaSe_2 .

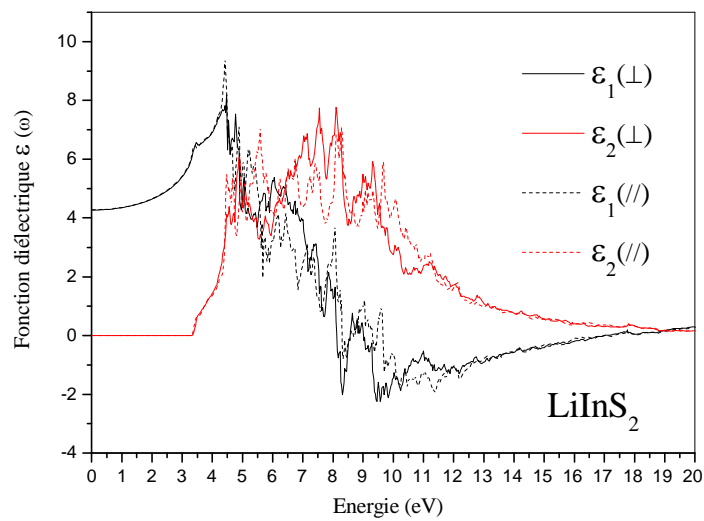


Figure. IV.62 Variation de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie d'excitation du composé LiInS_2 .

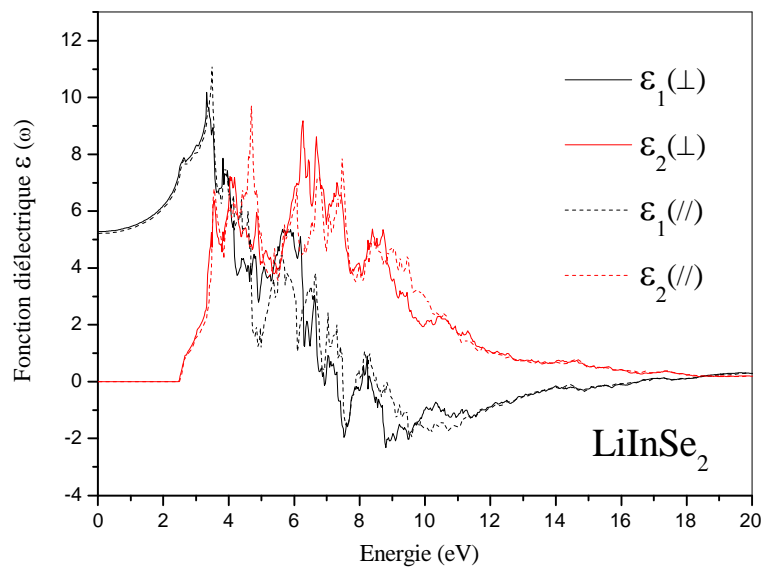


Figure. IV.63 Variation de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie d'excitation du composé LiInSe_2 .

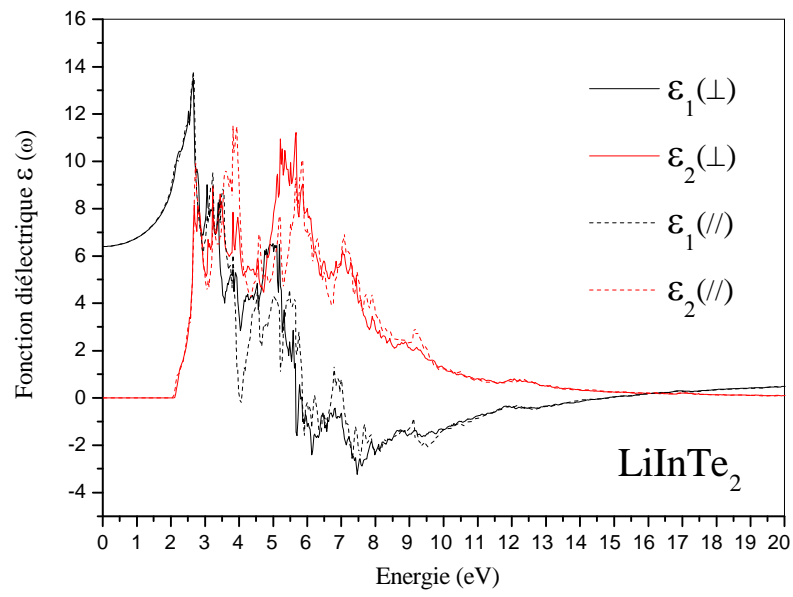


Figure. IV.64 Variation de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie d'excitation du composé LiInTe_2 .

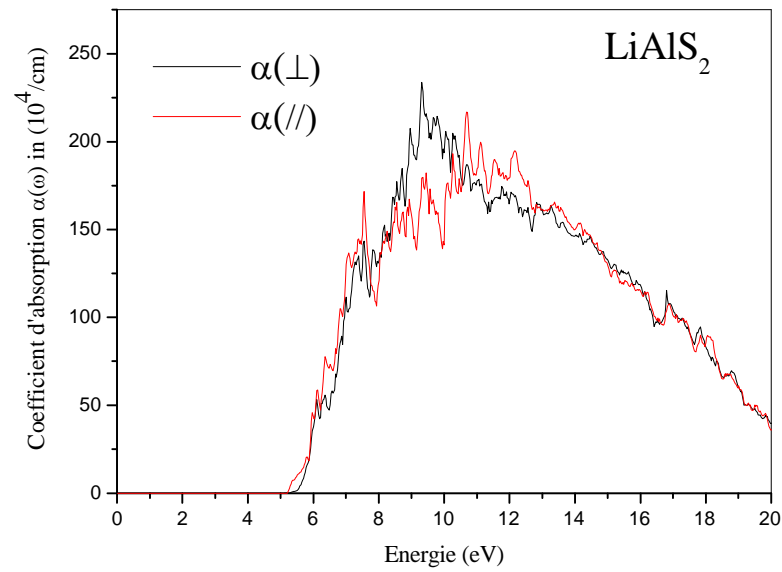


Figure. IV.65 : Variation du facteur d'absorption dans les 2 directions optiques en fonction de l'énergie d'excitation du composé LiAlS_2 .

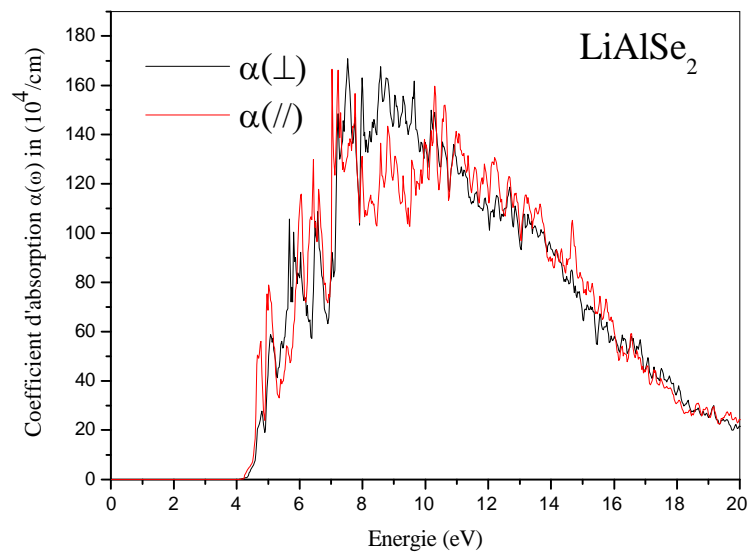


Figure. IV.66 : Variation du facteur d'absorption dans les 2 directions optiques en fonction de l'énergie d'excitation du composé LiAlSe_2 .

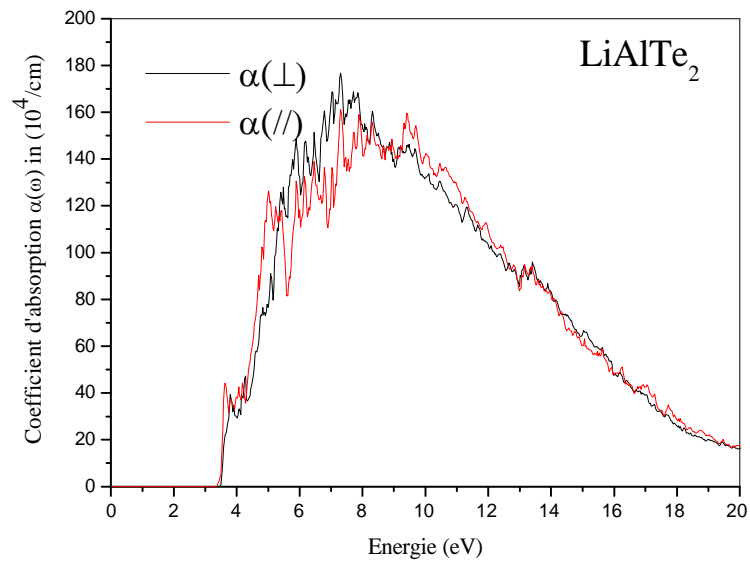


Figure. IV.67 : Variation du facteur d'absorption dans les 2 directions optiques en fonction de l'énergie d'excitation du composé LiAlTe_2 .

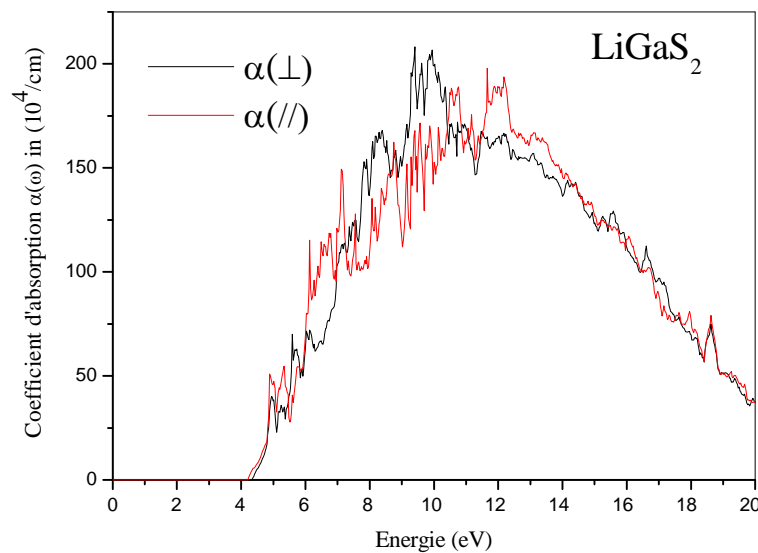


Figure. IV.68 : Variation du facteur d'absorption dans les 2 directions optiques en fonction de l'énergie d'excitation du composé LiGaS_2 .

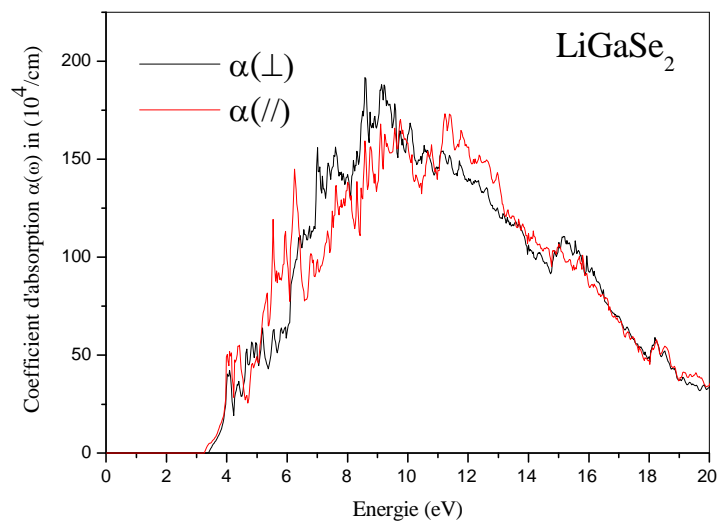


Figure .IV.69 : Variation du facteur d'absorption dans les 2 directions optiques en fonction de l'énergie d'excitation du composé LiGaSe_2 .

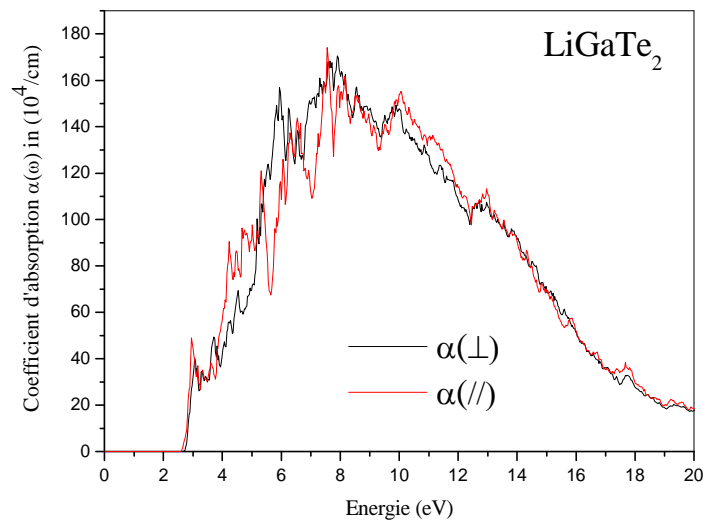


Figure. IV.70 : Variation du facteur d'absorption dans les 2 directions optiques en fonction de l'énergie d'excitation du composé LiGaTe_2 .

