



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Physique de l'état solide

Par :

M^r BOUKRI Khaled

Sur le thème

MgIn₂Se₄ sous contraintes, étude des liaisons fortes et faibles, étude ab initio

Soutenue publiquement le 06 mars 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

| | | | |
|-----------------------------------|------------|-----------------------|--------------------|
| M ^r CHIKHAOUI Abdelhak | Professeur | Université de Tlemcen | Président |
| M ^r OUAHRANI Tarik | Professeur | E.S.S.A. de Tlemcen | Directeur de thèse |
| M ^r LASRI Boumédiène | Professeur | Université de Saida | Examineur |
| M ^r MERAD Abdelkrim | Professeur | Université de Tlemcen | Examineur |
| M ^r BENABADJI M. Kerim | MCA | E.S.G2.E. d'Oran | Examineur |

Remerciements

Dans ces quelques lignes, j'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse, **Mr Tarik OUAHRANI** Professeur à l'École supérieure des sciences appliquées qui m'a dirigé et encadré durant mon travail ainsi que de m'avoir proposé un sujet aussi passionnant qu'intéressant. Sa disponibilité permanente, son aide et sa compétence m'ont été d'un grand secours et soutien.

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des membres du jury. J'adresse toute ma reconnaissance à Mr **Abdelhak CHIKHAOUI**, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je tiens à exprimer ma gratitude à Mr **Boumédiène LASRI** Professeur à l'Université de Saida et Mr **Abdelkarim E. MERAD** Professeur à l'Université de Tlemcen et Mr **M. Kerim E. BENABADJI** Maître de Conférences A à E.S.G2.E. d'Oran, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail et également pour le profond intérêt qu'ils ont exprimé à l'égard de ces recherches.

Mes derniers remerciements vont à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce travail.

Dédicace

À mon père, ma mère, ma femme et mes deux chères
filles Rihem et Ritedj.

À mes soeurs et mes frères et à tous ceux qui me sont chers.

Résumé

Le sujet de cette thèse porte sur l'étude de l'effet de la pression hydrostatique sur le composé MgIn_2Se_4 . Afin de réaliser cet objectif, nous avons effectué une étude ab-initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les résultats relatifs à la stabilité dynamique montrent que MgIn_2Se_4 se cristallise aux conditions ambiantes dans la structure rhomboédrique $R\bar{3}m$. Du fait de la nature compressible du composé étudié, ce dernier subit plusieurs transformations structurales selon la séquence : spinelle direct \rightarrow spinelle inverse \rightarrow LiTiO_2 -type $\rightarrow \bar{I}4$. Toutefois, l'inclusion de l'effet thermique montre que la structure du spinelle directe $Fd\bar{3}m$ est métastable. Aussi, l'analyse dynamique via les spectres de phonon montre que seule la transition vers la structure inverse et de là vers celle de type LiTiO_2 est favorable. Notre travail donne aussi une vue sur l'évolution des gaps et de leur collapse lors de l'application de la pression sur le MgIn_2Se_4 . Enfin, les approches (AIM) et (NCI) ont aussi permis de visualiser les propriétés de la liaison chimique et donner une explication adéquate liant des interactions subsistantes dans le composé à son comportement envers la pression appliquée.

Mots-clés

Pression hydrostatique, condition de stabilité, méthode topologique de la densité électronique.

Abstract

The subject of this thesis is the study of the effect of hydrostatic pressure on the compound MgIn_2Se_4 . In order to achieve this goal, we performed an ab-initio study based on density functional theory (DFT). The dynamic stability results show that MgIn_2Se_4 crystallizes at room temperature in the rhombohedral structure $R\bar{3}m$. Due to the compressible nature of the studied compound, the latter undergoes several structural transformations according to the sequence of direct spinel \rightarrow inverse spinel \rightarrow LiTiO_2 -type \rightarrow $\bar{I}4$. The inclusion of the thermal effect, on the other hand, demonstrates that the direct spinel structure $Fd\bar{3}m$ is metastable. Also, dynamical analysis via phonon spectra shows that only the transition to the inverse structure and from there to that of the LiTiO_2 -type is favorable. Our findings also shed light on the evolution and collapse of gaps when MgIn_2Se_4 is subjected to pressure. Finally, the (AIM) and (NCI) approaches have also permitted to visualize the properties of the chemical bond and to provide an adequate explanation linking the interactions remaining in the compound to its behavior towards the applied pressure.

keywords

Hydrostatic pressure, stability conditions, topological analysis of the electron density method.

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Remerciements | i |
| Résumé | iii |
| abstract | iv |
| Introduction Générale | 1 |
| Bibliographie | 7 |
| 1 Généralités sur les structures $A^{II}M_2^{III}X_4^{VI}$ | 7 |
| 1.1 La famille de composés $A^{II}M_2^{III}X_4^{VI}$ | 13 |
| 1.1.1 Les structures à un degré d'inversion égale à $x = 0$ | 14 |
| 1.1.2 Les structures à un degré d'inversion égale à $x = 0.5$ | 16 |
| 1.1.3 Les structures à un degré d'inversion égale à $x = 1$ | 17 |
| 1.1.4 La structure quadratique dans la famille AM_2X_4 | 19 |
| 1.2 Les composés MgM_2X_4 | 22 |
| Bibliographie | 27 |
| 2 Cadre théorique : Concepts théoriques, étude de la stabilité dynamique et analyse de la densité électronique | 31 |
| 2.1 Bref rappel sur théorie de la fonctionnelle de la densité (<i>DFT</i>) | 31 |
| 2.2 Condition de stabilité | 35 |
| 2.2.1 La relation de dispersion | 37 |
| 2.2.1.1 Cas unidimensionnel | 37 |
| 2.2.1.2 Cas à trois dimension et la matrice dynamique | 42 |
| 2.3 Analyse de la densité électronique par la méthode AIM | 43 |
| 2.3.1 La densité électronique | 46 |
| 2.3.2 Analyse topologique de la densité électronique | 46 |
| 2.3.3 Points critiques dans l'approche AIM | 53 |
| 2.3.4 Laplacien et analyse de la densité de charge dans la zone de la liaison | 57 |

| | |
|--|------------|
| Bibliographie | 59 |
| 3 Résultats et discussions | 61 |
| 3.1 Détail de calculs | 62 |
| 3.2 Propriétés structurales de MgIn_2Se_4 | 65 |
| 3.2.1 Représentation des structures | 65 |
| 3.2.2 Zone de Brillouin | 70 |
| 3.2.3 Optimisation de la structure | 72 |
| 3.2.3.1 Stabilité à l'état statique | 72 |
| 3.2.3.2 Stabilité dynamique | 78 |
| 3.2.4 Etude de la transition de phase de MgIn_2Se_4 | 80 |
| 3.3 Propriétés électroniques de MgIn_2Se_4 | 87 |
| 3.3.1 Structure de bande électroniques | 88 |
| 3.3.2 Analyse de la densité de charge du MgIn_2Se_4 à pression ambiante | 93 |
| 3.3.2.1 Ionicité et bulk local du MgIn_2Se_4 | 93 |
| 3.3.2.2 Analyse des interactions non covalents dans la phase à pression ambiante de MgIn_2Se_4 | 100 |
| Bibliographie | 104 |
| Conclusion Générale | 106 |

Table des figures

| | | |
|------|--|----|
| 1.1 | Représentation schématique de la structure a) Normale b) Partiellement inverse c) Totalement inverse du LiMn_2O_4 [10] | 10 |
| 1.2 | La structure spinelle normale du AM_2X_4 tel que ($X = S, Se, Te$) [22] | 15 |
| 1.3 | la cellule unitaire de MgIn_2Se_4 dans sont sa structure $R\bar{3}m$ | 18 |
| 1.4 | structure cristalline a) MgIn_2S_4 paramètre d'inverse 0.75 b) inverse spinelle Imma c) Phase LTO à haute pression [32] | 20 |
| 1.5 | Relation groupe–sous groupe de la réduction symétrique de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ [33] | 21 |
| 1.6 | Structures cristallines de type OVCs a) structure chalcopyrite défective (D.C) b) structure à défauts ordonnée stanite c) structure ordonnée pseudo-cubique [34] | 23 |
| 2.1 | Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) | 34 |
| 2.2 | la représentation de la chaîne linéaire à deux atome par maille | 38 |
| 2.3 | Branches optique et acoustique pour une chaîne linéaire diatomique | 41 |
| 2.4 | Relations de dispersion densité d'états des phonons de spinelle MgAl_2O_4 [14] | 44 |
| 2.5 | Représentation de $\rho(r)$ de GaP dans sa structure wurtzite | 47 |
| 2.6 | Tracé de contours de la densité de charge du GaP dans le plan 110 en Bohr ($a.u$) | 48 |
| 2.7 | Explication de la construction du chemin du gradient : de petit segment à un chemin continu | 50 |
| 2.8 | Schématisation du champ de gradient de GaP wurtzite superposé sur le contour de densité de charge en Bohr ($a.u$) | 51 |
| 2.9 | Bassins atomique de Ga et P dans la structure GaP wurtzite en Bohr ($a.u$) | 53 |
| 2.10 | Rang et signe de différents points critiques | 56 |
| 3.1 | Test de convergence de l'énergie de coupure pour les cinq structures de MgIn_2Se_4 | 65 |
| 3.2 | Représentation schématique de la structure MgIn_2Se_4 sous forme de polyèdre | 67 |
| 3.3 | Zone de Brillouin des structures rhomboédrique (a), orthorhombique (b) et (c) cubique à face centré. | 71 |
| 3.4 | Énergie électronique en fonction du volume pour les cinq structures de MgIn_2Se_4 : Structure lamellaire rhombohedrique $R\bar{3}m$, Spinelle directe, Spinelle inverse, Orthormobique LiTiO_2 , Défective $I\bar{4}$ par l'approximation LDA+D3 | 73 |

| | | |
|------|--|-----|
| 3.5 | Énergie électronique en fonction du volume pour les cinq structures de MgIn_2Se_4 : Structure laméllaire rhombohedrique $R\bar{3}m$, Spinnelle directe, Spinnelle inverse, Orthormobique LiTiO_2 , Défective $I\bar{4}$ par l'approximation GGA-PBE+D3 . . . | 74 |
| 3.6 | Évolution du volume et paramètres de réseaux normalisés en fonction de la pression pour les phases suivantes : $R\bar{3}m$ (a), spinnelle inverse $Imma$ (b), $Fd\bar{3}m$ (c), $Imma$ LiTiO_2 -type(d), and $I\bar{4}$ (e), structures. Cercles, croix et carrés représenté en a/a_0 , b/b_0 , and c/c_0 , respectivement. | 78 |
| 3.7 | Relation de dispersion et densité d'états partielles pour MgIn_2Se_4 dans la phase $R\bar{3}m$ à la pression zéro | 79 |
| 3.8 | Énergie libre de Gibbs en fonction de la pression pour les structures polymorphiques de MgIn_2Se_4 : spinnelle invese, spinnelle directe, LiTiO_2 , défective $I\bar{4}$ | 85 |
| 3.9 | Relation de dispersion de la structure $R\bar{3}m$, spinnelle inverse | 86 |
| 3.10 | Relation de dispersion de la structure spinnelle directe et la structure de type LiTiO_2 | 87 |
| 3.11 | Structure de bande d'énergie des polymorphes de MgIn_2Se_4 | 90 |
| 3.12 | Structure de bande d'énergie des polymorphes de MgIn_2Se_4 sous pression hydrostatique avec l'approximation HSE06 | 90 |
| 3.13 | Structure de bande d'énergie des polymorphes de MgIn_2Se_4 sous pression hydrostatique avec l'approximation GGA-PBE+D3 | 91 |
| 3.14 | Variation du gap en fonction de la pression des structures des trois phases polymorphiques de MgIn_2Se_4 | 92 |
| 3.15 | Le champ de gradient superpose sur les contours de densité de charge de MgIn_2Se_4 à pression ambiante | 95 |
| 3.16 | Représentation 3D de l'isosurface du RDG=0.5, de la phase $R\bar{3}m$ en représentant. Le bleu, les forces attractives dues au liaisons covalents et ioniques, en rouge une délocalisation de quelques forces répulsives, le vert représente des forces faibles(dite forces non covalent). Ici elle ne le sont pas de type van der Waals | 102 |