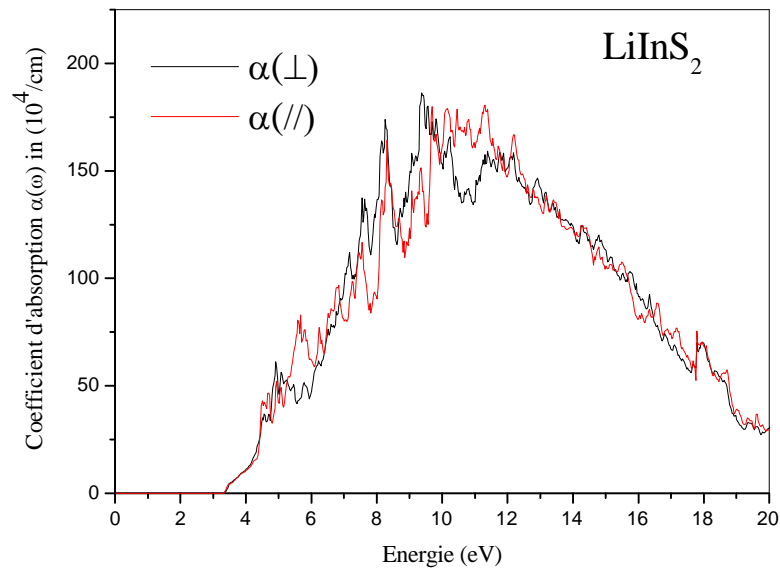


Figure.IV.71 :Variation du facteur d'absorption dans les 2 directions optiques en fonction de l'énergie d'excitation du composé LiInS_2 .

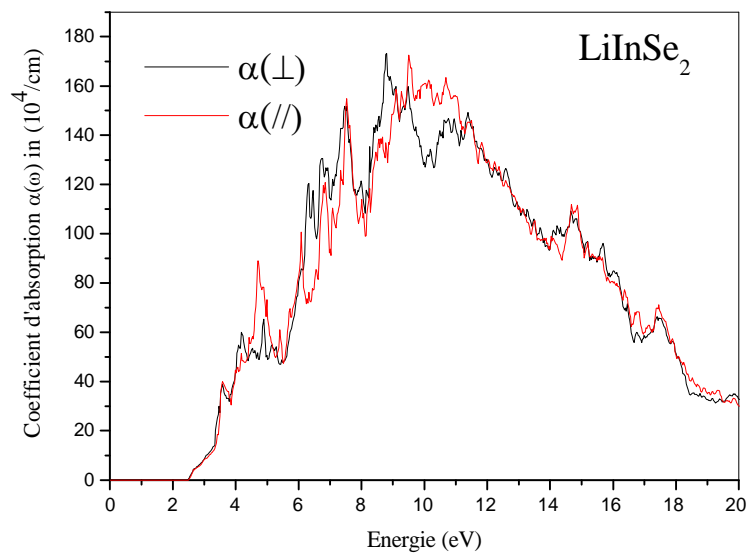


Figure. IV.72 :Variation du facteur d'absorption dans les 2 directions optiques en fonction de l'énergie d'excitation du composé LiInSe_2 .

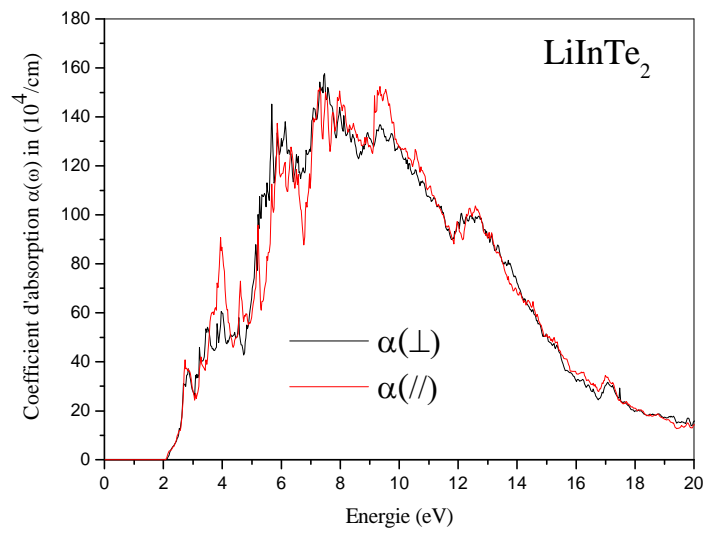


Figure .IV.73 : Variation du facteur d'absorption dans les 2 directions optiques en fonction de l'énergie d'excitation du composé LiInTe_2 .

Références Bibliographiques :

- [1]. O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, (1975) 3060.
- [2]. J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, (1937) 846.
- [3]. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, an Augmented Plane Wave Plus Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria (2001).
- [4]. P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S.K. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59 (1990) 339.
- [5]. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [6]. J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 136406.
- [7]. G. I. Csonka, J. P. Perdew et al. *Phys. Rev. B* 79 (2009) 155107.
- [8]. S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 1505.
- [9]. V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 943.
- [10]. P. Blochl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16223.
- [11]. Fabien Tran, Peter Blaha, and Karlheinz Schwarz, *Phys. Rev. B*, 74 (2006) 155108.
- [12]. F. D. Murnaghan, *Prot. Natl. Acad. Sci. USA.* 30 (1944) 244.
- [13]. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412463>
- [14]. Fabien Tran, Leila Kalantari, Boubacar Traoré, Xavier Rocquefelte, Peter Blaha, *Phys. Rev. Mater.* 3 (2019), 063602.
- [15]. S. Grimme, *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 1787–1799.
- [16]. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 154104.
- [17]. S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* 32 (2011) 1456.
- [18]. J. Klimeš, D.R. Bowler, A. Michaelides, *J. Phys. Condens. Matter* 22 (2010), 022201.
- [19]. J. Klimeš, D.R. Bowler, A. Michaelides, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 195131.

Références Bibliographiques :

- [20] Ikutaro Hamada, Phys. Rev. B 89 (2014), 121103)
- [21] M.S. Yaseen, et al. Curr. Appl. Phys. 18 (2018) 1113–1121.
- [22] A. Khan, et al. Z. Naturforsch. 73 (2018) 645–655.
- [23] A.V. Kosobutsky, et al. Phys. Status Solidi B 246 (2009) 364–371.
- [24] L. Isaenko, P. Krinitsin, V. Vedenyapin, A. Yelisseyev, A. Merkulov, et al. Cryst. Growth Des. 5, 1325 (2005).
- [25] L. Isaenko, A. Yelisseyev, S. Lobanov, A. Titov, V. Petrov, et al. Cryst. Res. Technol. 38, 379 (2003).
- [26] C.-G. Ma and M. G. Brik, Solid State Commun. 203, 69 (2015).
- [27] A.H. Reshak, Morteza Jamal/Int. J. Electrochem. Sci. 8 (2013) 12252–12263.
- [28] M. Jamal, M. Bilal, S. Iftikhar Ahmad, Jalali-Asadabadi/J. Alloys Compd. 735 (2018) 569–579.
- [29] D. Kerroum, et al. , Optik 139 (2017) 315–327.
- [30] M.J. Mehl, Phys. Rev. B 47 (1993) 2493.
- [31] D. C. Wallace, Thermodynamics of Crystals , Willey, New York ; (1972).
- [32] Francisco Javier Manjon, Ion Tiginyanu, Veaceslav Ursaki Editors, Pressure-Induced Phase Transitions in AB₂X₄ Chalcogenide Compounds, Springer Series in Materials Science, Volume 189.
- [33] Singh, P., Sharma, S., Kumari, S. et al. Semiconductors 51 (2017) 679.
- [34] T. Djaafri, et al., J. Magn. Magn Mater. 493 (2020) 165730.
- [35] R. Hill, Proc. Phys. Soc. A 65 (1952) 349.
- [36] M.J. Mehl, B.K. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, Intermetallic compounds: principle and practice, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischeir (Eds.), Principles I, John Wiley and Sons, 1995.
- [37] W. Voigt, Lehrbush der Kristallphysik, Taubner, Leipzig, 1928.

Références Bibliographiques :

- [38] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and Their Measurements, McGraw-Hill, New York, NY, 1973.
- [39] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, P.C. Schmidt, *Intermetallics* 11 (2003) 23.
- [40] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008), 055504.
- [41] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1985.
- [42] A. Khan, et al. *Z. Naturforsch.* 73 (2018) 645–655.
- [43] L. Isaenko, P. Krinitsin, V. Vedenyapin, A. Yelisseyev, A. Merkulov, et al. *Cryst. Growth Des.* 5, 1325 (2005).
- [44] A.V. Kosobutsky, et al., *Phys. Status Solidi B* 246 (2009) 364–371
- [45] De Jong M, Chen W, Angsten T, Jain A, Notestine R, Gamst A, Sluiter M, Ande CK, van der Zwaags, Plata JJ, Toher C, Curtarolo S, Ceder G, Persson KA, Asta M. Charting the complete elastic properties of inorganic crystalline compounds. *Scientific Data* 2 : 150009(2015) doi : 10.1038/Sdata.2015.9
- [46] T. Omata, K. Nose, and S. O. Matsuo, *J. Appl. Phys.* **105**, 073106 (2009).
- [47] X.-J. Wu, X. Huang, X. Qi, H. B. Li, and H. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 8929 (2014).
- [48] D. Kerroum, et al. ,*Optik* 139 (2017) 315–327.
- [49] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.
- [50] A.D. Becke, M.R. Roussel, *Phys. Rev. A* 39 (1989) 3761.
- [51] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 155109.
- [52] F. Tran, S. Ehsan, P. Blaha, *Phys. Rev. Mater.* 2 (2018), 023802.
- [53] B. Sahli, et al. *Int. J. Mod. Phys. B* 30 (2016) 1650230.
- [54] J.-J. Huang, V. V. Atuchin, Y. M. Andreev, G. V. Lanskii, and N. V. Pervukhina, *J. Cryst. Growth* **292**, 500 (2006).

Références Bibliographiques :

- [55] L. Isaenko, P. Krinitsin, V. Vedenyapin, A. Yelisseyev, Merkulov, et al. Cryst. Growth Des. **5**, 1325 (2005).
- [56] L. Isaenko, A. Yelisseyev, S. Lobanov, A. Titov, V. Petrov, et al. Cryst. Res. Technol. **38**, 379 (2003).
- [57] A. C. Stowe, J. Woodward, E. Tupitsyn, E. Rowe, B. Wiggins, et al. J. Cryst. Growth **379**, 111 (2013).
- [58] A. H. Reshak and M. G. Brik, J. Alloy. Compd. **675**, 355 (2016).
- [59] N. V. Smith, Phys. Rev. B **3** (1971) 1862.
- [60] H. Ehrenreich, H. R. Philips, Phys. Rev. **128** (1962) 1622.
- [61] F. Wooten, Optical Properties of Solids, Academic press, New York, 1972.
- [62] Sonali Saha, T. P. Sinha, Abhijit Mookerjee, Phys. Rev. B **62** (2000) 8828.



Conclusion générale

Conclusion générale

Cette thèse se veut une étude complémentaire et de comparaison à d'autres travaux qui ont été fait jusqu'à récemment sur les composés : LiAlS_2 , LiAlSe_2 , LiAlTe_2 , LiGaS_2 , LiGaSe_2 , LiGaTe_2 , LiInS_2 , LiInSe_2 , LiInTe_2 . L'objectif principal de cette thèse est axé sur la prédiction des propriétés structurales, la stabilité mécanique, les propriétés électroniques et enfin les propriétés optiques des composés suscités en utilisant la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2k. En utilisant la GGA-PBE comme approximation pour la fonctionnelle d'échange et de corrélation vu sa performance dans la prédiction des propriétés structurales et élastiques des matériaux solides. Les conclusions les plus pertinentes sont récapitulées comme suit :

Les propriétés structurales :

Les résultats obtenus sont en légère différence avec les résultats expérimentaux des composés, LiAlTe_2 , LiGaTe_2 , LiInSe_2 , LiInTe_2 , on déplore le manque de résultats expérimentaux pour le reste des composés. Cette différence est justifiée par le fait que la GGA-PBE ne tient pas en compte les interactions non-locales de type van-der-Waals (vdW).

Les propriétés élastiques et mécaniques :

D'après les valeurs trouvées, on constate qu'elles satisfont, tous les critères de stabilité mécanique d'une structure de symétrie tétragonale. On note aussi l'absence de résultats expérimentaux pour pouvoir comparer. Les composés sont stables du point de vue élastique.

On remarque que pour les composés, LiGaTe_2 , LiInTe_2 et LiAlTe_2 , les résultats trouvés sont proches et en accord avec les valeurs théoriques disponibles mais pour les constantes c_{44} et c_{66} , des larges différences ont été obtenues. Nous justifions cette différence par la sensibilité de l'estimation des constantes diagonales au modèle théorique et la méthode adoptée car leur estimation est basée sur celle de l'énergie totale.

Conclusion générale

Les propriétés électroniques :

Les valeurs de gap des chalcopyrites LiGaS₂, LiGaSe₂, LiGaTe₂, LiInS₂, LiInSe₂ et LiInTe₂ ont été déjà mesurés expérimentalement tandis-que pour les composés : LiAlS₂, LiAlSe₂ et LiAlTe₂, il n'existe que des travaux théoriques de comparaison. Le potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié par F. Tran et P. Blaha (TB-mBJ), a été choisi pour l'étude des propriétés optoélectroniques des différents composés étudiés.

Les propriétés optiques :

Dans le volet optique de cette thèse, l'étude des propriétés électroniques et les travaux antérieurs ont montré que les différents composés étudiés dans ce travail ont un comportement semi-conducteur. Ces propriétés sont principalement basées sur l'analyse des transitions électroniques entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction, de ce fait, l'adoption du potentiel TB-mBJ est aussi importante pour cette étude. On a constaté que les variations relatives à la direction parallèle // sont légèrement différentes de celles perpendiculaire \perp ce qui confirme la faible nature biréfringente des différents composés étudiés.

Résumé :

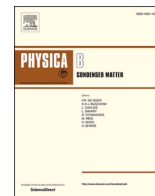
Cette thèse traite des prédictions théoriques des propriétés structurales, la stabilité mécanique et les propriétés optoelectroniques des composés type chalcopyrites, LiAlS₂, LiAlSe₂, LiAlTe₂, LiGaS₂, LiGaSe₂, LiGaTe₂, LiInS₂, LiInSe₂, LiInTe₂ par la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2k. On a utilisé la GGA-PBE comme approximation pour la fonctionnelle d'échange et de corrélation pour montrer que les résultats trouvés sont en accord avec l'expérience pour les composés LiAlTe₂, LiGaTe₂, LiInSe₂ et LiInTe₂. Les valeurs des constantes élastiques confirment la stabilité mécanique de tous les composés étudiés.

Mots clés : LiMX₂, DFT, FP-LAPW, propriétés structurales, élastiques et optoelectroniques.

Abstract:

In this we treat about theoretical predictions of the structural, elastic and optoelectronic properties of the chalcopyrite compounds LiAlS₂, LiAlSe₂, LiAlTe₂, LiGaS₂, LiGaSe₂, LiGaTe₂, LiInS₂, LiInSe₂, LiInTe₂ within the FP-LAPW method implemented in WIEN2k code. we have used the GGA-PBE functional for the exchange and correlation functional for showing that the results found were matched with the experimental results for the compounds LiAlTe₂, LiGaTe₂, LiInSe₂ et LiInTe₂ the values of the elastic constants approve the mechanical stability of the studied compounds.

Key words: : LiMX₂, DFT, FP-LAPW ,structural ,elastic and optoelectronic properties.



Insight into the role of weak interactions on optoelectronic properties of LiGaTe₂-chalcopyrite under pressure effect: DFT-D3, NCI and QTAIM investigations

M. Bendjemai^{a, **}, H. Bouafia^{a, *}, B. Sahli^a, A. Dorbane^a, Ş. Uğur^b, G. Uğur^b, S. Mokrane^a

^a Physical Engineering Laboratory, University of Tiaret, 14000, Algeria

^b Department of Physics, Faculty of Science, Gazi University, 06500, Ankara, Turkey

ARTICLE INFO

Keywords:

LiGaTe₂
Weak interactions
DFT
Optoelectronic properties
NCI and QTAIM analyses

ABSTRACT

Weak interactions are not negligible in layered structures and contribute strongly in their physical behaviors. Thanks to NL-vdW functionals and analysis methods of the electron density, their analysis is possible, which allows to better understand their effects on the different physical properties of solids. We have studied the role of weak interactions on structural properties, mechanical stability and optoelectronic behavior of LiGaTe₂ under hydrostatic pressure effect. This study has shown that the contribution of weak interactions is not negligible in LiGaTe₂. It has also been found that LiGaTe₂ loses its mechanical stability by exceeding 5.64 GPa. NCI Analysis method has shown that weak repulsive interactions are more dominant than attractive ones and Li-Te bond has a strong ionic character, while Ga-Te bond is covalent. The optical properties for the different pressures have been studied by analyzing the variation of the dielectric function and that of the absorption coefficient.

1. Introduction

For several decades, semiconductor chalcopyrite compounds have attracted the attention of researchers because of their very varied physical properties. In addition to their very fascinating properties, their uncomplicated and inexpensive synthesis techniques are among the reasons for their wide use in several fields of application and several industries. They are mainly found in the industry of solar panels [1], photoluminescence [2], electronic components [3], magnetism [4,5], non-linear optics [6], etc.

Despite the large number of chalcopyrite materials that have been previously synthesized and exploited, the discovery of other new ones and the exploration of new physical properties is the current challenge of several researches. Recently, studies of Lithium-based chalcopyrite compounds have become a hot topic, as several properties of these materials have been recently determined or are under study.

Among Lithium-based chalcopyrite compounds, LiMX₂ (M = Al, Ga, In and X = S, Se, Te) have been studied experimentally and theoretically by several previous works. L. Isaenko et al. [7] have synthesized LiGaX₂ (X = S, Se, Te) using the Bridgman-Stockbarger technique from which they found that LiGaS₂ and LiGaSe₂ have an orthorhombic structure of

*Pna2*₁ space group, while LiGaTe₂ has a tetragonal structure with I-42d space group structure (chalcopyrite structure), they have also highlighted their nonlinear optical behaviors. V. A. Drebuschak et al. [8] have experimentally studied the heat capacity behaviors of LiInS₂, LiInSe₂, LiGaS₂, LiGaSe₂, and LiGaTe₂, from 180 to 460 K, using DSC in a scanning mode. A. V. Kosobutsky [9] et al. have carried out a detailed Lattice dynamics study of LiAlTe₂, LiGaTe₂ and LiInTe₂ compounds using density functional perturbation theory (DFPT). Using WC-GGA and mBJ potential, M. S. Yaseen et al. [10] have studied the optoelectronic properties of LiGaX₂ (X = S, Se, Te) in their tetragonal structure.

LiGaTe₂ is among the Lithium-based chalcopyrite compounds, which has attracted the attention of researchers thanks to its very fascinating optoelectronic behavior. In addition to the works cited above, A. Khan et al. [11] have studied the structural, electronic and optical properties of this compound and also analyzed the type of bonding between the different atoms. A very detailed experimental study of the vibrational and optical behaviors of LiGaTe₂ has been carried out by A. Yeliseyev et al. [12].

Despite all previous studies on the physical properties of LiGaTe₂, several informations are still unknown, in particular its elastic and optoelectronic behaviors under the effect of hydrostatic pressure and the

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: mohamed.bendjemai@univ-tiaret.dz (M. Bendjemai), bouafia.hamza@univ-tiaret.dz (H. Bouafia).

role of weak interactions on these behaviors; as well as on its mechanical stability under pressure. This motivated us to take these points as those of the objective of the present work which deals, after this introduction and after the section of the calculation details and the theoretical background, the structural, elastic and optoelectronic properties under the effect of hydrostatic pressure, by highlighting the presence and the strong contribution of weak interactions on these different behaviors.

2. Theoretical background and computational details

The Nonlocal interactions are generally weak in some compounds and their contributions are negligible compared to atomic bonding, but in some other structures, in particular those which are in the form of atomic layers, these interactions are non-negligible, which largely contribute in the stability and the geometry of their crystal structure [13]. Chalcopyrites belong to this structure family, hence in this work, we highlight the role of these interactions in the geometry of LiGaTe₂, and on its optoelectronic behavior and its mechanical stability under the effect of hydrostatic pressure. Therefore, we have started by testing several nonlocal van der Waals (NL-vdW) functionals [14], which are based on LDA/GGA semi-local functionals and which are known for their good performance in the treatment of this kind of interactions [14, 15] (more details are in Supplementary Material (1)). Their structural results have been compared with those obtained by GGA-PBE [16] taking as reference the average value of the previous experimental results, in order to know which of these NL-vdW functionals is most appropriate for the realization of the rest of this work and to show the incapacity of GGA-PBE functional alone to treat the properties envisaged in this work.

This work has been carried out using FP-(L)APW + lo method [17, 18], which is implemented in WIEN2k code [19–21]. Therefore, the choice of input parameters must ensure an adequate precision of the results. $RK_{\max} = 8.5$ has been adopted, which resulted in a number of 4403 of planewaves that is very consistent to ensure good accuracy of the results. Similarly, $l_{\max} = 10$ and $G_{\max} = 12$ have been adopted for the maximum values of the largest G-vector in charge density Fourier expansion and for l -magnitude for the partial waves inside atomic spheres respectively. For the R_{MT} radii of Lithium, Gallium and Tellurium, 1.55, 2.0 and 2.1 a.u have been chosen respectively. A large number of (1000) k-points for the mesh of the Irreducible Brillouin Zone (IBZ) [22] has been chosen to ensure high precision of the results in a reasonable time. A limit value of 10^{-5} Ry for the total energy has been chosen as the convergence criterion for SCF-cycles.

3. Results and discussions

3.1. Role of weak interactions in the geometry of LiGaTe₂-chalcopyrite structure

It has already been mentioned that in layered structures, the contribution of weak interactions (dispersion interactions) in their stability and geometry is -not negligible and should be taken into account. The structural properties and the stability of LiGaTe₂-chalcopyrite have already been theoretically studied at zero pressure, but without taking into account the effect of these interactions. In this section, our objective is to highlight the effect of weak interactions on the mechanical stability and the chalcopyrite geometry of LiGaTe₂ under the effect of hydrostatic pressure. Therefore, we have started by predicting the structural parameters (a_0 , c_0 and x_{Te}) at zero pressure using GGA-PBE functional and several non-local functionals (PBE-D3(BJ) [23–25], optPBE-vdW [15, 26–28], optB86b-vdW [15], optB88-vdW [15,27] and rev-vdW-DF2 [14, 29]), which take into account these interactions, in order to compare the obtained results with the experimental ones, on the one hand, to highlight the significant presence of weak interactions and on the other hand, to choose the more appropriate functional to carry out the rest of this work.

We recall that the prediction of the structural parameters of LiGaTe₂-chalcopyrite structure is based on the analysis of the variation of c/a ratio as a function of the total unit-cell energy by a polynomial fit, in order to determine its optimal value and on the relaxation of its structure in order to determine the Tellurium internal parameter, which represents its position along x-direction (x_{Te}). Once the optimized values of these two structural parameters are determined, the lattice constants (a_0 and c_0) at static equilibrium can be determined by adjusting the variation of the unit-cell volume as a function of its energy using one of the equations of states EoS (in this work, Murnaghan equation [30] has been used).

The different structural results are shown in Table 1 and are compared with the available experimental and theoretical values. We can see that the experimental found values are similar to each other, but those found theoretically are dispersed far from a_0 -experimental values. For c_0 , the found values in Refs. [9,31] are very close to the experimental ones, but given the large underestimation of a_0 values, the cell-volume is largely underestimated. For our results, the structural parameters found by GGA-PBE and optPBE-vdW are similar, hence, for a_0 , the found values are close to the experimental ones relatively to those found by the other theoretical works but for c_0 , the found values by these two functionals are largely overestimated. On the other hand, we note that the found values of a_0 by DFT-D3(BJ), optB86b-vdW, optB88-vdW and rev-vdW-DF2 are very close to the experimental ones but the values of c_0 are relatively less overestimated compared to those found by GGA-PBE and optPBE-vdW, which indicates that the found cell-volume of LiGaTe₂ by these functionals are close to the experimental ones. To better illustrate these interpretations, we have shown in Fig. 1 the values of the conventional cell-volumes, which are obtained by the different functionals and which are compared with the available theoretical values and with the average value of the different available experimental ones. From this figure, we can clearly see that the found results by NL-vdW functionals (DFT-D3(BJ), optB86b-vdW, optB88-vdW and rev-vdW-DF2) are the closest to the experimental values, which shows their performance and confirms the strong contribution of weak interactions in the geometry of LiGaTe₂-chalcopyrite structure. On the other hand, the closest value to the average experimental one is that obtained by PBE-D3(BJ) NL-vdW functional, which indicates that it is the most suitable for describing these weak interactions and to study the rest of the properties considered in this work.

3.2. Mechanical stability and elastic anisotropy under hydrostatic pressure

After confirming the role of weak interactions in the study of the structural properties of LiGaTe₂-chalcopyrite, we have studied in this section its mechanical stability under the effect of a hydrostatic pressure, which varies between 0 GPa and 10 GPa, using PBE-D3(BJ) functional in order to understand the elastic behavior of this compound under the effect of hydrostatic pressure and to determine the possible presence of a critical pressure P_c , which represents the limit of its mechanical stability.

This study is based, firstly, on the determination of the elastic constants C_{ij} , from where, we recall that a chalcopyrite (tetragonal) structure has six elastic constants (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} and C_{66}). Their determinations have been carried out using the theoretical model implemented in IRelast package [36,37], which is compatible with WIEN2k code. The details of its theoretical background, the good performances and the detail of calculation are detailed in Ref. [1,36,37]. In Table 2, we represent the obtained elastic constants values C_{ij} at zero pressure, taking into account the contribution of weak interactions by the use of PBE-D3(BJ) functional, from where we note that for the non-diagonal elastic constants (C_{ij} with $i \neq j$) and for C_{33} , the found values are close to the theoretical available values, but for C_{44} and C_{66} constants, a large difference is obtained. We justify this difference by the sensitivity of the estimation of the diagonal elastic constants to the theoretical model and the adopted method, because their estimates are

Table 1

Calculated lattice parameters “ a_0 and c_0 ” [Å], Tellurium internal parameter “ x_{Te} ”, Bulk modulus “ B_0 ” [GPa] and its pressure derivative “ B' ” of LiGaTe₂ compared with the available experimental and theoretical results.