Liste des tableaux

| | | |
|-----|---|----|
| 3.1 | Les coordonnées cristallographiques des atomes pour les polymorphes de MgIn_2Se_4 | 68 |
| 3.2 | Coordonnées cristallographiques des atomes pour les structures polymorphiques de MgIn_2Se_4 | 69 |
| 3.3 | Les paramètres de maille, le volume de la cellule unitaire (V_o), le module de compressibilité $B(\text{GPa})$ et sa dérivée (B') du composé MgIn_2Se_4 dans les cinq phases. Ces derniers sont comparés à d'autres résultats expérimentaux (Expt) et théoriques. (Theor). | 75 |
| 3.4 | Fréquences Vibrationnelles en cm^{-1} au point Γ de la structure à zéro pression $R\bar{3}m$ calculées par LDA+D3 and GGA-PBE+D3.. | 80 |
| 3.5 | Valeurs de gap (E_g) pour les différent phases de MgIn_2Se_4 : $R\bar{3}m$, spinelles inverse et spinelle directe en fonction de la pression appliquée, E_g et p sont en eV et GPa respectivement | 91 |
| 3.6 | Partition par QTAIM de la phase $R\bar{3}m$ de MgIn_2Se_4 | 97 |

Introduction Générale

Divers nouveaux phénomènes ont émergé lorsque l'application des pressions sont devenues réalisables aux laboratoires et, en conséquence, l'accent de la recherche à haute pression a également progressé avec le temps. Les premières investigations ont été orientées vers l'étude des transitions structurelles [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8] et changements dans les propriétés physiques, telles que le magnétisme [9, 10, 11], les transitions métal-isolant [12] et la supraconductivité [13, 14, 15, 16, 17], car ces phénomènes peuvent se produire à relativement faible pression. Bien que de telles études restent une partie de la recherche générale, la possibilité d'atteindre des pressions plus élevées ont poussé la recherche dans d'autres domaines. La synthèse de composés atypiques est particulièrement intéressante. Par exemple, au lieu de former H_2S , H et S peuvent produire un composé H_3S supraconducteur avec une température critique T_c , aussi élevée que 203 K sous pression [18, 19, 20, 21, 22, 23, 24]. De même, une grande variété de composés atypiques, tels que $NaCl_3$ [25], LiN_5 [26, 27], LaH_{10} [28, 29, 30, 31, 32, 33], Fe_3Xe [34], CsF_3 [35] et Na_2He [36], ont été prédits ou synthétisés sous haute pression. La découverte d'une pléthore de composés atypiques et leurs variations structurelles non intuitives montrent comment une pression frappante peut altérer et enrichir la chimie.

Dans l'optique de cette problématique, on s'intéresse dans cette étude aux composés de structures stoechiométriques de type AM_2X_4 . Cela a été sélectionné en priorité, car ils ont fait l'objet d'une attention particulière, tant du point de vue structural que du point de vue de certaines de leurs propriétés physiques et chimiques. Elles constituent une famille très

vaste de matériaux. À l’instar de tous les ternaires, elles sont caractérisées par des propriétés très intéressantes aussi bien sur le plan fondamental que pour des applications industrielles [37, 38, 39, 40]. Citons par exemple, les propriétés du ferromagnétisme et antiferromagnétisme [41], la coexistence de la transparence et la conductivité [42], la supraconductivité [43], et enfin la ferroélectricité [44]. En vue de l’ensemble de ces propriétés, de nombreuses applications ont été explorées, mettant en évidence un développement énorme au niveau de méthodes de synthèse. En général, celles-ci sont basées sur les conditions de croissance liées dans la plupart des cas à une température précise [45, 46, 47, 48]. Ce lien étroit entre les conditions de synthèse utilisées et les composés formés représente sans doute l’origine de différentes phases stables et métastables qui peuvent potentiellement émerger de l’expérience. À titre d’exemple, lorsque la croissance est réalisée à basse température, les deux types de structures spinelle cubique et hexagonale peuvent coexister avec la structure stœchiométrique AM_2X_4 . Par contre, pour la croissance à des températures de plus en plus hautes, les phases orthorhombiques et rhomboédriques sont synthétisées [49]. Par ailleurs, l’application de la pression hydrostatique à la place de la température ou bien la combinaison des deux facteurs a réveillé l’attention les deux communautés physiques et chimiques. En effet, l’application de pression de quelque giga pascal joue un rôle significatif dans la réorganisation atomique et structurale de ces composés AM_2X_4 . Cette réorganisation sert à mettre en disposition des propriétés innovantes (voir la référence [49]).

Cependant, les difficultés ne sont pas négligeables, car certains obstacles entravent le déroulement de ces transformations induites par la pression, et cela, d’une manière générale. Donc, de nombreuses études ont été menées pour surmonter ces difficultés (voire par exemple la référence [50]), qui portent particulièrement sur le mécanisme de chemins de transition qui se basent sur les différents aspects thermodynamiques sont actuellement faisables à simuler, c’est ce que montre la référence. Ces études ont proposé que le mécanisme et le profil d’énergie correspondants à ces transitions soient liés uniquement aux processus cinétiques de

la transformation.

De même, des mesures très précises ont été faites pour différentes valeurs de pression et de température. Cela montre que l'étude des phases métastables émergent nécessite également un modèle cinétique à suivre. C'est-à-dire un modèle caractérisé par une variable temporelle. Ainsi, dans le même contexte que cette idée, d'autres phénomènes cinétiques sont véritablement difficiles à modéliser, ceci est dû par exemple à la présence des transformations non-équivalentes pour des échantillons à la fois sous forme de monocristal, et d'autres fois sous forme de poudres.

Par ailleurs, on peut citer également des difficultés en termes de modélisation due cette fois-ci à la coexistence de plusieurs phases pour des valeurs de pression assez importantes. À l'issue de cette situation, différentes polymorphes peuvent apparaître tout au long des périodes de l'expérience, dans laquelle l'échantillon est toujours soumis à une même pression sélectionnée. Pour toutes ces raisons, des modèles phénoménologiques ainsi que des aspects théoriques ont été particulièrement établis lors d'une émergence des phases métastable. Elles sont considérées comme outils destinés à modéliser et analyser les expériences sous l'effet de la pression, et contribuent aussi à une compréhension globale de la séquence polymorphique lors de transition de phase de type structurelle.

La connaissance des comportements des phases à haute pression des cristaux de la famille AM_2X_4 nécessite une analyse approfondie sur deux contextes, la première sur les constituants microscopiques et la deuxième sur l'observation polymorphique. Pour ce faire, on peut citer tout d'abord, sur le plan expérimental, des recherches qui portent sur le comportement de composés sous conditions extrêmes de certains nombres de ces composés caractérisés par la stoechiométrie AM_2X_4 , voir par exemple les références [49], et [51, 52, 57, 54, 55]. De même, sur le plan théorique, des calculs menés avec différentes type de procédure, nous citons à titre d'exemple, des calculs sur les équations d'état, et la stabilité, que ce soit par la dispersion des phonons, et même en regardant les propriétés élastiques du composé étudiées (voire le livre

de Manjón *et al.*). Notons que ces calculs ont été faits pour un nombre important de spinelles ayant des structures cubiques et d'autres ayant des structures non cubiques. En plus, il y a aussi des calculs sur des structures post-spinelles de ces composés (Ceci est mentionné dans le livre Manjón *et al.* [49]). Des études similaires sur des composés contenant l'anion Se ont également été réalisées par López-Moreno *et al.* [56] et Errandonea *et al.* [57]. La plupart de ces études signalent le rôle crucial joué par les polyèdres cationiques ainsi que la disposition des sites interstitiels. C'est-à-dire les sites tétraédriques et octaédriques qui forment la cellule unitaire d'un matériau très particulier. Toutefois, ces études manquent un aspect crucial de l'analyse, c'est ce qui concerne la relation entre la structure chimique et ces constituants au niveau atomique, qui reste jusqu'à nos jours indispensables. Une telle analyse peut ouvrir de nouveaux chemins pour une meilleure compréhension de l'effet de la pression sur ces composés.

Dans le contexte d'analyser les transitions de phase dans les ternaires de type AM_2X_4 , on a commencé à utiliser des modèles théoriques, purement quantiques, l'une de ces outils, la théorie quantique des atomes dans les molécules (QTAIM) [58] ainsi que les bases de cristaux chimiques [59]. Cet outil a démontré par exemple dans les composés oxydes que l'anion d'oxygène ayant un volume important, on peut y considérer cet atome comme le responsable des effets dus à la pression hydrostatique [60, 61]. Cependant, lorsque la contribution des anions et des cations sont presque égales en termes de volume dans la cellule unitaire, comme dans le cas de sulfures et de sélénures par exemple, les compressibilités atomiques dans ces composés peuvent varier considérablement d'un composé à un autre [62, 63]. Dans des travaux antérieurs menés sur spinelle inverse $MgIn_2S_4$ [64], on a constaté que la compressibilité locale (dite aussi atomique) montre que l'anion de soufre (agit de la même manière que l'anion oxygène dans les oxydes spinelles) est le plus affecté par l'application de la pression hydrostatique. Cependant, étant donné la nature des matériaux, on pense que ce comportement ne reste valable que pour le groupe des matériaux plutôt ioniques. L'idée à creuser

est d'analyser ce qui se passe si par exemple, on remplace dans le MgIn_2Se_4 l'anion S par le Se dans une même stœchiométrie. Pour ce faire, la présente étude s'intéresse au composé à base de sélénium (MgIn_2Se_4). Ce matériau se caractérise par une structure particulièrement complexe. Contrairement au MgIn_2S_4 [64], dont le désordre est traduit uniquement au niveau de l'échange cationique intrinsèque entre Mg^{2+} et In^{3+} vis-à-vis de l'occupation des sites tétraédriques (tet) et octaédriques (oct), le MgIn_2Se_4 a une structure plus complexe. Des études expérimentales récentes ont montré que ce composé dispose d'une cellule unitaire caractérisée par une distribution tout à fait remarquable dont les positions des anions Se^{2-} et celles des cations (Mg et In) sont alternativement désordonnés tout au long de la direction cristallographique [001], Il s'agit de la représentation de séquence lamellaire suivante : $(\text{In})_{\text{oct}}\text{-Se}(\text{In})_{\text{tet}}\text{-Se}(\text{Mg})_{\text{tet}}\text{-Se} \dots \text{Se}(\text{In})_{\text{oct}}$. Elle est similaire à celle qui a été observé pour le ZnIn_2S_4 [65]. Cette distribution met en évidence une haute concentration de défauts anti-sites, caractérisée par une faible énergie de formation des défauts. Pour cette raison, le MgIn_2Se_4 est considéré comme étant le composé le plus adéquat pour étudier les effets des défauts antisites $\text{M}^{2+} \rightleftharpoons \text{M}^{3+}$ [66, 67]. Ces dispositions atomiques particulières favorisent de nombreuses applications dans le domaine des nanostructures [68], ainsi elle motive d'autres études expérimentales et théoriques pour divulguer ces propriétés intéressantes. Notons que beaucoup d'entre eux ne sont pas encore comprise.

D'une manière globale, nous nous focalisons sur deux axes, le premier, repose sur la détermination de paramètres fondamentaux caractérisant les différentes propriétés à savoir : les propriétés structurales, les propriétés de la liaison chimique ainsi que électroniques. Cela est déterminé à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [69, 70, 71]. Le second point, se focalise plutôt sur l'évaluation de l'effet de pression sur la structure rhomboédrique du MgIn_2Se_4 et ces polymorphes. Nous verrons que l'application de la pression sur la phase stable du MgIn_2Se_4 affecte sa structure comme si l'arrangement atomique des tétraèdres est changé. Ce changement sera analysé d'un point de vue atomique en utilisant les procédures de

QTAIM et l'approche de l'interaction non-covalente (NCI) [72]. De cette manière, nous pouvons donc tirer beaucoup d'information liées à la liaison chimique. Cette thèse est composée de trois chapitres :

- Le premier chapitre est spécialement consacré à la présentation des structures de type AM_2X_4 . Nous verrons comment l'impact du degré d'inversion est crucial sur la détermination de la nature de la structure cristalline de ces composés. Nous faisons, ensuite, une étude détaillée sur la famille de composé $A^{\text{II}}M_2^{\text{III}}X_4^{\text{VI}}$ en illustrant ses différentes structures cristallines, et leur lien avec le degré d'inversion. Nous entamons, enfin, l'étude du composé $MgIn_2X_4$, en citant des travaux antérieurs et présentons un bref état d'art sur cette structure.
- Le second chapitre est réservé à la présentation du cadre théorique dans lequel nous allons donner un aperçu bref sur la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT). Puis, nous allons faire une étude détaillée sur les conditions de stabilité basée principalement sur la fonction de Gibbs. Nous verrons comment introduire l'effet de la température dans nos courbes de stabilité. Et finalement, on entamera une analyse approfondie de la densité de charge par le biais de la méthode AIM [58].
- Le dernier chapitre sera consacré aux résultats obtenus et leurs interprétations. Ces résultats représentent les propriétés structurales et les transitions de phases induites lors de l'application de pression. Aussi les propriétés électroniques y compris les structures de bande et finalement l'étude de la densité de charge à l'aide d'une approche dite topologique. Le manuscrit finit par une conclusion et des perspectives.