LiGaTe ₂		a_0	c_0	x_{Te}	c_0/a_0	B_0	B'
Present work	GGA-PBE	6.38059	12.02760	0.2611	1.8850	33.8890	4.6317
	PBE-D3(BJ)	6.28501	11.84816	0.2608	1.8851	38.4798	4.5716
	optPBE-vdW	6.37460	12.08231	0.2572	1.8954	33.4633	4.6309
	optB86b-vdW	6.34052	11.89822	0.2618	1.8765	36.2481	4.6083
	optB88-vdW	6.34661	11.99705	0.2590	1.8903	35.1343	4.6198
	rev-vdW-DF2	6.33958	11.93960	0.2607	1.8833	35.5462	4.6149
Theoretical works		6.434 ^a	11.874 ^a	–	–	39.01 ^a	5 ^a
		6.433 ^b	11.873 ^b	0.2308 ^b	–	35.49 ^b	–
		6.211 ^c	11.690 ^c	0.2591 ^c	–	–	–
		6.211 ^d	11.690 ^d	0.2591 ^d	1.882 ^d	–	–
		6.3295 ^e	11.682 ^e	0.2666 ^e	–	–	–
Experiment		6.338 ^f	11.704 ^f	–	–	–	–
		6.3295 ^g	11.682 ^g	–	–	–	–
		6.338 ^h	11.704 ^h	–	–	–	–
		6.33696 ⁱ	11.6986 ⁱ	–	–	–	–
		6.33757 ^j	11.70095 ^j	–	–	–	–
		6.330 ^k	11.698 ^k	–	1.85 ^k	–	–

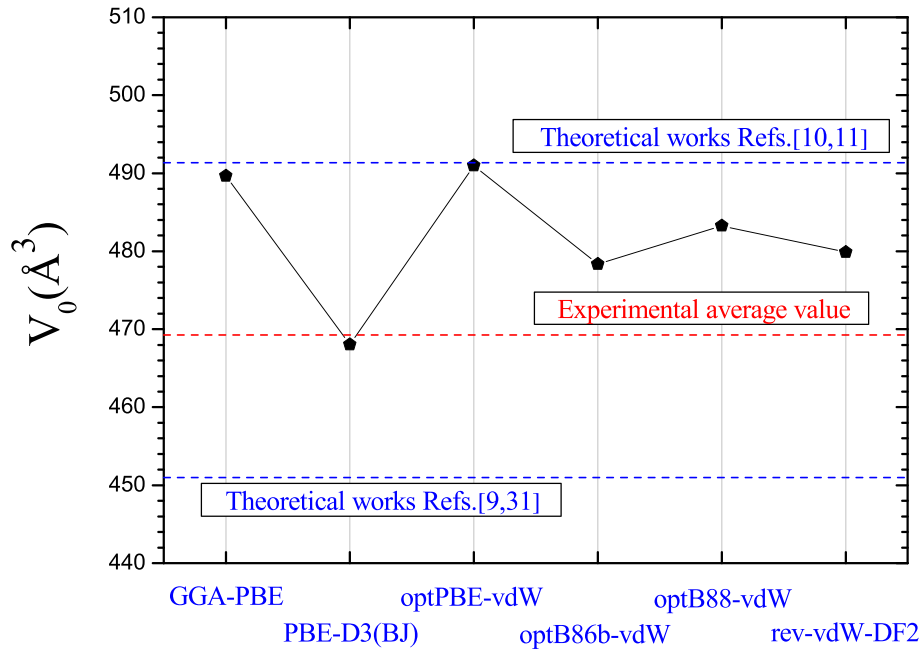
^a Ref [10].^b Ref [11].^c Ref [9].^d Ref [31].^e Ref [12].^f Ref [8].^g Ref [32].^h Ref [7].ⁱ Ref [33].^j Ref [34].^k Ref [35].

Fig. 1. Comparison between LiGaTe₂-cell volumes obtained using the different functionals and those found theoretically and experimentally.

based on that of total energy. On the other hand, we note that the fact of taking into account the weak interactions can also be among the reasons of these differences for all the obtained elastic constants. Nevertheless, we justify the precision of our results by the bulk modulus values, which are obtained by Reuss, Voigt and Hill approximations, which are shown in Table 2 and which are respectively obtained by Refs. [5,38–42]:

$$B_V = \frac{1}{9}(2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}) \quad (1)$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (2)$$

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (3)$$

Hence, we can see that they are similar to each other and very close to the value obtained in the structural part by PBE-D3(BJ) functional using Murnaghan fit of $E = F(V)$ variation (Table 1). This observation

Table 2

Calculated elastic constants “ C_{ij} ” [GPa], Voigt, Reuss and Hill values of: shear modulus “ G ” [GPa], Bulk modulus “ B ” [GPa], Young’s modulus “ E ” [GPa] and average, maximum and minimum values of Young’s modulus “ E_{max} , E_{min} and E_a ” [GPa] of LiGaTe₂ compared with other theoretical results.

LiGaTe ₂	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
Present work	56.0307	29.2266	32.0402	45.3800	40.6937	39.0506
Other theoretical works	44.2 ^a	21.6 ^a	28.2 ^a	46.6 ^a	20.0 ^a	14.5 ^a
Present work	G_V	G_R	G_H	B_V	B_R	B_H
	28.362	18.136	23.249	38.228	37.943	38.085
	E_V	E_R	E_H	E_a	E_{max}	E_{min}
	68.215	46.930	57.954	46.1237	89.1758	21.2982

^a Ref [9].

confirms the good performance of the adopted theoretical model and the accuracy of our results.

For the other pressures, the same procedure of estimation has been used to predict the elastic constants of LiGaTe₂ under hydrostatic pressures less than or equal to 10 GPa. Fig. 2 shows the variation of the different elastic constants C_{ij} of LiGaTe₂ as a function of hydrostatic pressures less than or equal to 10 GPa, using PBE-D3(BJ) NL-vdW functional. We can see that all the variations are almost linear (or polynomial with a small deviation). This behavior indicates that the elastic constants increase with increasing pressure, but do not provide information on the mechanical stability of LiGaTe₂ under this pressure range. Therefore, we recall that a chalcopyrite structure is mechanically stable under a given hydrostatic pressure if its elastic constants (at this pressure) satisfy the generalized mechanical stability criteria M_i , which are given by Ref. [43–45]:

$$M_1 = C_{11} - P > 0 \quad (4)$$

$$M_2 = C_{44} - P > 0 \quad (5)$$

$$M_3 = C_{66} - P > 0 \quad (6)$$

$$M_4 = C_{11} - C_{12} - 2P > 0 \quad (7)$$

$$M_5 = (C_{33} - P) \times (C_{11} + C_{12}) - 2(C_{13} + P)^2 > 0 \quad (8)$$

The obtained values of the generalized stability criteria M_i for hydrostatic pressures less than or equal to 10 GPa are shown in Table 3, from which it can be seen that they increase with the increase of pressure except for M_4 and M_5 criteria, which decrease as a function of the hydrostatic pressure, which makes it possible to note that the mechanical stability of LiGaTe₂ in its chalcopyrite structure decreases with the increase of pressure. On the other hand, we note that the value of M_5 criterion becomes negative for a pressure of 7.5 GPa, which shows the presence of a critical pressure P_C between 5 GPa and 7.5 GPa, from which LiGaTe₂ loses its mechanical stability. To determine this critical pressure, we have plotted in Fig. 3 the variation of M_5 criterion as a function of the applied hydrostatic pressures, and the curve has been adjusted polynomially, from which it was found that the value of the critical pressure is about 5.64 GPa, which makes it possible to note that

Table 3

Calculated generalized mechanical stability criteria M_i of LiGaTe₂ for the different pressures.

Pressure	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5
0 GPa	56.03	40.69	39.05	26.80	1815.83
2.5 GPa	61.63	46.72	47.23	20.01	1260.60
5 GPa	69.96	53.04	53.18	16.80	328.31
7.5 GPa	75.88	57.95	59.17	11.53	-1079.78
10 GPa	79.12	63.05	64.25	4.22	-2928.05

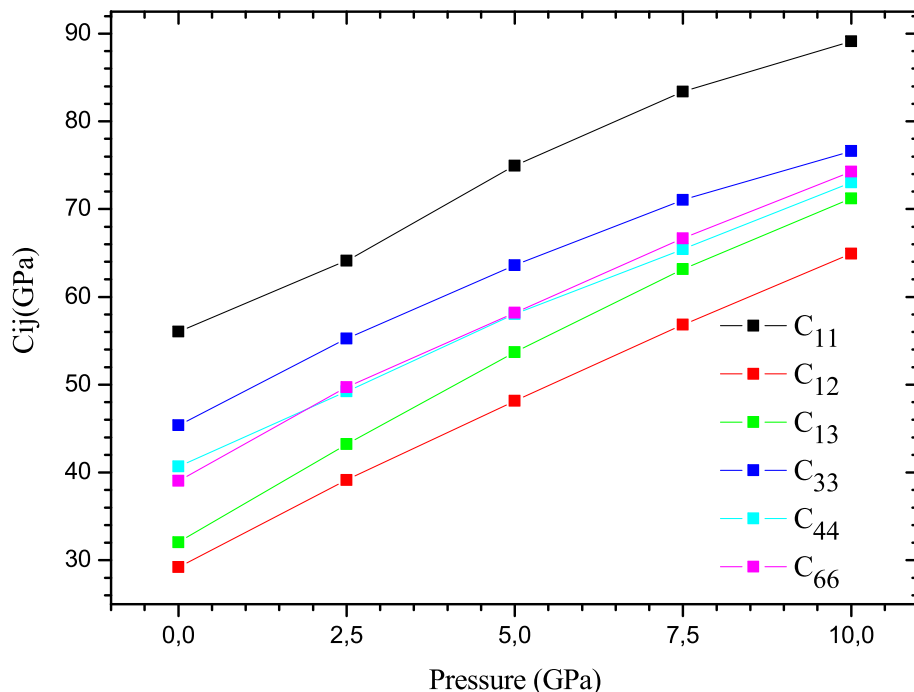


Fig. 2. Variation of the different elastic constants as a function of hydrostatic pressure.

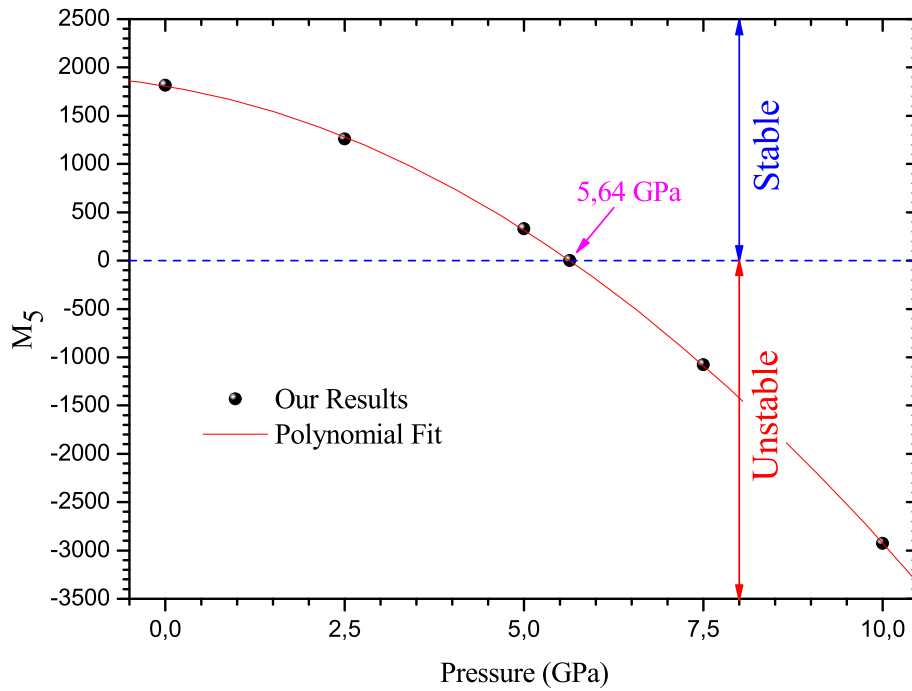


Fig. 3. Variation of M_5 generalized mechanical stability criterion as a function of hydrostatic pressure with its polynomial fit.

LiGaTe₂ becomes unstable mechanically beyond of this pressure. These results allowed us to limit our study to 5 GPa for the realization of the rest of our work.

At zero pressure, the values of the obtained elastic constants can be re-used to determine other mechanical quantities, which are of great importance such as Young's modulus E and that of shear G , using Reuss, Voigt and Hill approximations that are given by the following expressions [5,38–42]:

$$G_V = \frac{1}{15} (2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13} + 6C_{44} + 3C_{66}) \quad (9)$$

$$G_R = \frac{15}{(8S_{11} + 4S_{33} - 4S_{12} - 8S_{13} + 6S_{44} + 3S_{66})} \quad (10)$$

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (11)$$

$$E_{H,V,R} = \frac{9G_{H,V,R}B_{H,V,R}}{G_{H,V,R} + 3B_{H,V,R}} \quad (12)$$

where; S_{ij} representing the elastic compliance matrix elements, which is given by $S=C^{-1}$. The found values are shown in Table 2, from where we notice that for a given mechanical quantity (Young's modulus or that of shear), there is a large difference found between the values which are obtained by the different approximations (Reuss, Voigt and Hill), this can inform us about a large elastic anisotropy of LiGaTe₂. This latter ascertainment can be confirmed by the value of the universal elastic anisotropy index A^U , which is given by Ref. [46]:

$$A^U = \frac{5G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (13)$$

Hence a value close to zero, of this index, indicates the mechanical isotropy, while any far value indicates the elastic anisotropy. For LiGaTe₂, a value of 2.83 has been found, which confirms that this compound is elastically anisotropic. To better understand the behavior of the elastic anisotropy of this compound under the effect of pressure, and for a detailed and directional analysis of this mechanical property, we have plotted the directional dependence surfaces of Young's modulus for the different pressures based on the direction cosines l_i and

the calculated elastic compliance constants S_{ij} using the following equation [47]:

$$\frac{1}{E} = (l_1^4 + l_2^4)S_{11} + l_3^4S_{33} + l_1^2l_2^2(2S_{12} + S_{66}) + l_3^2(1 - l_3^2)(2S_{13} + S_{44}) \quad (14)$$

This study informs, on the one hand, about the mechanical isotropy or anisotropy of LiGaTe₂, and on the other hand, about the directions for which, this compound is more elastically isotropic or anisotropic. We note that for an isotropic material, the Young's modulus value does not vary according to the different directions of space, and the directional dependence surface, in this case, is a sphere of $E = E_{\min} = E_{\max}$ radius, but for an anisotropic material, this sphere is deformed, the more it is deformed the more large the elastic anisotropy. So, this property is mainly based on the analysis of the difference between the maximum value E_{\max} and the minimum value E_{\min} of Young's modulus, from where, for LiGaTe₂, and for zero pressure, these two values are shown in Table 2, where we can see a large difference between them, which confirms once again the large elastic anisotropy of LiGaTe₂ at zero pressure. The value of Young's modulus is the average value of all the points of the directional dependence surface, from where, the obtained average value E_a (Table 2) is close to that obtained by Reuss approximation, which confirms the good performances of this theoretical model. In Fig. 4, we represent the three directional dependence surfaces of LiGaTe₂ obtained for the different pressures, from which we can see that the increase of pressure increases the deformation of these surfaces, which shows that the pressure increases the elastic anisotropy of LiGaTe₂. This increase in the elastic anisotropy is characterized by an increase in the difference between the minimum value and the maximum value of Young's modulus. This increase in elastic anisotropy as a function of hydrostatic pressure may be due to the decrease of the mechanical stability of LiGaTe₂, which has been demonstrated previously in this work.

3.3. Electronic band structure and density of states

The optoelectronic properties have been studied taking into account the structural parameters defined by the appropriate NL-vdW functional (PBE-D3(BJ)), which is mainly based on GGA-PBE semilocal functional.

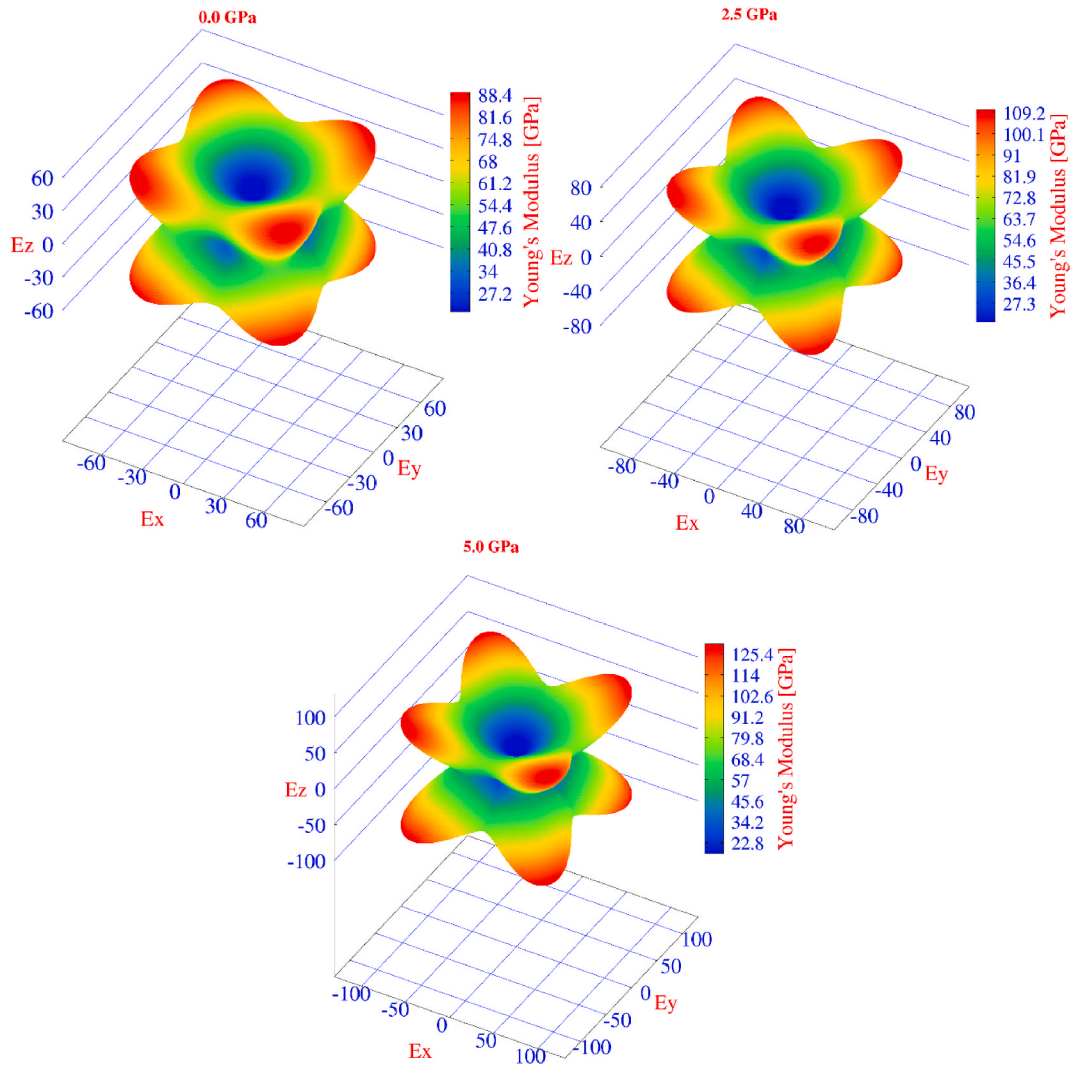


Fig. 4. Representation of the directional dependence surfaces of Young's modulus obtained for the different pressures.

This functional largely underestimates the band-gap energy value [48, 49]. Therefore, we have used several potentials that are known for their accuracy in estimating the band-gap energies of solids and have already been tested, and their success has been approved [50], which are: TB-mBJ [51,52], KTB-mBJ [53] and GLLB-SC [54]. (more details are in Supplementary Material (2))

The band-gap energy of LiGaTe₂ has already been estimated experimentally, hence, it has been shown to be a semiconductor compound [7, 12,32,55], which highlights its optoelectronic importance. Table 4 contains all the values of the band-gap energies, which are obtained by several methods, from which we can see that at zero pressure, the closest values to the experimental ones are those obtained by TB-mBJ. The obtained values by GLLB-SC are largely overestimated and those obtained by DFT-D3(BJ) are largely underestimated. These findings show that TB-mBJ is more appropriate to achieve the rest of the optoelectronic properties in this work. The obtained results show that LiGaTe₂ has an indirect band-gap of Γ -H nature, this nature does not change under the effect of pressure. We also note that to our knowledge, there are no results on the behavior of the band-gap energy under the effect of pressure. We also note that the results of the fundamental band-gap, which are obtained by TB-mBJ show that it increases slightly for a pressure of 2.5 GPa then it decreases for a pressure of 5 GPa, this reduction may be due to the decrease in mechanical stability of LiGaTe₂, which has been already determined in the previous part of this work. This behavior was also obtained by the other methods except that PBE-D3(BJ) showed a

Table 4

Calculated direct and indirect band-gap energies [eV] using different methods of LiGaTe₂ compared with other theoretical and experimental results.

LiGaTe ₂			PBE-D3 (BJ)	KTB- mBJ	TB- mBJ	GLLB- SC
0 Gpa	Present work	Γ - Γ	1.7810	2.5092	2.5334	2.7328
		Γ -H	1.7107	2.2821	2.3000	2.9675
	Other theoretical works		0.9 ^a ,1.4 ^a , 1.87 ^b ,1.96 ^c			
	Experiment		2.3 ^d , 2.31 ^e ,2.41 ^f ,2.41 ^g			
2.5 Gpa	Present work	Γ - Γ	2.0484	2.7921	2.8155	2.7303
		Γ -H	1.7336	2.3051	2.3218	3.2191
5 Gpa	Present work	Γ - Γ	2.1139	2.7766	2.7933	2.7031
		Γ -H	1.7339	2.3031	2.3187	3.1222

^a Ref [11].

^b Ref [31].

^c Ref [10].

^d Ref [7].

^e Ref [32].

^f Ref [12].

^g Ref [55].

very moderate increase with the increase in pressure.

To better understand the origin of the band-gap energy and the formation of the different bands near Fermi level, we have plotted in Fig. 5 the electronic band structure in parallel with the partial density of

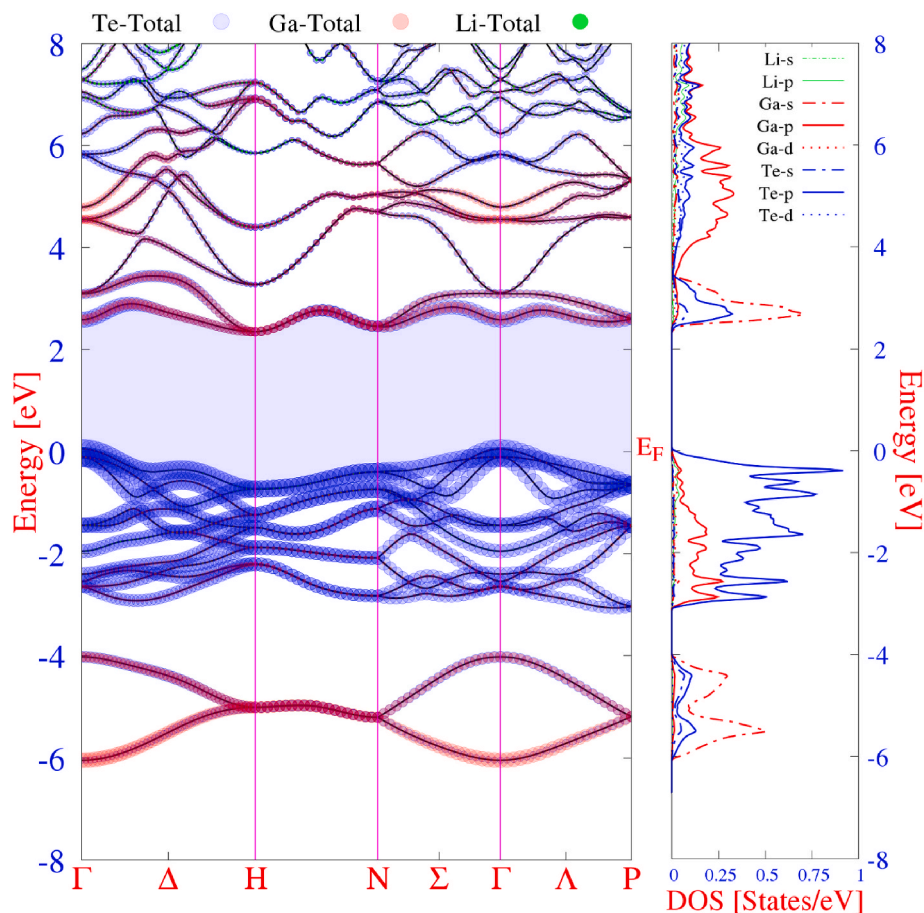


Fig. 5. Electronic band structure and partial density of states curves. Colored fat bands indicate respectively the characters of Li-Total (blue), Ga-Total (red) and Te-Total (green). The size of the circles is proportional to the contributions of each atom. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

states curves. For the electronic band structure, the total contributions of the states of each atom are shown with different colors and the width of the circles for each k-point at its corresponding energy (fat band plots) represents the rate of the contribution (the wider the width the greater the contribution), from which we can see that the valence band top is dominated by the Tellurium states while the conduction band bottom is dominated by a high contribution of Gallium states with a smaller contribution of those of Tellurium. We also note that the valence band top is located at Γ high symmetry point while the conduction band bottom is located at H high symmetry point, which confirms the results of Table 4, that the fundamental band-gap is indirect (Γ -H).

For a detailed analysis, in the same figure and in parallel to the electronic band structure, we show the partial density of states curves, from which we can see that the valence band top is mainly dominated by p-states of Tellurium in strong hybridization with those p of Gallium, which indicates the presence of a strong covalent bond between Gallium and Tellurium and which will be proven in the next section of this work. The conduction band bottom is dominated by s-states of Gallium and p-states of Tellurium with a small contribution from all the rest of the states of all the atoms.

3.4. Analysis of weak interactions and atomic bonding using NCI analysis method

Recently, the NCI [56–60] method has become a very powerful tool for analyzing, not only weak interactions, but also strong interactions (chemical bonds). This method is an analysis based on a combination of the electronic density ($\rho(r)$) and the reduced density gradient ($s(r)$) or

RDG), the latter is given by the following expression [56–60]:

$$s(r) = \frac{1}{2(3\pi)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)^{4/3}} \quad (15)$$

Hence, low- s and high- ρ regions are those where the strong interactions are located while the low- s and low- ρ regions are those where the weak interactions are located [58]. This method also identifies the attractive/repulsive nature of the different interactions; hence, the attractive ones are characterized by a negative second electron density Hessian eigenvalue (λ_2), while the repulsive ones are characterized by a positive λ_2 [56–60].