Bibliographie

- [1] M. I. McMahon and R. J. Nelmes, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, **35**, 943–963. page [1](#).
- [2] R. J. Hemley, A. P. Jephcoat, H. K. Mao, L. C. Ming and M. H. Manghnani, *Nature*, 1988, **334**, 52–54. page [1](#).
- [3] J. P. Itie and al., *Phys. Rev. Lett.*, 1989, **63**, 398–401. page [1](#).
- [4] M. Nunez Regueiro, L. Marques, J. L. Hodeau, O. Bethoux and M. Perroux, *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **74**, 278–281. page [1](#).
- [5] V. D. Blank and al., *Carbon*, 1998, **36**, 319–343. page [1](#).
- [6] V. Iota, *Science*, 1999, **283**, 1510–1513. page [1](#).
- [7] X. Yong and al., *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, 2016, **113**, 11110–11115. page [1](#).
- [8] C. S. Yoo and al., *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **83**, 5527–5530. page [1](#).
- [9] J. F. Lin and T. Tsuchiya, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2008, **170**, 248–259. page [1](#).
- [10] I. S. Lyubutin and al., *Am. Mineral.*, 2013, **98**, 1803–1810. page [1](#).
- [11] J. F. Lin and al., *Phys. Rev. B*, 2006, **73**, 113107. pages [1](#).
- [12] H. G. Drickamer and C. W. Frank, *Electronic Transitions and the High Pressure Chemistry and Physics of Solids*, Springer, 2013. page [1](#).
- [13] C. Buzea and K. Robbie, *Supercond. Sci. Technol.*, 2005, **18**, R1–R8. pages [1](#)
- [14] J. S. Schilling, *High Press. Res.*, 2006, **26**, 145–163. page [1](#).
- [15] M. Sakata, Y. Nakamoto, K. Shimizu, T. Matsuoka and Y. Ohishi, *Phys. Rev. B*, 2011, **83**, 220512. page [1](#).
- [16] T. Matsuoka and al., *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **100**, 197003. page [1](#).

- [17] X. J. Chen and al., *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 077002. page 1.
- [18] Y. Li, J. Hao, H. Liu, Y. Ma, *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**, 174712. page 1.
- [19] D. Duan and al., *Sci. Rep.*, 2014, **4**, 6968. page 1.
- [20] A. P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, V. Ksenofontov and S. I. Shylin, *Nature*, 2015, **525**, 73–76. page 1.
- [21] I. Errea and al., *Phys. Rev. Lett.*, 2015, **114**,157004. pages 1.
- [22] R. Akashi, W. Sano, R. Arita, and S. Tsuneyuki, *Phys. Rev. Lett.*, 2016, **117**, 075503. 1
- [23] X. Li, H. Liu and F. Peng, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 28791–28796. page 1.
- [24] I. Errea and al., *Nature*, 2016, **532**, 81–84. page1.
- [25] W. W. Zhang and al., *Science*, 2013, **342**, 1502–1505. 1.
- [26] F. Peng, Y. Yao, H. Liu and Y. Ma, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, **6**, 2363–2366. page 1.
- [27] Y. Shen and al., *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 14204. page 1.
- [28] R. J. Hemley, M. Ahart, H. Liu and M. Somayazulu, *Proceedings of the International Symposium -Superconductivity and Pressure : A Fruitful Relationship on the Road to Room Temperature Superconductivity (ed. Alario- Franco, M. A.)*, (Fundación Ramón Areces, 2019), 199–213 . pages 1.
- [29] H. Liu, I. I. Naumov, R. Hoffmann, N. W. Ashcroft and R. J. Hemley, *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, 2017, **114**, 6990. page 1.
- [30] M. Somayazulu and al., *Phys. Rev. Lett.*, 2019, **122**, 2019, 027001. page 1
- [31] F. Peng, and al., *Phys. Rev. Lett.*, 2017, **119**, 107001. page 1
- [32] A. P. Drozdov and al., *Nature*, 2019, **569**, 528–531. pages 1.
- [33] Z. M. Geballe and al., *Chem. Int. Ed.*, 2018,**57**, 688–692. page 1.
- [34] L. Zhu, H. Liu, C. J. Pickard, G. Zou and Y. Ma, *Nat. Chem.*, 2014, **6**, 644–648. page 1.
- [35] M. S Miao, *Nat. Chem.*, 2013, **5**, 846–852. page 1.
- [36] X. Dong and al., *Nat. Chem.*, 2017, **9**, 440–445. page 1.
- [37] X. Liu, H. Wang, B. Lavina, B. Tu, W. Wang and Z. Fu, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 5986-5992. page 2.

- [38] A. Govindaraj, E. Flahaut, C. Laurent, A. Peigney, A. Rousset and C. N. R. Rao, *J. Mater. Res.* 1999, **14**, 2567. page 2.
- [39] G. Gusmano, G. Montesperelli, E. Traversa and G. Mattocono, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76**, 743. page 2.
- [40] T. Irifune, K. Fujino and E. Ohtani, *Nature*, 1991, **349**, 409. page 2.
- [41] N. W. Grimes, *Phys. Technol.*, 1975, **6**, 22. pages 2.
- [42] M. Dekkers, G. Rijnders and D. H. A. Blank, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 021903. page 2
- [43] J. Akimoto, Y. Gotoh, K. Kawaguchi and Y. Oosawa, *J. Solid. State Chem.*, 1992, **96**, 446. pages 2.
- [44] Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, J. P. He, T. Arima and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **96**, 207204. pages 2.
- [45] M. E. Hills, D. C. Harris and C. K. Lowe-Ma, *J. Phys. Chem. Solids.*, 1987, **48**, 501-507. page 2.
- [46] H. J. Berthold and K. Köhler, *Z. Anorg Allg. Chem.*, 1981, **475**, 45-49. page 2.
- [47] K. T. Kaifuku, I. Aksenov and K. Sato, *Jap J. Appl. Phys.*, 1995, **34**, 3073-3074. page 2.
- [48] N. A. Moldovyan, M. N. Markus and S. I. Radautsan, *Dokl Akad Nauk USSR*, 1989, **304**, 151-155. page 2.
- [49] *Pressure-Induced Phase Transitions in AB₂X₄ Chalcogenide Compounds*, F. J. Manjón, Ion Tiginyanu and Veaceslav Ursaki, Springer Heidelberg New York Dordrecht London, 2014. page 4.
- [50] *An Introduction to High-Pressure Science and Technology*, J. M. Recio, J. M. Menendez, and A. Otero-de-la-Roza (Eds.), CRC- Press, Boca Raton, FL, USA, 2016. page 2.
- [51] S. Asbrink, A. Waskowska, J. S. Olsen and L. Gerward, *Phys Rev. B*, 1998, **57**, 4972-4974. page 3.
- [52] I. Efthimiopoulos, T. Lochbiler, V. Tsurkan, A. Loidl, V. Felea and Y. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 769-777. page 3.
- [53] D. Errandonea, R. S. Kumar , F. J. Manjón, V. V. Ursaki and E. V. Rusu, *Phys. Rev. B*, 2009, **79(6)**, 024103 page. 4.

- [54] S. H. Wei and S. B. Zhang, *Phys. Rev. B*, 2001, **63**, 045112. [3](#).
- [55] G. Döll, M. Ch. Lux-Steiner, Ch. Kloc, J. R. Baumann and E. Bucher, *Cryst. Growth*, 1990, **104**, 593. [3](#).
- [56] S. López-Moreno, D. Errandonea, P. Rodriguez-Hernandez, and A. Muñoz, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 1765. [4](#).
- [57] D. Errandonea, A. Muñoz, P. Rodriguez-Hernandez, J. E. Proctor, F. Sapiña, and M. Bettinelli, *Inorg. Chem*, 2015, **54**, 7524. [4](#).
- [58] *Atoms in molecules : A quantum theory*, R. F. W. Bader, Clarendon Press : Oxford, U. K., 1990, 438. [6](#).
- [59] *Comparative Crystal Chemistry : Temperature, Pressure, Composition and the Variation of Crystal Structure*, R. M. Hazen and L. W. Finger, Wiley ; 1 edition, November 9, 1982. [4](#).
- [60] J. M. Recio ,R. Franco, A. M. Pendás and al., *Phys Rev B*, 2001, **63**, 184101. [4](#).
- [61] A. Martín Pendás, A. Costales, M. A. Blanco, J. M. Recio, and V. Luaña, *Phys. Rev. B*, 2000, **62**, 13970. [4](#).
- [62] A. Waśkowska, L. Gerward, J. Staun Olsen, M. Feliz, R. Llusar, L. Gracia, M. Marqués and J. M. Recio, *J. Phys : Condens Matter*, 2004, **16**, 53. .
- [63] L. Gerward, J. Z. Jiang, J. Staun Olsen, J. M. Recio and A. A. Waśkowska, *J. Alloy. Compd.*, 2005, **401**, 11-17. [4](#).
- [64] S. Belarouci, T. Ouahrani, N. Benabdallah, Á. Morales-García and R. Franco, *Phase Transitions*, 2018, **91**, 759-771. [5](#).
- [65] S. A. Lopez Rivera, A. J. Mora, D. Acosta Najarro, A. V. Rivera and R. Avila Godoy, *Semicond. Sci. Technol.* 2001, **16**, 367-371. [5](#).
- [66] L. Gastaldi, A. Maltese and S. Viticoli, *J. Cryst. Growth*, 1984, **66**, 673-675. [5](#).
- [67] K. J. Range, *Z. Naturforsch., B : Chem. Sci. B*, 1996, **51**, 1363-1364. [5](#).
- [68] F. D. Yu, L. F. Que, Z. B. Wang, Y. Zhang, Y. Xue, B. S. Liua and D. M. Gua, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 18416-18425. [5](#).
- [69] J. Srour, M. Badawi, F. E. H. Hassan and A. V. Postnikov, *Physica Status Solidi (b)*, 2016, **253**, 1472-1475. [5](#).

- [70] J. Srour, M. Badawi, F. El Haj Hassan and A. Postnikov, *J. Chem. Phys.*, 2018, **149**, 054106. [5](#).
- [71] T. Ayadi, L. Debbichi, M. Badawi, M. Said, H. Kim, D. Rocca and S. Lebague, *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.*, 2019, **114**, 113582. [5](#).
- [72] E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen and W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, **132**, 6498-6506. [6](#).

Généralités sur les structures

$A^{II}M^{III}_2X_4^{VI}$

Un nombre important de travaux de recherche ont été initialisés et consacrés à l'étude de composés de type AM_2X_4 . Cet intérêt porte sur le fait qu'ils constituent l'une des familles les plus importantes au sein des solides cristallins. Ils possèdent exclusivement un ensemble de propriétés très intéressantes et parfois quelques-unes qui peuvent être caractérisées d'exotiques, telles les propriétés magnétiques, électriques, catalytiques, si on peut citer que celle-ci [1]. En raison de ces caractéristiques, ils sont largement utilisés dans des domaines scientifiques et technologiques très variés à savoir : l'électronique, l'optoélectronique, l'énergétique... [2].

Ces composés sont des ternaires de type AM_2X_4 , définis avec un ratio de 3 cations pour 4 anions. Il s'agit de matériaux stœchiométriques dont la formule AM_2X_4 est équivalente à celle de $(AX)(M_2X_3)$. Tel que A et M, représentent les cations bivalents et trivalents respectivement, tandis que X représente un anion bivalent. Il existe différents composés ayant cette structure, on peut citer principalement les oxydes et les sulfures, mais on peut aussi trouver des séléniures et des Tellurures [3, 4, 5], cependant, ces derniers sont plutôt rares.

Dans la structure de ces composés, les cations bivalents (A) et trivalents (M) occupent des sites interstitiels, s'agissant des sites tétraédriques (T_d) et octaédriques (O_h). Cette distribution des cations dans les spinelles est essentiellement affectée par deux facteurs importants tels que la combinaison et la nature de deux cations. Notons qu'il y a aussi une forte dépendance

de cet arrangement des cations vis-à-vis des conditions externes ; notamment la température et la pression. À l'issue de cette distribution des cations, plusieurs études ont été largement effectuées afin de traiter la distribution des cations. En effet, ces études ont montré un intérêt considérable dans le domaine de la chimie de l'état solide. Grâce à celles-ci, on arrive finalement à mieux interpréter la corrélation entre la structure spinelles et ses différentes propriétés à savoir : la couleur, la diffusivité, le comportement magnétique, la conductivité, et l'activité catalytiques etc [6, 7, 8].

Il est évident que les cations bivalents A et trivalents M échangent leur site d'occupations. Ce phénomène est quantifié par le paramètre d'inversion (x), qui définit la fraction de cations trivalents en site tétraédrique. De même, ce paramètre peut définir également l'état de la fraction de cations bivalents dans le site octaédrique. Notons que la plupart des propriétés (électriques, magnétiques, réactivités ...) dépendent fortement de cette répartition. L'expression générale d'un composé de structure spinelle en incluant le degré inversion devient sous l'expression suivante :

$$(A_{1-x}M_x)[A_xM_{2-x}]X_4 \quad (1.1)$$

Dans cette expression, il est important de signaler que les parenthèses et les crochets désignent les sites tétraédriques et les sites octaédriques respectivement. Tandis que le x désigne quant à lui, le degré d'inversion qui a pour but d'identifier le type de spinelle associé. Grâce à cette expression, on peut constater que, le spinelle dit normal direct, correspond à la valeur de $x = 0$, alors que pour une valeur de paramètre d'inversion $x = 1$, est attribué à spinelle totalement inverse. Dans cette situation, les cations bivalents occupent uniquement les sites octaédriques, cependant les trivalents occupent avec la même proportion des deux sites tétraédriques et octaédriques. Cependant, pour un spinelle intermédiaire, les cations A et M se répartissent dans les deux sites cationiques, tels que le degré d'inversion peut avoir des valeurs allant de 0 jusqu'à 1. Dans le cas particulier, où le paramètre d'inversion $x = (\frac{2}{3})$, la distribution des cations sur les deux sites sera statistiquement aléatoire. Il en résulte que

le nombre de cations trivalents est égale à deux fois le nombre de cations divalents et ceci est valable pour les deux sites.

À titre d'exemple, on peut citer le spinelle typiquement normal tels que MgAl_2O_4 , FeAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 et FeCr_2O_4 . De même, on peut citer également des spinelles typiquement inverses tels que le : Fe_3O_4 , MgGa_2O_4 et MnFe_2O_4 [9].

Toutefois, il est possible de trouver des spinelles naturellement formés ou synthétiquement fabriqués. Dans de tels composés la répartition des cations n'est pas strictement celle de la structure normale ou inverse. En fait, chaque structure est associée à un degré d'inversion. Pour un tel degré d'inversion, il y aura un certain nombre de configurations atomiques, qui a pour conséquence de changer la symétrie de la cellule. Cela explique que, la symétrie $Fd\bar{3}m$ (N 227) est préservée dans le cas où $x=0$. Par exemple pour le spinelle LiMn_2O_4 [10], on a enregistré une réduction de symétrie lors d'un changement de degré d'inversion. Il s'agit de la structure rhomboédrique $R\bar{3}m$ (N 166) et la structure orthorhombique $Imma$ (N 82), pour les deux degrés d'inversion $x=0.5$ et $x=1$ respectivement. Pour plus de clarification, on donne dans la figure 1.1 la représentation schématique de trois degrés d'inversion ($x=0$, 0.5 et 1), en présentant la distribution des cations Li et Mn aux positions tétraédriques et octaédriques dans la cellule unitaire de type rhomboédrique. Théoriquement, il est possible de manipuler le degré d'inversion. Cette tâche est possible à l'aide de la cellule unitaire ou une super cellule. Il suffit de multiplier la maille de la cellule unitaire et de jouer sur la stœchiométrie des cations. Cependant, la simulation de tels systèmes est très coûteuse en matière de ressources informatiques. Par contre, d'un point de vue expérimental, il est difficile même parfois impossible de forcer une transition de la phase normale à la phase inverse. Dans ce contexte, la température est notamment la grandeur nécessaire pour forcer ces transformations ou transitions de phases.

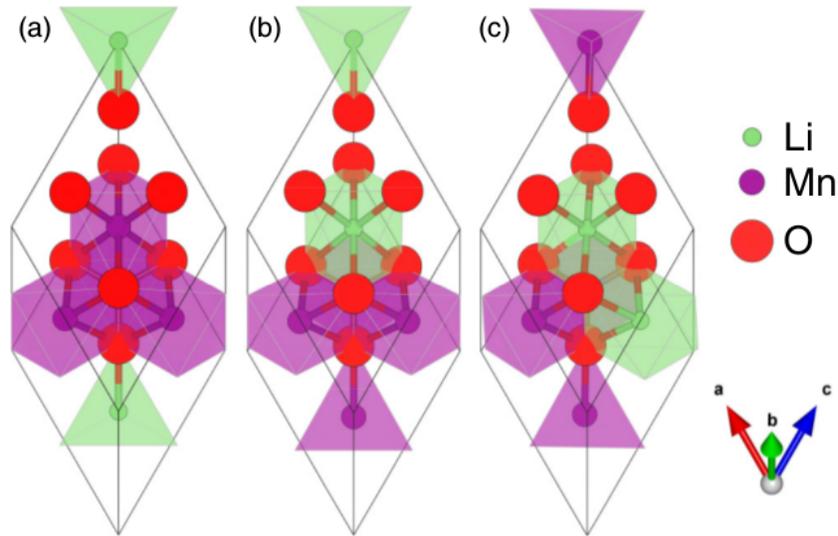


FIGURE 1.1 – Représentation schématique de la structure a) Normale b) Partiellement inverse c) Totalement inverse du LiMn_2O_4 [10]

Cependant, l'augmentation de la température a pour effet d'augmenter le paramètre de degré d'inversion trop rapidement. Donc la manipulation de telle grandeur reste très sensible. La transformation de la structure issue du changement du degré d'inversion résulte dans la plupart du temps une transition de deuxième ordre, dite aussi, transition ordre-désordre. À titre d'exemple, cette transition a été clairement remarquée dans le cas du spinelle MgAl_2O_4 [11].

Dans ce contexte, prenant l'exemple du composé MgIn_2Se_4 sujet de cette thèse. Ce composé se caractérise particulièrement par une distribution désordonnée de cations, c'est-à-dire les cations Mg^{2+} et In^{3+} occupent les sites tétraédriques et octaédriques d'une façon aléatoire. En effet, des études expérimentales montrent que ce composé dispose d'une cellule unitaire caractérisée par une distribution tout à fait remarquable, dont les positions des anions Se^{2-} et celles des cations (Mg et In) sont alternativement désordonnés tout au long de la direction cristallographique [001]. Il s'agit de la représentation de séquence lamellaire suivante : $(\text{In})_{\text{oct}}\text{-Se}(\text{In})_{\text{tet}}\text{-Se}(\text{Mg})_{\text{tet}}\text{-Se}\dots\text{-Se}(\text{In})_{\text{oct}}$. Cette distribution met en évidence une haute concentration de défauts antisites [12, 13] ayant une faible énergie de formation des

défauts. Pour cette raison, le MgIn_2Se_4 est considéré comme étant le composé le plus adéquat pour étudier les effets des défauts antisites $\text{M}^{2+} \rightleftharpoons \text{M}^{3+}$ sur les propriétés électriques et optiques.

Plusieurs études s'y sont intéressé à ce composé, parmi elles, celle de Gastaldi *et al.* [12] dans laquelle une synthèse ainsi qu'une technique de caractérisation a été largement employé pour son analyse. Ce composé était synthétisé à l'aide de la technique de la phase vapeur par transport chimique. Aussi, une méthode d'analyse des rayons X basées sur la technique de Weissenberg et Debye—Scherrer a été effectuée dans le but de le caractériser. Une telle technique a montré que le MgIn_2Se_4 possède une cellule unitaire de type Rhomboédrique, disposant des caractéristiques suivantes : ($S.G : R3m, N160, Z = 3, a = 4.03\text{Å} c = 39.70\text{Å}$).

Ces résultats sont analogues à ceux trouvés à priori par Dotzel *et al.* [14] datant de 1976. Vingt ans plus tard, les travaux de Klaus-Jürgen Range *et al.* [13] ont montré que la structure de MgIn_2Se_4 est semblable à celle de la structure MnIn_2Se_4 [15], c'est-à-dire, elle possède une structure caractérisée par un centre de symétrie. Plus précisément, le groupe d'espace de la structure cristalline est bien $R\bar{3}m$ au lieu de $R3m$. Ces résultats sont également valables pour les deux autres composés MgAl_2Se_4 et ZnIn_2S_4 [15] tels que tous leur structure a un centre de symétrie.

Il est opportun de mentionner que même la structure $R\bar{3}m$ assujettis à notre étude correspond effectivement à un certain degré d'inversion. Donc, afin de mieux représenter le composé MgIn_2Se_4 , on adopte l'expression générale sous la formule suivante :



Comme mentionné plus haut, la température est un paramètre influant sur la distribution cationique dans les composés spinelles. Cependant, d'autres études [16, 17] montrent la possibilité d'utiliser la pression pour cette tâche. Dans ce contexte, de nombreuses études théoriques basées sur des méthodes ab-initio menées sur des spinelles de type AB_2O_4 , établissent

l'effet de la pression sur les structures étudiées. Dans quelques cas d'applications, la pression conduit à une transition de phase ou parfois même à une décomposition du composé ternaire spinelle en fractions AO_2 et BO_3 [18, 19]. Des méthodes de Monté Carlo combinées avec de l'ab-initio se sont aussi focalisées sur l'étude de la distribution des cations dans les spinelles [20, 21]. Toutefois, ces études restent très rares. Le MgIn_2Se_4 présente une exception qui mérite de telles études. Une recherche avancée dans la bibliographie donne quelques travaux conventionnels sur ce composé. Par exemple, l'étude de Mahmood *et al.* [22] qui traite le MgIn_2Se_4 dans sa phase cubique métastable. Or du fait des preuves expérimentales qui stipulent clairement que ce dernier est plutôt stable dans la structure rhomboédrique [13]. Cette étude ne semble pas intéressante. A cet égard, il est donc indispensable d'étudier ce composé dans sa phase la plus stable et de même, analyser et disloquer ce que ce composé cache comme propriétés.

Pour entamer cette tâche, on va modéliser la distribution cationique, grâce à des outils basés sur des méthodes de premier principe. Ces outils utilisent des fonctions d'état comme l'énergie totale, l'enthalpie, l'énergie de Gibbs etc. Ces méthodes peuvent contribuer à une meilleure compréhension des propriétés locales et microscopiques de $(\text{Mg}_{1-x}\text{In}_x)[\text{Mg}_x\text{In}_{2-x}]\text{Se}_4$. On verra qu'une analyse détaillée des trois structures de ce composé (voir figure 1.1), permettent de dévoiler la relation entre la structure et la distribution cationique dans les phases étudiées. Par exemple, dans la structure cubique $Fd\bar{3}m$, les sites octaédriques sont occupés uniquement par les cations d'indium. Cependant, dans la structure orthorhombique $Imma$, toutes les cations de magnésium occupent les sites octaédriques donnant lieu à un spinelle de type inverse. Par ailleurs, dans la structure rhomboédrique $R\bar{3}m$, les cations de Mg se trouvent dans les deux sites octaédriques et tétraédriques avec 50% de proportion. Formant ainsi, une structure avec un degré d'inversion égale à 0.5.

1.1 La famille de composés $A^{II}M_2^{III}X_4^{VI}$

Abordant maintenant la famille des composés ternaires de la forme générale AM_2X_4 , et essayant de présenter quelques exemples de composés classifiés selon leur degré d'inversion. Cette famille englobe une gamme de matériaux très vaste avec différentes propriétés. On peut les trouver dans la nature sous la forme pure ou mélangée avec d'autres minéraux. Aujourd'hui, des nouveaux composés de ce type sont largement synthétisés [23]. Cependant, comme indiqué auparavant, un déséquilibre entre le nombre des cations et celui des anions donne un ratio de 3 cations sur 4 anions. Ceci engendre des propriétés très diverses : que ce soit le ferromagnétisme, la ferroélectricité, ou la conductivité ionique.

Les composés $A^{II}M_2^{III}X_4^{VI}$ englobe une liste de composés très vaste avec diverses structures cristallines. Toutefois, on peut distinguer trois types de structures cristallines majeures [24]. Le premier type représente les composés ayant une structure spinelle normale ou inverse. Le second rassemble plutôt des composés dérivés de la structure diamant ou de zinc blende, dites composées quadratiques. Tandis que la troisième classe, possède des structures totalement différentes à celles des deux premiers, celles-ci sont représentées par des structures lamellaires sous forme des couches (*layers*). Parmi ces composés, les oxydes spinelles sont généralement caractérisés par une structure de type spinelle normale ou inverse. Par contre, les composés $A^{II}M_2^{III}X_4^{VI}$ tels que ($X=S, Se$), sont notamment décrits par des structures défectives (quadratiques et lamellaires), sauf quelques exceptions comme les structures pour lesquelles ($M=In, X=S$), se cristallisent dans la structure spinelle inverse [25]. Parmi les composés existants, nous nous sommes étroitement intéressés au $MgIn_2Se_4$. Ce dernier montre des changements drastiques s'il est soumis à une pression hydrostatique externe. Contrairement aux oxydes spinelles, le $MgIn_2Se_4$ marque particulièrement une transition de la phase non-cubique vers une phase cubique. Donc, dans le but de présenter le contexte de travail de cette thèse, nous allons présenter quelques généralités sur les structures relatives au $MgIn_2Se_4$. Il y a trois structures majeures, il s'agit des structures pour lesquelles ($x = 0, 0.5$ et 1).