We have already found in the structural part of this work that the contribution of weak interactions is significant in LiGaTe₂ structure, so it is important to analyze their nature (attractive or repulsive) and to identify the regions where they are located. As results, this study is based on the simultaneous analysis of the RDG diagram as a function of $\rho(r) \times \text{sign}(\lambda_2)$ (Fig. 6) and the 3D RDG-isosurfaces plot (Fig. 7 using vmd program [61]) using Critic2 code [62,63]. These figures are also based on a color code; hence, the blue color regions represent those of strong attractive interactions, those in green color represent those of weak interactions, while those in red represent those of strong repulsive interactions. Fig. 6 represents 2D plot of RDG as a function of $\rho(r) \times \text{sign}(\lambda_2)$ of LiGaTe₂ at zero pressure, with $s_{\text{cutoff}} = 0.4$, from which we can distinguish the presence of four regions: a) a region of low- ρ characterized by a positive λ_2 which indicates a strong contribution of weak repulsive interactions. b) a region of low- ρ characterized by a negative λ_2 , which indicates a less strong contribution than the previous ones, which is that of the weak attractive interactions, which are of van der

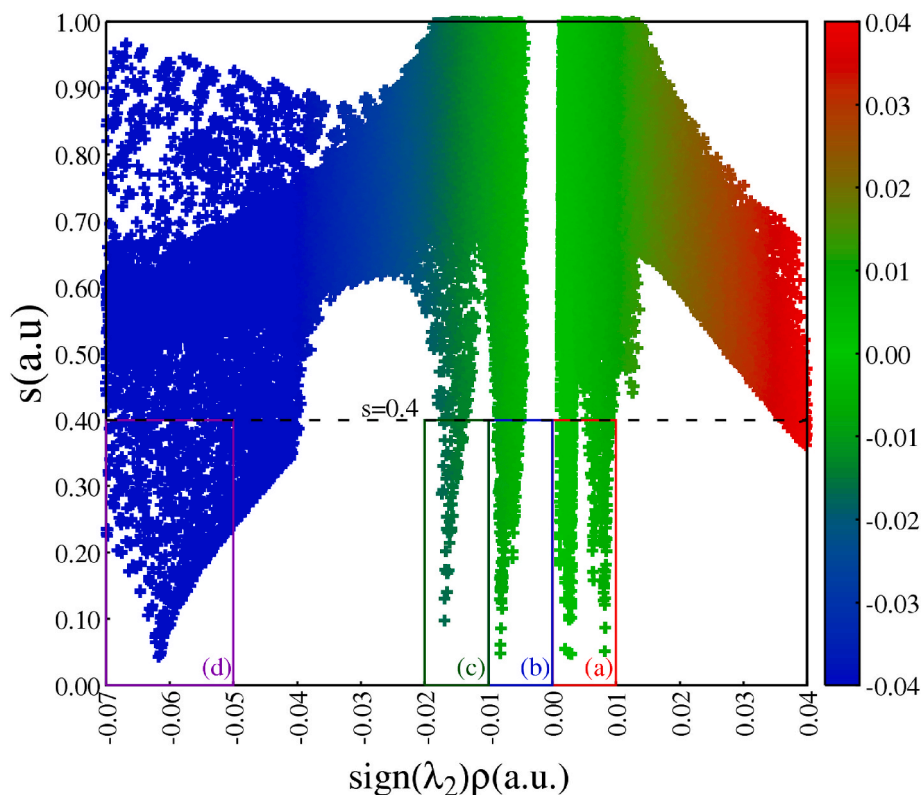


Fig. 6. 2D RDG plot as a function of $\rho(r) \times \text{sign}(\lambda_2)$, which shows the different regions of interactions.

Waals type. c) a region of low- ρ but stronger than that of (b) region characterized by a negative λ_2 , which indicates attractive interactions (ionic bond). d) a region of high- ρ characterized by a negative λ_2 , which indicates strong attractive interactions (covalent bond).

To better understand and analyze these different interaction regions in the conventional-cell of LiGaTe₂, using the same s_{cutoff} value, we have plotted in Fig. 7 (a, b, c and d) 3D RDG isosurfaces corresponding to each region, from which we can see that from Fig. 7(a), the weak repulsive interactions, which occupy the non-binding space are more dominant and occupy a larger space than that of the weak attractive interactions of Fig. 7(b), which are of van der Waals type, whose contribution is less dominant. On the other hand, Fig. 7(c) shows that RGD isosurfaces of (c) region are in the form of disc, which are in the region of bonding between Li-atoms (black balls) and Te-atoms (red balls) but closer to Li-atoms, which indicates the presence of a strong ionic character of Li–Te bonds. Fig. 7(d) shows that RGD isosurfaces of (d) region are located between Ga-atoms (silver balls) and Te-atoms (red balls), they are in the form of a cylinder, which is in the middle between Te-atoms and Ga-atoms (bonding regions), but the region opposite to Te-atoms is wider than the one opposite to Ga-atoms, which indicates the presence of a covalent (or polar with a strong dominance of the covalent) character of Ga–Te bond.

To understand the effect of pressure on the different regions (a, b, c and d), we have plotted in Fig. 8 RDG diagram as a function of $\rho(r) \times \text{sign}(\lambda_2)$ for the different pressures, from which we can see that the (a, b and c) regions are slightly shifted to higher electron densities, while the (d) region is widely shifted, which indicates an increase in covalent nature of Ga–Te bonds and a slight increase in weak interactions (repulsive and attractive), while the increase in electron density for (c) region may indicate a slight decrease in the ionic character of Li–Te bonds.

3.5. Bonding analysis using QTAIM

The quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) is also a very powerful tool for analyzing the types of bonds between the different atoms that form solids, and this by analyzing charge transfers between bonded atoms. We recall that this method is based on the topological analysis of the electron density $\rho(r)$, the latter makes it possible to identify the different critical points (located in r_c and characterized by $\nabla\rho(r_c) = 0$) and their spatial distribution and classify them according to their types (Bond critical points BCP, Ring critical points RCP, Cage critical points CCP and Nuclear critical points NCP) [64,65]. This classification is based on the signs of the electron density Hessian eigenvalues (λ_1 , λ_2 and λ_3), which represent the nature of the electron density curvatures at the position of each critical point. This part of our work is based on these approaches, which are also implemented in Critic2 code [62,63].

The BCPs indicate the positions of the various bonds in lattices, which makes it possible to identify their number and the bonded atoms, from where, for LiGaTe₂, the different positions of the BCPs, for the different pressures, are shown in Table 5, from which we can see that there are only two types of bonds: Li–Te and Ga–Te, which confirms our study by NCI method. We also note that their positions vary slightly depending on the pressure, which shows that the pressure slightly changes the characters of Li–Te and Ga–Te bonds. On the other hand, the ratio between the distances between BCPs and the two nuclei of the two bonded atoms (r_A/r_B) can also be calculated, from which we note that for Li–Te and Ga–Te bonds, the ratio is greater than 1, which shows that BCPs are close to Li and Ga atoms because of the reduced number of their atomic numbers compared to that of Te. This ratio also changes slightly, and this is obvious because it is based on the positions of the BCPs.

Once all the critical points have been determined, atomic basins (Ω -atom) and their topological volumes (V_Ω) can also be determined by determining the surfaces of zero flux of the electron density gradient that separate atoms of the studied compound. Fig. 9 shows the shapes of

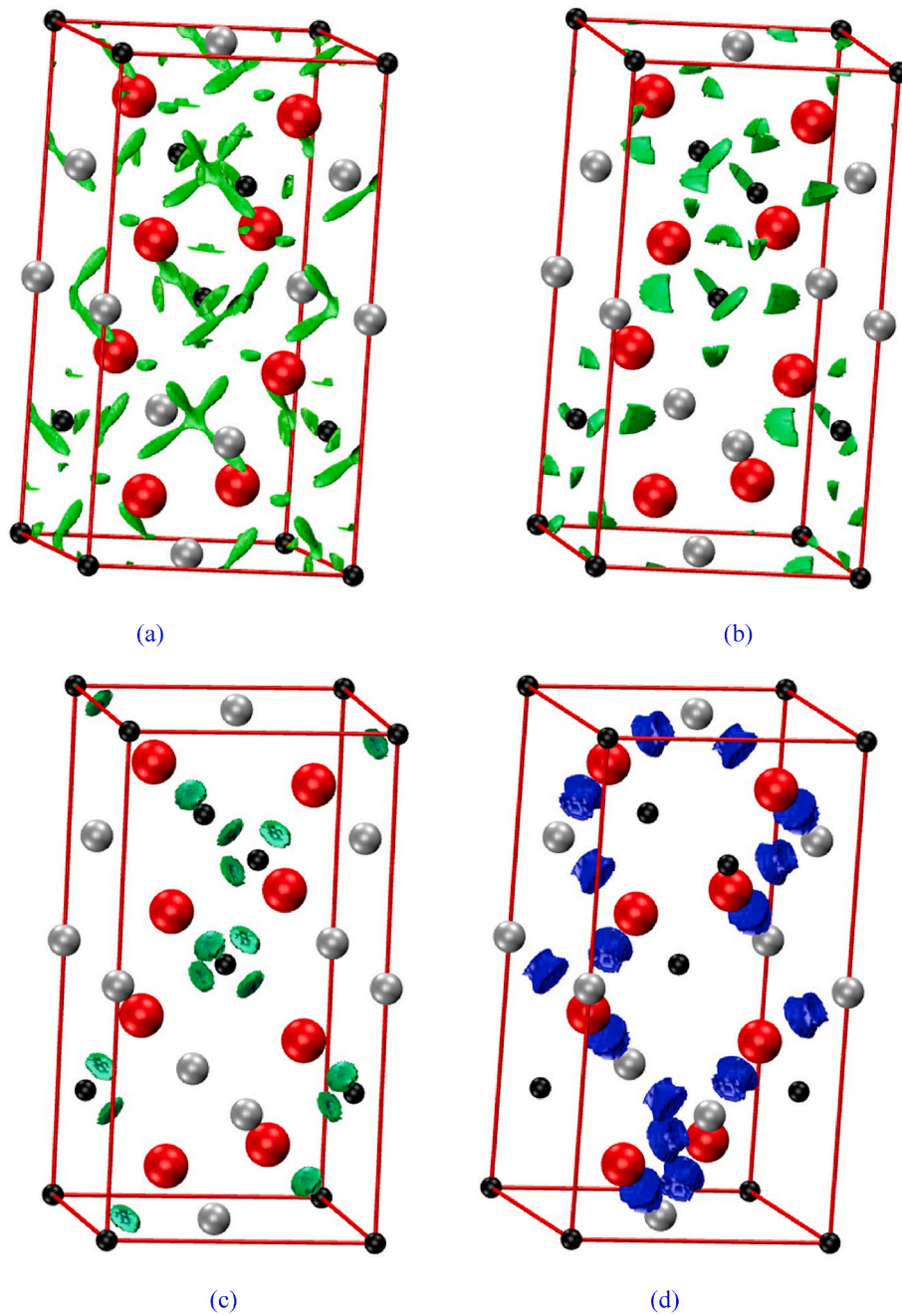


Fig. 7. 3D RDG-isosurfaces plot of LiGaTe_2 conventional-cell, which shows the different regions of interactions.

the different atomic basins of the different atoms which forms LiGaTe_2 . The charge of each atomic basin (Q_Ω) represents the topological charge of each atom and its calculation makes it possible to estimate the degree of charge transfer of each atom using the following expression [66]:

$$CT_\Omega = \frac{Q_\Omega}{OS_\Omega} \quad (16)$$

where OS_Ω represents the nominal oxidation state of Ω -atom. Table 5 contains the values of the topological volumes and charges as well as the charge transfer rate of each atom, from which we can see that the topological volumes of the different atoms decrease with the increase in the hydrostatic pressure due to the decrease in the lattice parameters. The contribution of charge transfers to this change is negligible compared to that of hydrostatic pressure. We also note that the charge transfer of Li-atom, which is bonded with Te-atom only, is very high

(greater than 80%), which decreases slightly with the increase in hydrostatic pressure, which indicates that the Li–Te bond has a strong ionic character, which decreases slightly with increasing pressure. This result confirms that obtained by the NCI analysis. On the other hand, we note that the charge transfer of Ga-atom, which is also bonded with Te-atom only, is weak (less than 23%) which decreases slightly for a pressure of 2.5 GPa then it goes back up again slightly for a pressure of 5 GPa, which indicates that Ga–Te bond has a covalent character (or a polar character with a dominance of the covalent one), which changes slightly with the increase in pressure. The behavior of atomic bonding is in agreement with that deduced by the NCI analysis but its variation is different although it is slight. For the charge transfer of Te-atom, its value is close to 38%, because of its two bonding natures (ionic with Li and covalent with Ga), but its value indicates that covalent behavior is the most dominant.