1.1.1 Les structures à un degré d'inversion égale à $x = 0$

Dans les paragraphes plus haut, nous avons mentionné que la symétrie $Fd\bar{3}m$ adopte un degré d'inversion $x = 0$, il s'agit de la structure spinelle de forme cubique [26, 27], dont la maille cristallographique est décrite à partir d'un empilement cubique à faces centrées d'anions X^{2-} . Dans cette structure, il y a des sites de symétrie octaédrique (6 voisins de même distance) et des sites de symétrie tétraédrique (4 voisins de même distance). Donc, pour 32 anions d'oxygène, on aura 32 sites octaédriques dont 16 sont occupés (sites $16d$) et 64 sites tétraédriques dont uniquement 8 sont occupés (sites $8a$). Par conséquent, la maille conventionnelle de la structure spinelle contient quant à elle, 8 motifs élémentaires ($Z=8$) de type AM_2X_4 . Une représentation de cette maille dite normale est donnée dans la figure 1.2 [22].

Aussi, il a été montré [26] qu'il existe deux origines possibles pour décrire la maille avec un site tétraédrique occupé (en $\bar{4}3m$) et un site octaédrique vide (en $\bar{3}m$). D'un autre côté, les anions ne se situent pas exactement dans les positions $(1/4,1/4,1/4)$ ou $(3/8,3/8,3/8)$ respectivement pour une origine $3m$ ou $43m$, mais, s'écartent de cette position idéale suivant la direction $\langle 111 \rangle$. En fait, les anions se situent sur un *pseudo-FCC*. Cette déviation est identifiée par un paramètre anionique u qui provoque certainement des changements cristallographiques [26], donnant lieu à des modifications dans les longueurs de liaisons, des angles, du volume des sites tétraédriques et octaédriques et de la symétrie de la coordination des polyèdres.

1.1.2 Les structures à un degré d'inversion égale à $x = 0.5$

Selon Santos *et al.* [10], la distribution cationique avec un degré d'inversion $x = 0.5$, correspond à une structure de type lamellaire. Aujourd'hui, les composés lamellaires (*layered*) forment une classe très importante des matériaux due à leurs propriétés physiques anisotropes

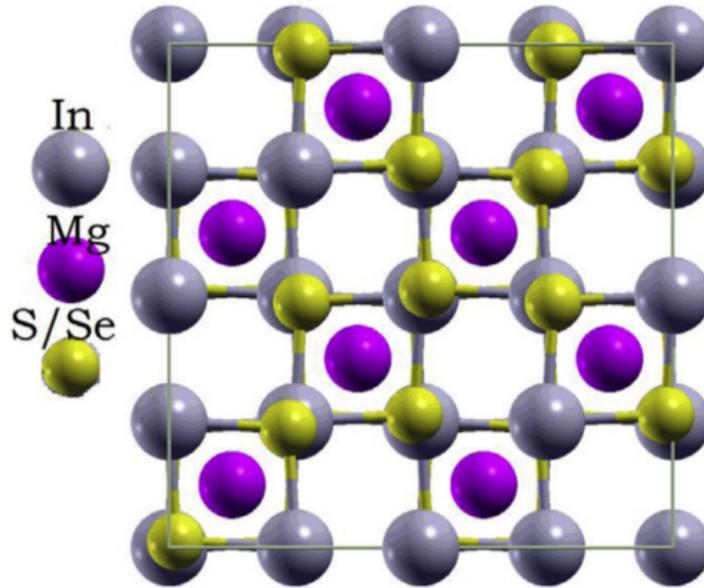


FIGURE 1.2 – La structure spinelle normale du AM_2X_4 tel que ($X = S, Se, Te$) [22]

[29]. Ils possèdent des applications propices pour le développement de photos détectrice, car ils switch les circuits photovoltaïques. Etant donné que le monde du 2D est toujours en extension, on peut dire que les études sur les composées laminaires de la forme AM_2X_4 est plutôt cruciale. Ils sont devenus le sujet de beaucoup d'études théoriques et expérimentales divulguant ainsi de nouvelles propriétés intéressantes. Later Razzetti et Lottici [28] ont publié un concept pour lequel les phases layers du $ZnIn_2X_4$ sont considérées comme étant une phase intermédiaire entre la structure quadratique et la structure spinelle. Ce concept est basé principalement sur le fait qu'un anion métallique préfère occuper des sites octaédriques. En effet, la structure quadratique est identifiée uniquement par les sites tétraédriques (3τ). Tandis que la structure spinelle se caractérise par deux sites octaédriques et un tétraédriques ($2\Omega + 1\tau$), alors que les layers possèdent deux sites tétraédriques et seulement un octaédrique ($1\Omega + 2\tau$).

Les composés *layered* peuvent former une série de structure poly type [29] en se basant sur l'empilement des ions et de la distribution des cations. Pour toutes ces formes, ils présentent en général des entités structurales communes :

- ils se construisent par des blocs, chaque bloc est notamment composé par des anions qui sont empilés dans la direction cristallographique [001].
- la cohésion entre ces blocs est assurée par les forces de Van Der Waals, ce qui explique certainement les propriétés de cleavage ou cisaillement.
- dans le centre de chaque bloc, il y a des octaèdres liés avec des tétraèdres. En fait, pour trois cations, l'une est liée à la coordination octaédrique alors que les deux autres sont liées à la coordination tétraédrique.

Ici, on s'intéresse plutôt au composé à base de sélénium (Se) ($MgIn_2Se_4$), qui appartient à la famille $A^{\text{II}}M_2^{\text{III}}X_4^{\text{VI}}$. Le $MgIn_2Se_4$ se caractérise par une structure similaire à celle du $ZnIn_2X_4$ [30]. On peut décrire sa structure comme un empilement d'anions de (Se) et de cations (Mg et In) suivant la direction [001] comme le montre la figure 1.3. Cet édifice est entièrement constitué par des couches d'anions (Se), entre lesquelles les cations (Mg et In) sont en coordination tétraédrique et octaédrique ($Z=3$). Il s'agit d'une séquence lamellaire sous la forme suivante : $In_{oct} - Se(In)_{tet} - Se(Mg)_{tet} - Se... - Se(In)_{oct}$. Possédant ainsi, une symétrie rhomboédrique $R\bar{3}m$ comme le montre la figure 1.3. Notons qu'entre les couches d'atomes (Se), la cohésion est assurée uniquement par les interactions de Van Der Waals. Cette faible liaison est à l'origine de la forte cleavage suivant les plans parallèles aux plans (001). De nombreuses propriétés physiques résultent de cet arrangement particulier des atomes. La plus importante, c'est bien la grande concentration des défauts anticite [12, 13]. Ces défauts ont pour effet de favoriser des applications dans le domaine de nanostructure [29]

1.1.3 Les structures à un degré d'inversion égale à $x = 1$

Pour un degré d'inversion $x = 1$, la structure spinelle est totalement inversée. La notion qui permet de préciser la description du spinelle normal et spinelle inverse a été introduite

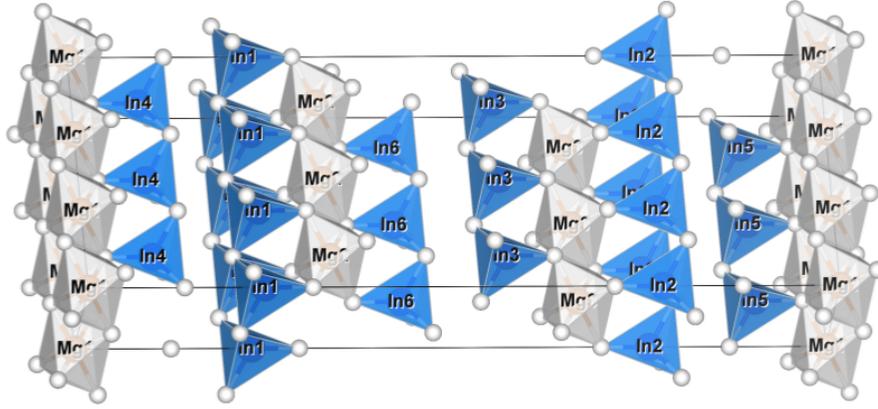


FIGURE 1.3 – la cellule unitaire de MgIn_2Se_4 dans sa structure $R\bar{3}m$

par Verley et Heilmann [31]. Cette notion caractérise la distribution des cations dans les sites tétraédriques et octaédriques. Il est nécessaire de noter que certaines études théoriques et expérimentales avaient montré que la structure spinelle dans sa forme inverse est plus stable que celle du spinelle direct, notamment pour la structure MgIn_2S_4 [32]. Naturellement, cette structure est assez complexe à simuler. Seule des modèles basés sur des structures aléatoire ou même monté Carlo le rend possible.

Cependant, nous pouvons aussi décrire cette structure en utilisant la phase cubique du groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Seulement les cations bivalents occupent les sites octaédriques et la moitié des cations trivalents occupent les sites tétraédriques. Cette distribution étant de plus en moins désordonnée, il est très difficile de la simuler par le biais d'une méthode statique comme l'ab initio. Toutefois, on peut la construire en utilisant un sous-groupe de type orthorhombique $Imma$. Elle se construit à partir de la structure spinelle directe ($S.G : Fd\bar{3}m, N 227, Z = 8, \text{paramètre de réseau } a$). Cette tâche peut se faire, si on effectue des changements dans les paramètres de réseau tels que ($S.G : Imma, N 74, Z = 4, a' = a/\sqrt{2}, b' = a/\sqrt{2}$ et $c' = a$). En effet, l'adoption du sous-groupe d'espace $Imma$ est extrêmement bénéfique pour la description de cette structure pour différentes gammes de pressions. Par exemple, la structure déficiente LiTiO_2 de type LTO est aussi simulé avec le même espace

de groupe à haute pression [25]. Une représentation de la structure totalement inverse et la structure de type LiTiO_2 sont données en figure 1.4.

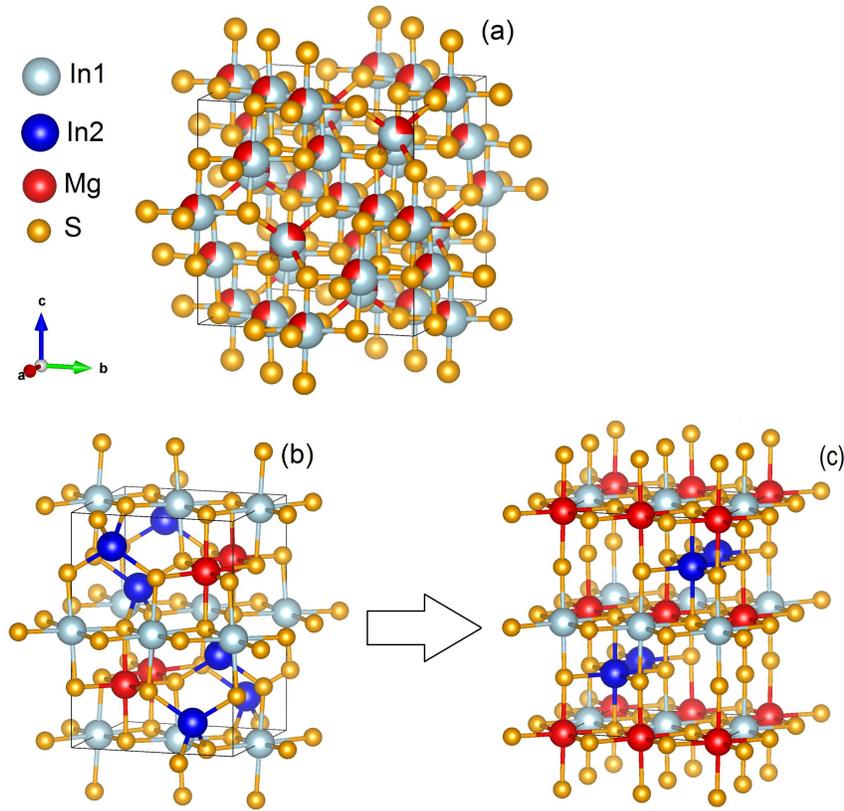


FIGURE 1.4 – structure cristalline a) MgIn_2S_4 paramètre d'inverse 0.75 b) inverse spinelle Imma c) Phase LTO à haute pression [32]

Jusqu'à présent, les spinelles abordés dans ce chapitre, ont été définis avec des degrés d'inversion pour lesquelles ($x = 0, 0.5$ et 1). Toutefois, il y a aussi d'autres formes de structures qui peuvent exister selon des relations de groupe-sous-groupe [33]. Sur la figure 1.5 on montre que les superstructures dérivées de la structure spinelle sont différenciées suivant l'ordre de la distribution cationique, c'est-à-dire la disposition des cations aux sites A et sites B ou bien aux sein de deux sites A et B. Alors, l'application de relations groupe-sous-groupe va permettre

d'engendrer des nouvelles structures, à partir desquelles, on peut décrire efficacement la réduction de la symétrie. Et au-delà, plusieurs structures possibles peuvent avoir lieu.

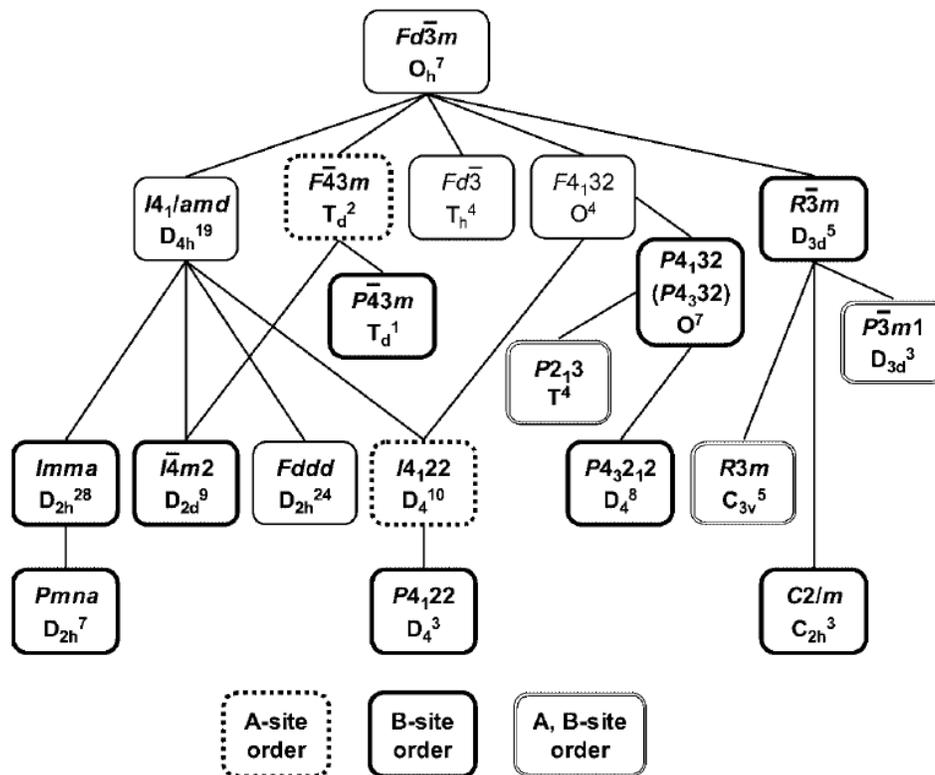


FIGURE 1.5 – Relation groupe-sous-groupe de la réduction symétrique de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ [33]

1.1.4 La structure quadratique dans la famille AM_2X_4

À l'instar de la majorité des composés ternaires AM_2X_4 , les composés $A^{\text{II}}M_2^{\text{III}}X_4^{\text{VI}}$ ont des structures tétraédriques. Dans cette structure, chaque atome a quatre plus proches voisins formant un tétraèdre plus ou moins régulier. Cependant, le fait que quelques sites atomiques soient complètement vides, les composés $A^{\text{II}}M_2^{\text{III}}X_4^{\text{VI}}$ ne présentent pas absolument de structures tétraédriques normales. C'est le cas des composés Adamantines dit défectives (OVCs)

[34]. Ils se décrivent par des structures dérivant de la structure zinc blende ou diamant. Notons que, le déséquilibre entre le nombre des cations et celui des anions est relatif à un rapport (3 cations sur 4 anions). Ceci a pour conséquence de modifier l'occupation des sites, c'est-à-dire pour un tel tétraèdre de cations, il y a seulement trois sites cationiques qui sont occupés, alors que le quatrième site est un poste vacant. L'arrangement des sites atomiques et vacants provoque une structure quadratique au lieu d'une cubique. Ceci conduit à l'apparition de propriétés très intéressantes comme celles utilisées dans l'optique non-linéaire et les transitions ordre- désordre [35, 36]. On peut distinguer usuellement trois structures de type Adamantine (OVCs) la structure ordonnée de la chalcopyrite défective (D.C) ($S.G \bar{I}4, N 82, Z = 2$), la structure à défauts ordonnée stanite ($S.G \bar{I}42m, N 121, Z = 2$) dite également défaut famatinite et la structure ordonnée pseudo-cubique ($S.G P\bar{4}2m, N 111, Z = 2$). Toutes ces structures sont illustrées dans la figure 1.6.

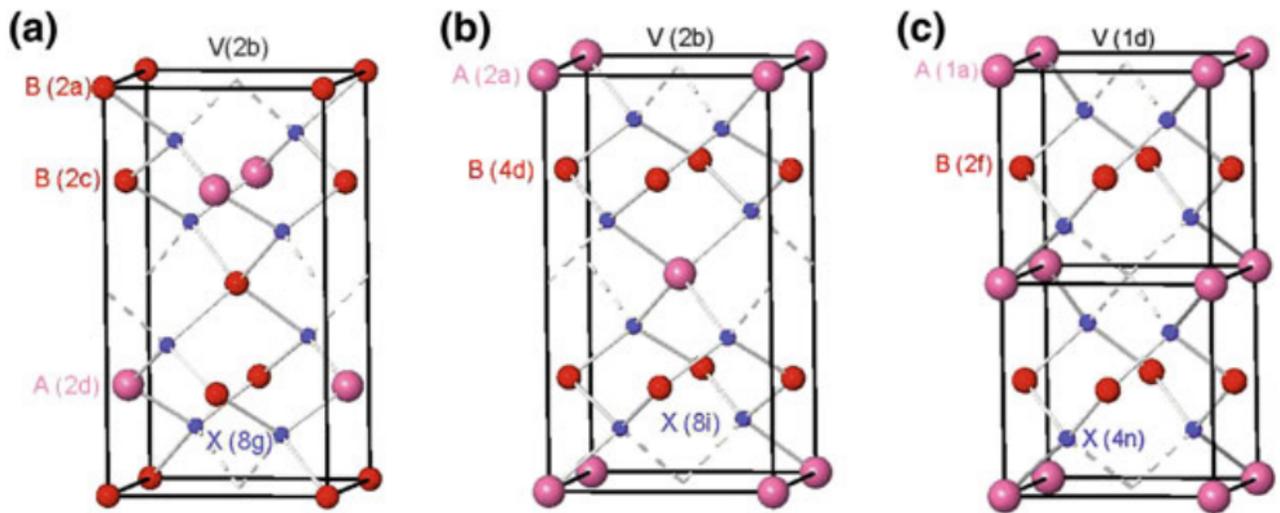


FIGURE 1.6 – Structures cristallines de type OVCs a) structure chalcopyrite défective (D.C) b) structure à défauts ordonnée stanite c) structure ordonnée pseudo-cubique [34]

1.2 Les composés MgM_2X_4

Durant ces dernières décennies, nombreux les travaux qui ont été menés pour étudier les composés à base du magnésium MgM_2X_4 tels que ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) et ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$). Les oxydes spinelles MgM_2O_4 constituent les premières tentatives. En effet, leurs propriétés structurales [37], électroniques [38], mécaniques [39], et optiques [40] ont été largement analysés. Ces travaux montrent que les structures des oxydes ont une haute résistance chimique et mécanique [41] qui a été enregistrée à haute température et possédant un point de fusion suffisamment élevé.

Aussi, des travaux théoriques se sont aussi intéressés à cette famille, par exemple Bouhemadou *et al.* [42], ont déterminé les propriétés structurales et élastiques de MgM_2O_4 tel que ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) en utilisant la technique pseudo-potential avec les approximations *LDA* et *GGA*. Dans cette étude, ils ont pu montrer l'impact des variations de cation trivalent sur les différentes propriétés MgM_2O_4 tel que ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$). Toutefois, ces études comportent un handicap majeur, c'est que la stabilité n'a jamais été étudiée et seule la phase directe est abordée. Le calcul des constantes élastiques étant nullement un outil suffisant pour prouver la stabilité du composé, la notion de spinelle normal et spinelle inverse n'a pas été abordée. Toutefois, des études sérieuses effectuées par Wei *et al.* [43] ont pu montrer que la majorité de ces oxydes était de nature inverse.

Tout récemment, des études se sont plutôt penchées sur la possibilité de moduler les propriétés des composés sulfures à base de l'atome d'indium. Parmi ces travaux, D. Santamaría-Perez *et al.* [25] sont les pionniers dans ce domaine. Les composés AlIn_2S_4 tels que ($\text{A} = \text{Cd}, \text{Mg}, \text{Mn}$), ont été analysés sous pression en utilisant la technique de diffraction des rayons X , puis, complétée par des calculs de type *ab-initio*. Les résultats obtenus montrent, que tous les composés ayant des modules de compressions similaires de l'ordre de 80 GPa, subissent des transitions de phases vers une structure de type LTO. Cette étude confirme également l'hypothèse que la compressibilité de spinelles est dominée par l'anion. D'un côté,

et en se basant sur l'analyse topologique de la densité électronique, Belarouci *et al.* [32]. montrèrent que le module de compression du MgIn_2S_4 est plutôt géré par la contribution anionique que cationique. Ce comportement est semblable à celui trouvé pour les oxydes spinelles. D'un autre côté, les sélénures montrent aussi des propriétés très intéressantes pour des champs d'applications très vastes. Comme exemple, les composés de type ACr_2Se_4 possédant des propriétés innovantes permettant d'assembler les ferromagnétiques avec celle de la semi-conductivité [44].

Waskowska *et al.* [45] ont établi le comportement à haute pression des composés à base de sélénium (Se) : CdCr_2Se_4 et CdGa_2Se_4 , en utilisant des techniques expérimentales basées sur des mesures des rayons X . Cette étude a été notamment complétée par des calculs théoriques. Celle-ci a montré qu'il y a une différence en termes de compressibilité entre la phase cubique (CdCr_2Se_4) et la phase tétragonale (CdGa_2Se_4). L'origine de cette différence provient certainement de la grande densité de liaison cations-anions due à la présence des octaèdres uniquement chez la phase spinelle.

Un intérêt tout à fait particulier s'est focalisé sur les sulfures à base d'indium. En effet, ils sont devenus des matériaux idéals pour les cellules photovoltaïques possédant une bande inter médiane [46]. Dans le but de prédire les propriétés de ces composés, nombreuses sont les études de type *ab initio* ont été menées. M. Marinelli [47] regarda les propriétés structurales et électroniques de MgIn_2S_4 et identifia la diffusion des cations. Les propriétés élastiques, et optiques sur MgIn_2S_4 et CdIn_2S_4 ont aussi été effectuées par Semari *et al.* [48]. Parallèlement, à ces études, des mesures de diffraction des rayons X (*DRX*) ont été réalisées par Manjón *et al.* [49] permettant d'extraire de nombreuses informations sur la structure cristalline. Tingyanu *et al.* [50] et Ursaki *et al.* [51] ont quant à eux, utilisé la spectroscopie Raman pour compléter et corroborer les résultats de *DRX*.

Parmi les composés sélénures qui attirent plus d'attention est sans doute le MgIn_2Se_4 . Dans le cadre d'appréhender leur potentiel d'application, la détermination de ces propriétés

physiques s'avère indispensable. D'abord, R. Schmid *et al.* [52] ont réalisé des séries de mesures expérimentales afin de déterminer ces propriétés optiques et électriques dans sa phase laminaire. Grâce à cette étude, on a pu mettre en évidence des paramètres physiquement très intéressants à savoir la valeur et la nature du gap (direct ou indirect) ainsi que l'énergie d'activation. Ensuite, Q. Mahmood *et al.* [22] ont effectué une étude ab-initio sur les propriétés optoélectroniques et thermoélectriques des composés spinelles $MgIn_2X_4$ tel que ($X=S, Se$) en utilisant la méthode $FP - LAPW + lo$. L'analyse de la structure de bande et la fonction diélectrique pour le $MgIn_2Se_4$ montre que le composé absorbe plutôt dans le visible que dans le proche ultraviolet. En plus, l'étude montre aussi que ce dernier possède un indice de réfraction de l'ordre de $2 - 3 eV$. Ce qui le rend un bon candidat pour les cellules solaires ainsi que pour diverses applications dans l'optoélectronique.