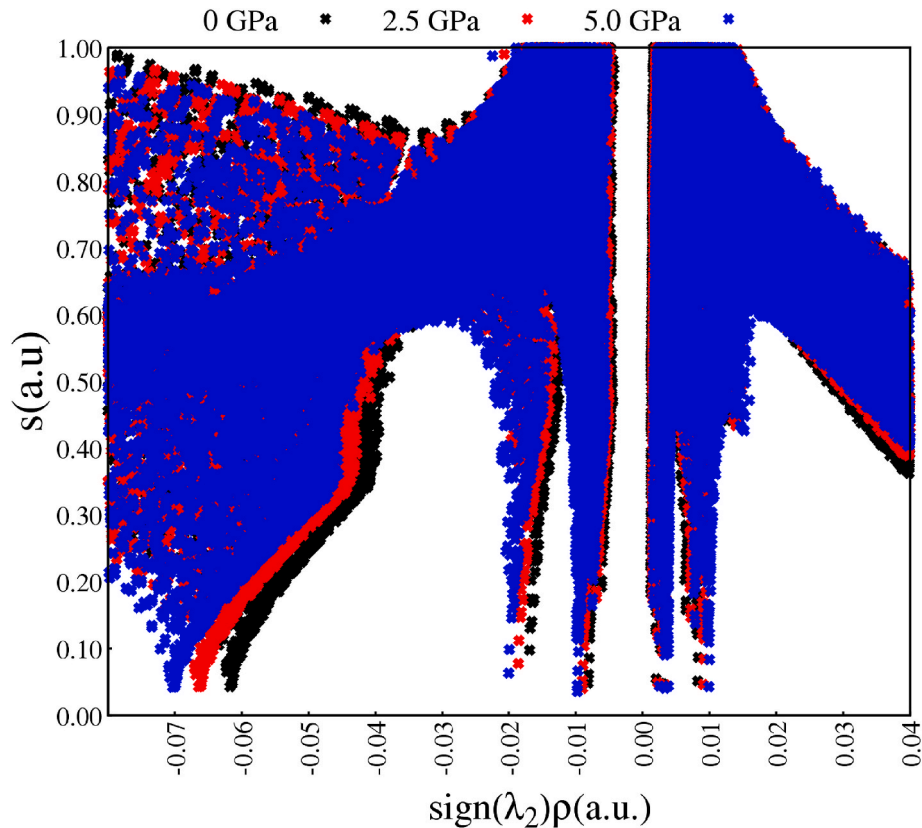


Fig. 8. 2D RDG plots as a function of $\rho(r) \times \text{sign}(\lambda_2)$ obtained for the different pressures.

Table 5

Calculated ionicity index “ α ”, Topological volume “ V_Ω ” [\AA^3], topological charge “ Q_Ω ”, charge transfer “ CT_Ω ” and bond critical points positions for the different pressures of LiGaTe_2 .

	Pressure	α			
LiGaTe_2	0 GPa	46.08%			
	2.5 GPa	46.24%			
	5 GPa	45.92%			
			V_Ω (\AA^3)	Q_Ω	CT_Ω
Li	0 GPa	4.1411	+0.8523	0.8523	
	2.5 GPa	3.9421	+0.8450	0.8450	
	5 GPa	3.7810	+0.8407	0.8407	
Ga	0 GPa	18.5193	+0.6888	0.2296	
	2.5 GPa	17.4381	+0.6870	0.2290	
	5 GPa	16.6394	+0.6896	0.2299	
Te	0 GPa	47.1721	-0.7613	0.3807	
	2.5 GPa	44.5771	-0.7756	0.3878	
	5 GPa	42.6196	-0.7661	0.3830	
		BCP position	r_A, r_B	r_A/r_B	
Te-Li	0 GPa	(0.5832,0.5763,0.5380)	3.5352,1.5882	2.2259	
	2.5 GPa	(0.5834,0.5766,0.5382)	3.4631,1.5641	2.2141	
	5 GPa	(0.5839,0.5770,0.5384)	3.4033,1.5488	2.1974	
Te-Ga	0 GPa	(0.1027,0.1109,0.5550)	2.7957,2.1766	1.2844	
	2.5 GPa	(0.1026,0.1107,0.5549)	2.7461,2.1328	1.2876	
	5 GPa	(0.1025,0.1106,0.4452)	2.7072,2.0989	1.2898	

Once all the charge transfers of the different atoms are determined, we can estimate its average value relative to the whole lattice of LiGaTe_2 , which is called the topological ionicity index. Its expression is given by Ref. [66]:

$$\alpha = \frac{1}{N} \sum_{\Omega=1}^N \frac{Q_\Omega}{OS_\Omega} \quad (17)$$

From where we can see that its value is close to 46% (Table 5) because of the mixed ionic-covalent nature of the bonds between the atoms that form this compound, but as we have already indicated, the covalent behavior is more dominant than that ionic. The pressure slightly changes this behavior, and its variation has the same behavior as that of Ga and Te atoms.

3.6. Optical properties

LiGaTe_2 is a semiconductor and the pressure effect slightly changes its band-gap energy, so it is important to study its optical properties and their behavior under the effect of hydrostatic pressure taking into account all the corrections that have been added in this study and which were not taken into account in previous studies. These properties are based on the analysis of the electronic transitions between the valence band top and the conduction band bottom by determining the dielectric function given by Ref. [67]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (18)$$

where ε_1 and ε_2 represent respectively its real and imaginary parts [68, 69]. Using TB-mBJ and the geometry determined by PBE-D3(BJ), the variation of the two parts of the dielectric function for the two optical directions (parallel//and perpendicularly \perp to z-axis) and for the different pressures are shown in Fig. 10 and Fig. 11, from which we can see that for the different pressures, the variations of parallel direction are different from those perpendicular, which confirms the birefringent nature of LiGaTe_2 even under the effect of the pressure. The curves of the real part (Fig. 10) make it possible to determine the values of the refraction index according to the two optical directions using the following expression [1,69]:

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

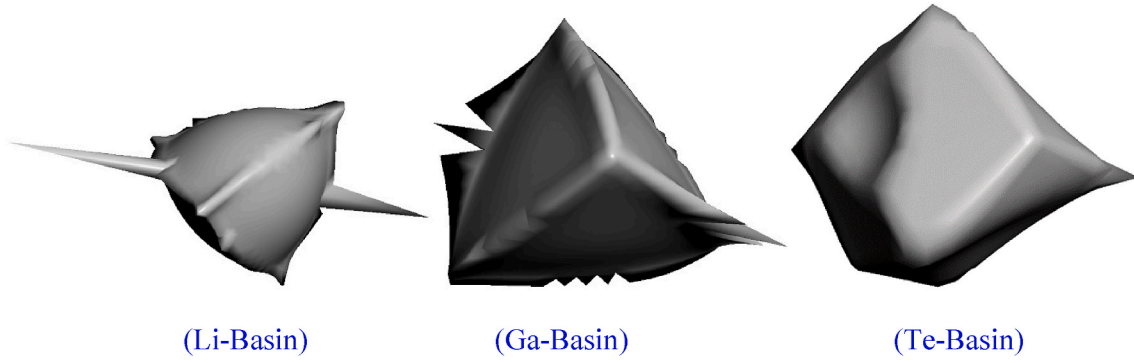


Fig. 9. 3D representations of LiGaTe₂ atomic basins for Lithium, Gallium and Tellurium.

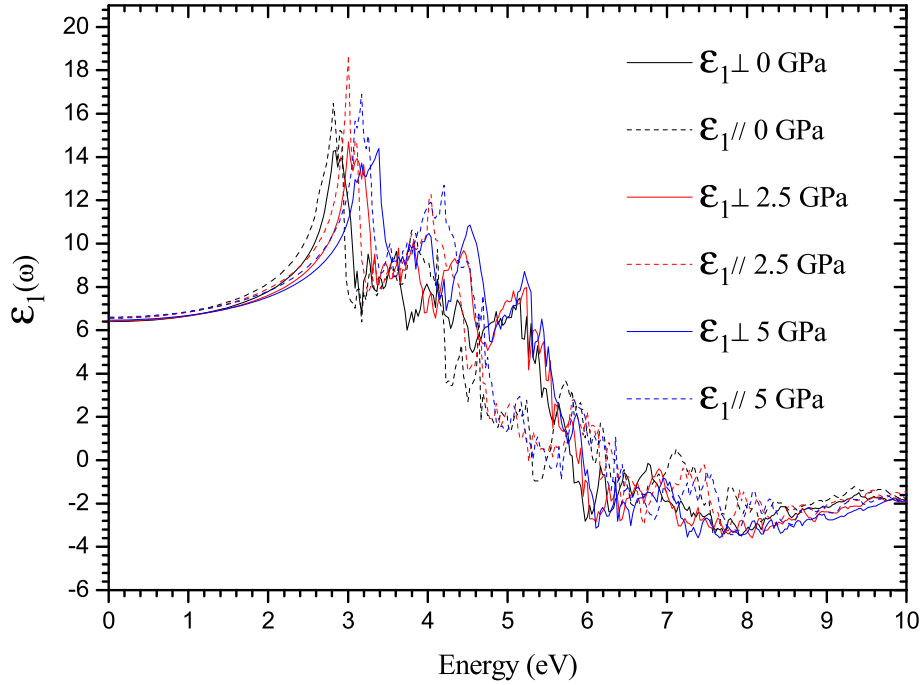


Fig. 10. Variations of parallel and perpendicular real parts of the dielectric function as a function of energy obtained for the different pressures.

Hence, for a semiconductor such as LiGaTe₂, its static value is given by: $n(0) = \sqrt{\epsilon_1(0)}$. The static values according the two optical directions ($n_{//}(0)$ and $n_{\perp}(0)$) also allow the determination of the birefringence which is given by Ref. [1]:

$$\Delta n = n_{//} - n_{\perp} \quad (20)$$

The different values of the refractive index for the different pressures and for the different optical directions as well as those of the birefringence are grouped in Table 6, from which we can see that the values of the refractive index found by PBE-D3(BJ) are slightly higher than those found by TB-mBJ and KTB-mBJ, but they are very close to the available theoretical ones. We also note that for the two optical directions, the values found by PBE-D3(BJ) show that the refractive index decreases slightly with the increase in pressure, while the values found by TB-mBJ and KTB-mBJ show the opposite, but the results found by the different methods show that the birefringence decreases with increasing pressure. On the other hand, the birefringence values found by the different methods are close to the theoretical and experimental values with slight differences, which show that the birefringence is positive which indicates that LiGaTe₂ has positive uniaxial birefringence. Its small values show that light has almost the same behavior in both optical directions inside LiGaTe₂.

On the other hand, we can see from Fig. 11 that the first rise for the various pressures corresponds perfectly to the value of the direct band-gap and their values are higher than that indirect, which confirms that the fundamental band-gap is of an indirect nature and confirms the obtained results of the electronic part. The first transitions for the different pressures are in the visible range while all maximum values belong to the ultraviolet range. On the other hand, we note that the variations are slightly offset under the effect of the pressure and are similar, which confirms that the band topology and the band-gap nature does not change with the increase of pressure.

Knowing the variations of the two parts of the dielectric function for the different pressures makes it possible to determine the variation of the optical absorption, which is given by the expression of the absorption coefficient [70]:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} - \epsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (21)$$

The variations of the absorption coefficient for the two optical directions are shown in Fig. 12 where we can see that for a given pressure, the parallel and perpendicular variations are slightly different, which confirms the weak birefringence of LiGaTe₂. On the other hand, we note that the curves of the different pressures are similar, which confirms

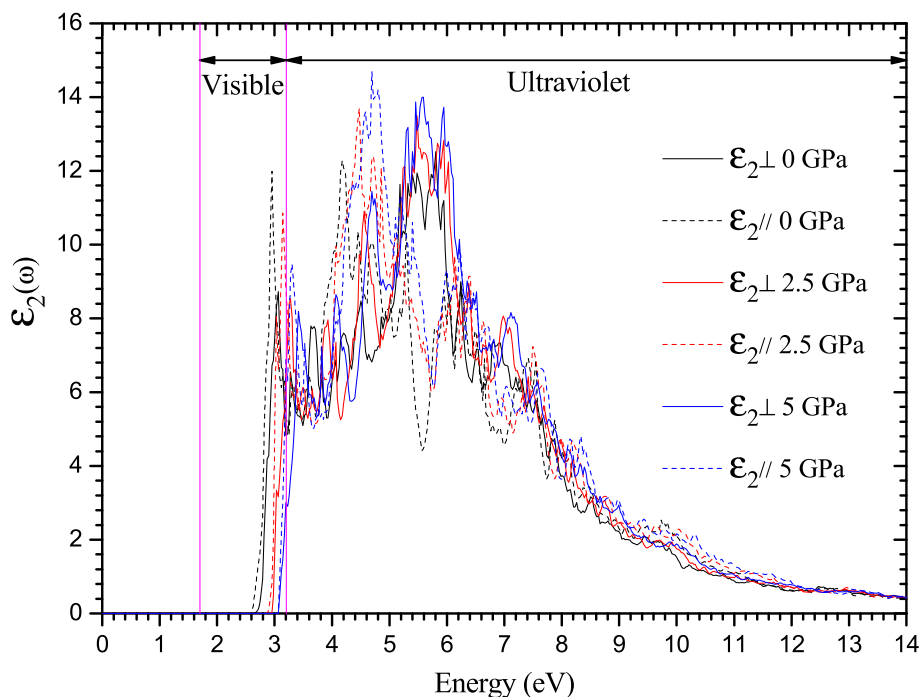


Fig. 11. Variations of parallel and perpendicular imaginary parts of the dielectric function as a function of energy obtained for the different pressures.