Bibliographie

- [1] *Transition Metal Oxides ; Oxford University*, P. A. Cox Oxford, 1992. page 7.
- [2] N. W. Grimes, *Phys. Technol.*, 1975, **6**, 22. page 7.
- [3] R. J. Hill, J. R. Craig, G. V. Gibbs, *Phys. Chem. Mineral.*, 1979, **4**, 317. page 7.
- [4] M. A. Gabal, S. S. Ata-Allah, *Mater. Chem. Phys.*, 2004, **85**, 104. page 7.
- [5] S. H. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, G. X. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 273. page 7.
- [6] *Electronic structure and properties of transition metal compounds*, I. B. Bersuker, John Wiley Sons : New York, 1996. page 8.
- [7] *Mineralogical applications of crystal field theory*, R. Burns Cambridge University Press : Cambridge, 1993, Vol. 5. page 8.
- [8] *The physical chemistry of solids*, R. J. Borg, G. J. Dienes, Academic Press : San Diego, 1992. page 8.
- [9] *Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale*, M. Van Meerssche, J. Feneau-Dupont, Peeters : Leuven, Belgium, 1984. page 9.
- [10] D. Santos-Carballal, P. E. Ngoepe, and N. H. de Leeuw *Phys. Rev. B*, 2020, **97**, 085126. page 16.
- [11] R. L. Millard, R. C. Peterson, B. K. Hunter, *Am. Mineral.*, 1992, **77**, 44. page 11.
- [12] L. Gastaldi, A. Maltese, S. Viticoli, *J. Cryst. Growth*, 1984 **66**, 673-675. pages 17.
- [13] K. J. Range, *Z. Naturforschung B : Chem. Sci. B.*, 1996, **51**, 1363-1364. pages 17
- [14] P. Dotzel, H. Schäfer. G. Schön, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1976, **426**, 260. page 11.

- [15] K. J. Range, U. Klement, G. Doll, E. Bucher, J. R. Baumann, *Z. Naturf. B*, 1991, **46**, 1122. page [12](#).
- [16] J. Wittlinger, S. Werner and H. Schulz, *Acta Cryst. B*, 1998, **54**, 714-721. page [12](#).
- [17] F. Meducin, S.A.T. Redfern, Y. LeGodec, H. J. Stone, M. G. Tucker, M. T. Dove, W. G. Marshall, *American Mineralogist*, 2004 **volume 89**, 981-986. page [12](#).
- [18] M. Catti, G. Valerio, R. Dovesi, M. Causá, *Phys. Rev. B*, 1994, **49**, 14179. page [12](#).
- [19] L. Gracia, A. Beltran, J. Andres, R. Franco, J. M. Recio, *Phys. Rev. B*, 2002, **66**, 224114. page [12](#).
- [20] M. Y. Lavrentiev, J. A. Purton, N. L. Allan, *Am. Mineral.*, 2003, **88**, 1522. page [12](#).
- [21] M. C. Warren, M. T. Dove, S. A. T. Redfern, *J. Phys. Condens. Matter*, 2000, **12**, L43-L48. page [12](#).
- [22] Q. Mahmood, M. Rashid, Qurat-ul-Ain, N.A. Noor, M. Gul Bahar Ashiq, Shahid M. Ramey, Asif Mahmood, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2019, **88** 168e173. page [25](#).
- [23] *A study of a group of a typical spinel*, C. W. Parmelee, A. E. Badger, G. A. Ballam, University of Illinois Bulletin, N 284, Engineering experiment station, 1932. page [13](#).
- [24] *Pressure-Induced Phase Transitions in AB₂X₄ Chalcogenide Compounds*, F. J. Manjón, Ion Tiginyanu and Veaceslav Ursaki, Springer Heidelberg New York Dordrecht London, 2014. page [13](#).
- [25] D. Santamaría-Pérez, M. Amboage, F. J. Manjón and al. *J Phys Chem C*, 2012, **116**, 14078–14087. pages [24](#)
- [26] K. E. Sickafus, J. M. Wills, and N. W. Grimes, *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, **82**, 3279-3292. pages [15](#).
- [27] *International Tables for X-ray Crystallography*, N. F. M. Henry and K. Lonsdale (eds.), Vol. I. Kynoch Press, Birmingham, England, 1952. page [14](#).
- [28] C. Razzetti, P. P. Lottici, L. Zanotti, *Mat Chem Phys*, 1984, **11**, 65-83. page [16](#).
- [29] H. Haeuseler and S. K. Srivastava, *Z. Kristallogr.*, 2000, **215**, 2000, 215-221. pages [16](#), [17](#).
- [30] S. A. Lopez-Rivera, A. J. Mora, D. Acosta Najjarro, A. V. Rivera and R. Avila Godoy, *Semicond. Sci. Technol.*, 2001, **16**, 367-371. page [17](#).

- [31] E. J. W. Verley, E.L. Heilmann, *The Journal of Chemical Physics*, **15**, Issue 4, 174-180. page [17](#).
- [32] S. Belarouci, T. Ouahrani, N. Benabdallah, A. Morales-Garcia, R. Franco, *Phase Transitions*, 2018, **91**, 759-771. pages [24](#).
- [33] H. Wondratschek,(1983) *International Tables for Crystallography*, Vol. A, D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, pp. 726–28.1. pages [21](#).
- [34] J. E. Bernard, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 6835-6856. page [23](#)
- [35] V. V. Badikov, N. V. Kuzmin, V. B. Laptev, A. L. Malinovsky, K. V. Mitin, G. S. Nazarov, E. A. Ryabov, A. M. Seryogin, N. I. A. Shchebetova, *Quantum Electron*, 2004, **34**, 451-456. page [22](#)
- [36] A. N. Georgobiani, S. I. Radautsan, I. M. Tiginyanu, *Sov. Phys. Sem.*, 1985, **19**, 121132. pages [22](#).
- [37] H. S. Wei and B. S. Zhang *Phys. Rev. B*, 2001, **63**, 045112. page [22](#).
- [38] R. Khenata and al *Phys. Lett. A*, 2005, **344**, 271. page [22](#).
- [39] P. A. Martin and al *Phys. Rev. B*, 2000, **62**, 13970. page [22](#).
- [40] R. Khenata and al *Algerian J. Adv. Mater.*, 2006, **3**, 171. page [22](#).
- [41] T. Völkel, H. Bürke, F. Rothbrust, M. Schweiger, H. Kerschbaumer, and A. Stiefenhofer, *Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein Report*, June 2006 **17**. page [22](#).
- [42] Bouhemadou A and al., *Eur. Phys. J. B*, 2007, **56**, 1. page [22](#).
- [43] H. S. Wei and B. S. Zhang *Phys. Rev. B*, 2001, **63**, 045112. page [24](#).
- [44] I. Okonska-Kozłowska, E. Malicka, A. Waskowska, J. Heimann, Mydlarz *J Solid State Chem*, 2001, **158**, 34–39. page [24](#).
- [45] A. Waśkowska, L. Gerward, J. Staun Olsen, M. Feliz, R. Llusar, L. Gracia, M. Marqués and J. M. Recio, *J. Phys : Condens Matter*, 2004, **16**, 53. page [24](#).
- [46] P. Palacios, I. Aguilera, K. Sanchez , JC. Conesa, P. Wahnnon, *Phys Rev Lett*, 2008, **101**, 046403. pages [25](#).
- [47] M. Marinelli, S. Baroni, F. Meloni, *Phys Rev B*, 1988, **38**, 8258–8263. page [25](#).
- [48] F. Semari, R. Khenata, M. Rabah, A. Bouhemadou, S. Binomran, A.H. Reshak, and D. Rached, *J. Solid State Chem.*, 2010 **183**, 2818. page [25](#).

- [49] F. J. Manjón, A. Segura , M. Amboage and al., *Phys Status Solidi b*, 2007, **244**, 229-233. page 25
- [50] IM. Tiginyanu, VV. Ursaki, FJ. Manjón and al., *Phys Chem Solids*, 2003, **64**, 603-1607. page 25.
- [51] VV. Ursaki, FJ. Manjón, IM. Tiginyanu and al., *Phys : Condens Matter*, 2002, **14**, 6801-6813. page 25.
- [52] R. Schmid K. Friemelt, E. Bucher, *phys.stat.sol (a)*, 1997, **161**, 549. page 25.

Cadre théorique : Concepts théoriques, étude de la stabilité dynamique et analyse de la densité électronique

2.1 Bref rappel sur théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*)

La description quantique d'un système (atomes, molécules, solides) passe par la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps [1]. Toutefois, Il est possible d'éliminer la dépendance temporelle de la fonction d'onde, ce qui rend l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$H\Psi = E\Psi \tag{2.1}$$

Il s'agit de l'équation stationnaire aux valeurs propres qui permet de déterminer la fonction d'onde Ψ et de son énergie E en définissant l'opérateur H comme étant l'hamiltonien du système. Cet hamiltonien doit prendre en compte ; l'énergie cinétique des électrons

2.1 Bref rappel sur théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

et des noyaux ainsi que les différentes interactions : (électron-électron), (électron-noyaux) (noyaux-noyaux). Il est donc évident avec cet ensemble d'interaction qu'une solution exacte de l'équation de Schrödinger demeure très difficile même impossible. Néanmoins, le développement des théories et des méthodes d'approximation sont devenues indispensables afin de traiter ce genre de problème.

Historiquement, il y a eu l'approximation de Born Oppenheimer dite adiabatique [2] qui sépare l'équation aux valeurs propres des électrons aux celle des noyaux à cause de la grande différence de masse entre l'électron et le noyau. Ensuite, il y a aussi la méthode de Hartree-Fock [3], qui traite le problème à N corps comme à un problème à un seul corps. Dans ce contexte, plusieurs méthodes d'approximation ont été élaborées pour résoudre le système d'équations. Ces méthodes sont basées entièrement sur la fonction d'onde. Elles ont donné effectivement des résultats acceptables, mais par ailleurs, ces méthodes sont éventuellement lourdes et ne sont pas vraiment exactes.

Une alternative qu'intervient pour remédier à ce problème, c'est la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (*Density Functional Theory*), DFT, établie par Hohenberg et Kohn en 1964 [4]. Cette théorie s'appuie sur les travaux de Thomas [5] qui ont été effectués dans les années 1920. Elle consiste généralement, à remplacer la dépendance de l'hamiltonien en fonction d'onde Ψ par la densité $\rho(r)$. Une telle reformulation permet de réduire l'étude d'un système dans espace de configuration caractérisé par $3N$ variables à un espace physique caractérisé seulement par 3 variables définies dans R^3 .

Par ailleurs, le fait d'utiliser la densité électronique à la place de la fonction d'onde simplifie beaucoup les choses. Ici, l'énergie devient une fonction unique de la densité, i.e de $\rho(r)$. Cette densité possède également une variation par rapport à la position r . Il est connu mathématiquement de la fonction d'une fonction, c'est ce qu'on appelle le fonctionnelle de la densité. Ce qui rend l'expression de l'énergie sous la forme suivante

$$E = E[\rho(r)] \tag{2.2}$$

2.1 Bref rappel sur théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Il est important maintenant de présenter le fondement de cette théorie (DFT). Elle est basée essentiellement sur les deux théorèmes : celui d'Hohenberg et de Kohn [4]. Le premier considère que l'énergie totale d'un système est uniquement une fonction de la densité électronique, et le second est inspiré du principe variationnel, c'est-à-dire que la densité électronique qui minimise l'énergie correspond à celle de l'état fondamental. Malgré les succès révolutionnaires apportés par ces deux théorèmes, la complexité relative au système électronique persiste toujours du fait que les électrons sont fortement interagissant entre eux. Alors, dans le but de surmonter cette difficulté, Kohn et Sham [6] ont adopté un système fictif de N électrons sans interaction, ce système est plongé dans un potentiel effectif. Alors, il en résulte que la fonction d'onde Ψ présentée précédemment pour un système de N particule en interaction est transformée en une combinaison de la fonction d'onde φ à un électron. L'équation (2-2) montre la principale équation de Kohn et Sham.