Table 6

Calculated parallel (//) and perpendicular (\perp): wavelength corresponding to the maximum absorption value " α_{\max} ", static refractive index " $n(0)$ " and the birefringence " $\Delta n(0)$ " by the different used methods for the different pressures of LiGaTe₂ compared with other theoretical and experimental results.

LiGaTe ₂			$\lambda(\alpha_{\max\perp})$	$\lambda(\alpha_{\max//})$	$n_{\perp}(0)$	$n_{//}(0)$	$\Delta n(0)$
0 GPa	Present work	PBE-D3(BJ)	169.2001	177.0853	2.8397	2.8822	0.0426
		TB-mBJ	156.9688	164.3223	2.5289	2.5606	0.0317
		KTB-mBJ	156.9688	164.3223	2.5240	2.5554	0.0314
	Other theoretical works	–	–	2.798 ^a	2.875 ^a	0.07 ^a , 0.09 ^b	
	Experiment	–	–	–	–	0.094 ^c	
2.5 GPa	Present work	PBE-D3(BJ)	164.9166	173.0529	2.8226	2.8605	0.0379
		TB-mBJ	154.3127	161.4139	2.5348	2.5642	0.0295
		KTB-mBJ	154.3127	161.4139	2.5273	2.5572	0.0298
5 GPa	Present work	PBE-D3(BJ)	161.4139	169.8303	2.8023	2.8383	0.0360
		TB-mBJ	171.1047	159.1604	2.5426	2.5709	0.0283
		KTB-mBJ	171.7491	159.7178	2.5349	2.5638	0.0289

^a Ref [11].

^b Ref [71].

^c Ref [55].

what has been mentioned before that the topology of bands does not change with the increase of pressure. On the other hand, the absorption begins with the value of the direct band-gap, which corresponds to the first small direct transition and it reaches its maximum values for energies close to ~ 8 eV. The values of the wavelengths corresponding to the maximum absorption values for the different pressures and for the two optical directions are shown in Table 6. The found values by the different methods are similar and show that α_{\max} decreases slightly under the effect of pressure except the results of $\alpha_{\max\perp}$, which are obtained by KTB-mBJ and TB-mBJ, show that its values decrease for a pressure of 2.5 GPa then increase for a pressure of 5 GPa.

4. Conclusion

The present work has been carried out by several theoretical approaches and several methods, in order to understand the role of weak interactions in the geometry of the chalcopyrite structure of LiGaTe₂ as well as on its mechanical stability and its optoelectronic behaviors under the effect of hydrostatic pressure. Several findings and new results have

been obtained, the most relevant are cited as follows:

- The study of structural parameters using several nonlocal van der Waals (NL-vdW) functionals has shown, on the one hand, that the contribution of weak interactions is significant, and, on the other hand, that PBE-D3(BJ) functional is more appropriate to study them.
- The mechanical stability under the effect of pressure has been studied by the analysis of the generalized mechanical stability criteria, after the estimation of the elastic constants, for the various pressures, from where it was found that LiGaTe₂ becomes mechanically unstable by exceeding the pressure of 5.64 GPa. This study has also allowed the analysis of the elastic anisotropy, where it was found to increase with increasing pressure.
- The study of the electronic band structure and that of the density of states curves made it possible to understand the origin of the indirect nature of the band-gap and to identify the different states, which form the different bands.
- NCI analysis made it possible to locate and identify the type and the contribution of the various interactions (repulsive/attractive and

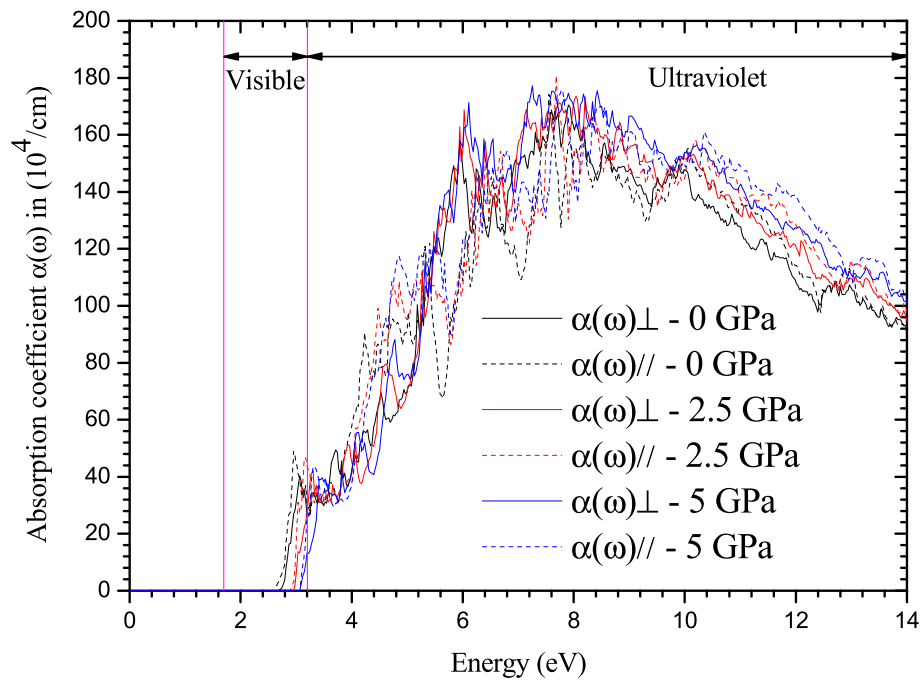


Fig. 12. Variations of parallel and perpendicular absorption coefficients as a function of energy obtained for the different pressures.

weak/strong) in the LiGaTe₂-cell. This method and that of QTAIM made it possible to identify the types of the different bonds between the different atoms that form LiGaTe₂, from which it has been found that Li–Te has a strong ionic character while Ga–Te is covalent.

- The variation curves of the dielectric function and of the absorption coefficient for the different pressures have shown that LiGaTe₂ has a low birefringence and a large absorption zone, which begins in the visible spectrum region.

Credit author statement

M. Bendjemai: Conceptualization, Methodology, Investigation, Resources, Writing - Original Draft, Validation, H. Bouafia: Supervision, Conceptualization, Methodology, Investigation, Resources, Writing - Original Draft, Validation, B. Sahli: Methodology, Investigation, Resources, Writing - Original Draft, Validation, A. Dorbane: Methodology, Investigation, Resources, Writing - Original Draft, Validation, Ş. Uğur: Methodology, Investigation, Resources, Writing - Original Draft, Validation, G. Uğur: Methodology, Investigation, Resources, Writing - Original Draft, Validation, S. Mokrane: Methodology, Investigation, Resources, Writing - Original Draft, Validation.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This work has been supported by the General Directorate for Scientific Research and Technological Development (DGRSDT).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412463>.

References

- [1] D. Kerroum, et al., *Optik* 139 (2017) 315–327.
- [2] M.L.A. Aguilera, et al., *Thin Solid Films* 515 (2007) 6272–6275.
- [3] M. Ben Rabeh, et al., *Energy Procedia* 44 (2014) 52–60.
- [4] B. Djebour, et al., *J. Supercond. Nov. Magnetism* 31 (2018) 1881–1893.
- [5] T. Djaafri, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 493 (2020) 165730.
- [6] T. Dahame, et al., *Phys. B Condens. Matter* 561 (2019) 37–42.
- [7] L. Isaenko, et al., *Cryst. Res. Technol.* 38 (2003) 379–387.
- [8] V.A. Drebuschak, et al., *J. Therm. Anal. Calorim.* 129 (2017) 103–108.
- [9] A.V. Kosobutsky, et al., *Phys. Status Solidi B* 246 (2009) 364–371.
- [10] M.S. Yaseen, et al., *Curr. Appl. Phys.* 18 (2018) 1113–1121.
- [11] A. Khan, et al., *Z. Naturforsch.* 73 (2018) 645–655.
- [12] A. Yelissev, et al., *Opt. Mater.* 42 (2015) 276–280.
- [13] H. Bouafi, et al., *Phil. Mag.* 99 (2019) 2789–2817.
- [14] Fabien Tran, Leila Kalantari, Boubacar Traoré, Xavier Rocquefelte, Peter Blaha, *Phys. Rev. Mater.* 3 (2019), 063602.
- [15] J. Klimeš, D.R. Bowler, A. Michaelides, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 195131.
- [16] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [17] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 195134.
- [18] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71.
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G.K.H. Madsen, L.D. Marks, *J. Chem. Phys.* 152 (2020), 074101.
- [20] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, L.D. Marks, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2018, ISBN 3-9501031-1-2.
- [21] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.K. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59 (1990) 339.
- [22] P. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16223.
- [23] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 1787–1799.
- [24] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 154104.
- [25] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* 32 (2011) 1456.
- [26] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D.C. Langreth, B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 246401.
- [27] J. Klimeš, D.R. Bowler, A. Michaelides, *J. Phys. Condens. Matter* 22 (2010), 022201.
- [28] F. Tran, J. Stelzl, D. Koller, T. Ruh, P. Blaha, *Phys. Rev. B* 96 (2017), 054103.
- [29] Ikutaro Hamada, *Phys. Rev. B* 89 (2014), 121103(R).
- [30] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 30 (1944) 244.
- [31] A.V. Kosobutsky, et al., *J. Phys. Chem. Solid.* 71 (2010) 854–861.
- [32] L. Isaenko, et al., *J. Cryst. Growth* 275 (2005) 217–223.
- [33] S.A. Grazhdannikov, et al., *Mater. Sci. Semicond. Process.* 72 (2017) 52–59.
- [34] V.V. Atuchin, et al., *RSC Adv.* 8 (2018) 9946–9955.
- [35] Inga G. Vasilyeva, et al., *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 17429–17435.
- [36] A.H. Reshak, Morteza Jamal/Int. J. Electrochem. Sci. 8 (2013) 12252–12263.
- [37] M. Jamal, M. Bilal, S. Iftikhar Ahmad, Jalali-Asadabadi/J. Alloys Compd. 735 (2018) 569–579.
- [38] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A* 65 (1952) 349.

- [39] M.J. Mehl, B.K. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, Intermetallic compounds: principle and practice, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischer (Eds.), Principles I, John Wiley and Sons, 1995.
- [40] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Taubner, Leipzig, 1928.
- [41] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and Their Measurements, McGraw-Hill, New York, NY, 1973.
- [42] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, P.C. Schmidt, Intermetallics 11 (2003) 23.
- [43] G. VSin'ko, N.A. Smirnov, J. Phys. Condens. Matter 14 (2002) 6989–7005.
- [44] D.C. Wallace, Thermodynamics of Crystals, Wiley, New York, 1972.
- [45] Francisco Javier Manjon, Ion Tiginyanu, Veaceslav Ursaki (Eds.), Pressure-Induced Phase Transitions in AB₂X₄ Chalcogenide Compounds, Springer Series in Materials Science, 2016.
- [46] S.I. Ranganathan, M. Ostoj-Starzewski, Phys. Rev. Lett. 101 (2008), 055504.
- [47] J.F. Nye, Physical Properties of Crystals, Clarendon Press, Oxford, 1985.
- [48] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. B 50 (1994) 7279.
- [49] E. Engel, S.H. Vosko, Phys. Rev. B 47 (1993) 13164.
- [50] B. Sahli, et al., Int. J. Mod. Phys. B 30 (2016) 1650230.
- [51] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [52] A.D. Becke, M.R. Roussel, Phys. Rev. A 39 (1989) 3761.
- [53] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. B 85 (2012) 155109.
- [54] F. Tran, S. Ehsan, P. Blaha, Phys. Rev. Mater. 2 (2018), 023802.
- [55] L. Isaenko, et al., Cryst. Growth Des. 5 (2005) 1325.
- [56] J. Contreras-Garcia, E. Johnson, S. Keinan, R. Chaudret, J.-P. Piquemal, D. Beratan, W. Yang, J. Chem. Theor. Comput. 7 (2011) 625.
- [57] E.R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sanchez, J. Contreras-Garcia, A.J. Cohen, W. Yang, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 6498.
- [58] A. Otero-de-la-Roza, J. Contreras-Garcia, E.R. Johnson, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 12165.
- [59] E.R. Johnson, A. Otero-de-la-Roza, J. Chem. Theor. Comput. 8 (2012) 5124.
- [60] R.A. Boto, et al., Theor. Chem. Acc. 136 (2017) 139.
- [61] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, VMD - Visual molecular dynamics, J. Mol. Graph. 14 (1996) 33–38.
- [62] A. Otero-de-la-Roza, E.R. Johnson, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 185 (2014) 1007–1018.
- [63] A. Otero-de-la-Roza, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 180 (2009) 157–166.
- [64] R.F.W. Bader, Atoms in Molecules, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [65] R.F.W. Bader, T.T. Nguyen-Dang, Y. Tal, Rep. Prog. Phys. 44 (1981) 893.
- [66] P. Mori-Sánchez, A. Martín Pendás, Luaña, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 14721.
- [67] N.V. Smith, Phys. Rev. B 3 (1971) 1862.
- [68] H. Ehrenreich, H.R. Phillips, Phys. Rev. 128 (1962) 1622.
- [69] F. Wooten, Optical Properties of Solids, Academic press, New York, 1972.
- [70] Sonali Saha, T.P. Sinha, Abhijit Mookerjee, Phys. Rev. B 62 (2000) 8828.
- [71] Pavel Krinitsin, et al., Cryst. Growth Des. 19 (2019) 1805–1814.