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \right] \varphi_n(r) = \varepsilon_n(r) \varphi_n(r) \quad (2.3)$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique d'un électron, et le deuxième désigne le potentiel extérieur généré par tous les noyaux, puis le troisième est le potentiel de Hartree caractérisant l'interaction électrostatique classique et enfin, le dernier terme regroupe tous les effets n'ayant pas une valeur exacte, c'est le potentiel d'échange et de corrélation. Cependant, La détermination de celui-ci nécessite d'introduire des approximations, dans ce contexte, plusieurs approximations ont été développées, la plus simple, c'est l'approximation de la densité locale (LDA) [7, 8] dans laquelle la densité est traitée comme une fonction locale, c'est-à-dire, on suppose que le système non homogène comme étant localement homogène.

En fait, la LDA a donné des résultats fiables surtout pour les systèmes simples par contre pour d'autres systèmes dans lesquels la densité ne dispose pas une forme relativement homogène les résultats ne sont pas assez satisfaisants. Cependant, une correction de la LDA a été introduite, il s'agit de l'approximation du gradient généralisées (GGA), elle est basée

2.1 Bref rappel sur théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

principalement sur l'intégration du gradient de la densité. Cette amélioration permet de corriger les insuffisances de la (LDA) comme les énergies de liaison. Il existe plusieurs versions de la GGA. Les GGA standards comme celle établie par Perdew, Burke et Ernzerhof [9], les GGA hybrides dont une partie de l'énergie d'échange relative à Fock a été introduite, c'est le cas de PBE0 [10], et ensuite les méta-GGA qui déterminent l'énergie d'échange et de corrélation à l'aide de l'énergie cinétique de Kohn et Sham [11]. Après avoir déterminé le potentiel d'échange et de corrélation par les approximations citées précédemment, il ne reste donc que la résolution des équations de Kohn et Sham. Cette résolution est faite de manière auto-cohérente (*self consistent* comme montré sur la figure 2.1).

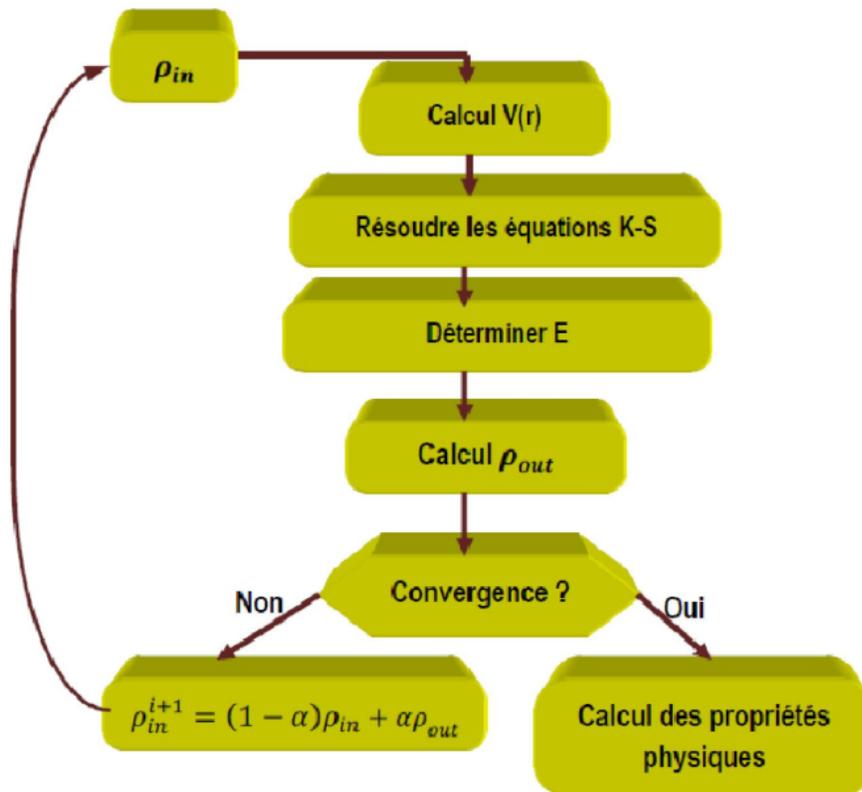


FIGURE 2.1 – Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

2.2 Condition de stabilité

La stabilité thermodynamique d'une telle structure cristalline est assurée par l'utilisation de la fonction de Gibbs définie sous la forme suivante :

$$G = E + pV + F_{vib} \quad (2.4)$$

Dans cette expression, on peut identifier trois termes pour décrire les différentes contributions caractérisant la stabilité de la structure. L'une est statique alors que l'autre est de type dynamique. Tout d'abord les deux premiers termes E et pV sont de nature statique ce qui assurent la stabilité de la structure totale à l'état fondamentale c'est-à-dire à $T=0$ K. Cette stabilité est uniquement liée aux paramètres de la structure comme le paramètre de maille, la stœchiométrie etc. Ensuite, il y a le troisième terme qui représente la contribution thermique à laquelle on exprime l'effet dynamique c'est-à-dire pour des températures non nulle ($T \neq 0k$). En fait cette contribution est exprimée par des vibrations du réseau cristallin, c'est ce qu'on appelle la dynamique du réseau.

Cette dynamique du réseau est exprimée à l'échelle microscopique par la vibration des atomes autour de leurs positions d'équilibre. Ce qui confirme que le cristal n'est plus statique mais assujetti à des vibrations atomiques. La propagation de ces vibrations est expliquée par des ondes élastiques dont les propriétés de leurs longueurs d'ondes sont quantifiées par des quasi-particules nommés, phonons. Donc, qu'est-ce que c'est un phonon et quel est son rôle dans l'étude de la stabilité de la structure ?

Historiquement, le terme phonon a été introduit dans la communauté scientifique pour la première fois en 1936 par J. Frenkel, et publié dans son ouvrage *Wave mechanics* [12]. Tout d'abord, si on fait un parallèle avec la notion du photon qui représente un quantum d'énergie d'une onde électromagnétique, un phonon représente également un quantum d'énergie mais d'un mode de vibration. Ces modes de vibrations perdent ou gagnent de l'énergie que par des

paquet d'énergie sous forme $\hbar\omega$, tel que \hbar est la constante de Planck et ω_k étant la fréquence de vibration. k pourrait représenter l'indice de la branche de phonon d'une part et le vecteur d'onde de la zone de Brillouin d'autre part. Notons que cette zone caractérise notamment le système cristallin, la raison pour laquelle les phonons peuvent exister uniquement dans les solides cristallins. Nous allons notamment voir dans cette partie que l'étude de ces phonons pourrait donc apporter de précieuses informations sur la stabilité de la structure. D'ailleurs l'utilisation de phonons est efficacement remarquée dans l'étude de nombreuses propriétés physiques des solides à savoir : la conductivité thermique, et la capacité calorifique. A titre d'exemple, en introduisant la notion du phonon, l'énergie vibrationnelle est donc donnée sous la forme suivante :

$$F_{vib} = \frac{\hbar}{2} \sum_{q,\nu} w_{q,\nu}(V) + k_B T \sum_{q,\nu} \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar w_{q,\nu}(V)}{k_B T}\right) \right] \quad (2.5)$$

Tel que $\frac{\hbar}{2} \sum_{q,\nu} w_{q,\nu}(V)$ représente l'énergie vibrationnelle au point zéro, c'est-à-dire l'énergie correspond aux vibration du phonon à $T=0$ k. En fait, c'est un terme purement quantique montrant l'existence d'un effet vibrationnel même à l'état fondamentale. Cependant, le second terme représente également l'énergie vibrationnelle mais à $T \neq 0$ k. Cette énergie a pour but de modéliser l'évolution du système en introduisant la température dans l'expression $k_B T$, où k_B représente la constante de Boltzman.

Par ailleurs, selon la fréquences de vibration $w_{q,\nu}$, nous pouvons identifier le type d'approximation utilisé, c'est-à-dire dans le cas où $w_{q,\nu}$ dépend du volume du cristal V , il s'agit de l'approximation quasi-harmonique. Cependant, dans le cas, où la fréquence de vibration $w_{q,\nu}$ est considérée constante i.e pour un volume donné, $w_{q,\nu}$ est indépendant de température T et de pression p , on est donc dans le cas de l'approximation harmonique.

Enfin, il est maintenant possible d'obtenir l'énergie libre de Gibbs $G(T,p)$ comme une

fonction de température T et de pression P en appliquant la transformation de Legendre.

$$G(T, p) = \min(E + pV + F_{vib}) \quad (2.6)$$

2.2.1 La relation de dispersion

Dans un réseau cristallin idéal, les atomes sont disposés au sein des sites atomiques liés entre eux. Or, si on fait un léger déplacement d'un seul atome de sa position d'équilibre. Cela va provoquer une force de rappel sur cet atome et par conséquent, des forces interatomiques sur tous les autres atomes de plus proche voisins.

En se basant sur les lois de la mécanique classique, les équations du mouvement relatif à tous les atomes donnent ce qu'on appelle la matrice dynamique. La diagonalisation de cette matrice permet de déterminer les valeurs propres et les vecteurs propres en chaque point K de l'espace réciproque dans la première zone de Brillouin. Grâce à la solution de la matrice dynamique, nous pouvons identifier les différentes caractéristiques des modes normaux, comme les fréquences et les vecteurs propres. Pour simplifier les choses et donner un exemple concret prenant le modèle le plus simple du modèle dynamique. Il s'agit de la chaîne linéaire unidimensionnelle.

2.2.1.1 Cas unidimensionnel

La chaîne linéaire que nous allons présenter est une chaîne diatomique i.e ayant deux atomes par maille élémentaire. Le schéma suivant [2.2](#) montre la représentation de la chaîne linéaire à deux atome par maille

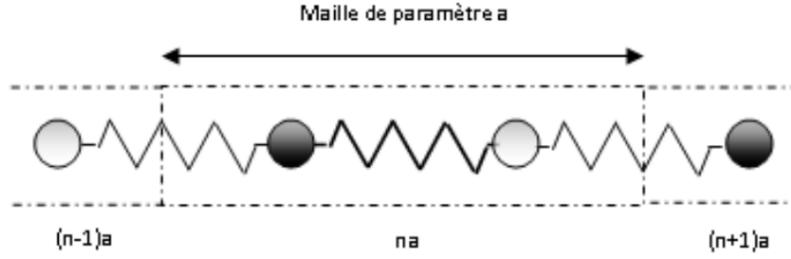


FIGURE 2.2 – la représentation de la chaîne linéaire à deux atome par maille

Dans ce modèle on assimile les atomes comme des sphères dures de masse M_1 et M_2 . On considère que ses atomes interagissent avec les plus proches voisins via la même constante de raideur K . Les déplacements des atomes en fonctions du temps, nous les notons par les expressions $u_n(t)$ et $u_{n+1}(t)$ pour l'atome de masse M_1 et les expressions $v_n(t)$ et $v_{n+1}(t)$ pour l'atome de masse M_2 . En tenant compte que les interactions entre les plus proches voisins, les équations des mouvements relatifs aux deux atomes sont données par les formules suivantes :

$$M_1 \frac{d^2 u_n(t)}{dt^2} = K(v_n + v_{n-1} - 2u_n) \quad (2.7)$$

$$M_2 \frac{d^2 v_n(t)}{dt^2} = K(u_{n+1} + u_n - 2v_n) \quad (2.8)$$

La résolution de ces équations admet les solutions

$$\begin{cases} u_n = u e^{inqa - i\omega t} \\ v_n = v e^{inqa - i\omega t} \end{cases} \quad (2.9)$$

Ces solutions se composent de deux termes, l'un de nature temporelle, c'est-à-dire dépendent du temps alors que l'autre de type spatial, basé sur le théorème de Bloch [13]. En fait, ces solutions sont des ondes planes qui décrivent les déplacements de ces atomes autour de leur position d'équilibre. A l'aide d'une substitution de ces solutions dans les équations citées précédemment, nous obtenons le système d'équation caractérisé par les deux inconnus u et v . La résolution du système d'équation ne possède pas une solution non nulle sauf dans le cas pour lequel le déterminant du système soit nul

$$\begin{vmatrix} 2k - M_1 w^2 & -k(1 + e^{-iqa}) \\ -k(1 + e^{-iqa}) & 2k - M_2 w^2 \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

On obtient finalement une équation en fonction de w , qui admet comme une solution de la forme suivante :

$$M_1 M_2 w^4 - 2k M_1 + M_2 w^2 + 2k^2 (1 - \cos qa) = 0 \quad (2.11)$$

La résolution de cette équation donne une expression montrant la relation entre la fréquence w et le vecteur d'onde q . Cette relation est connue sous le nom de *la relation de dispersion*. A l'aide de celle-ci, il est possible de déterminer la vitesse de groupe des phonons ainsi que la densité d'états. En plus, nous pouvons intégrer les valeurs de différentes fréquences issues

de cette relation dans l'expression de l'énergie libre de Gibbs. A ces égards, on peut étudier soigneusement la relation de dispersion qui est donc devenue indispensable.

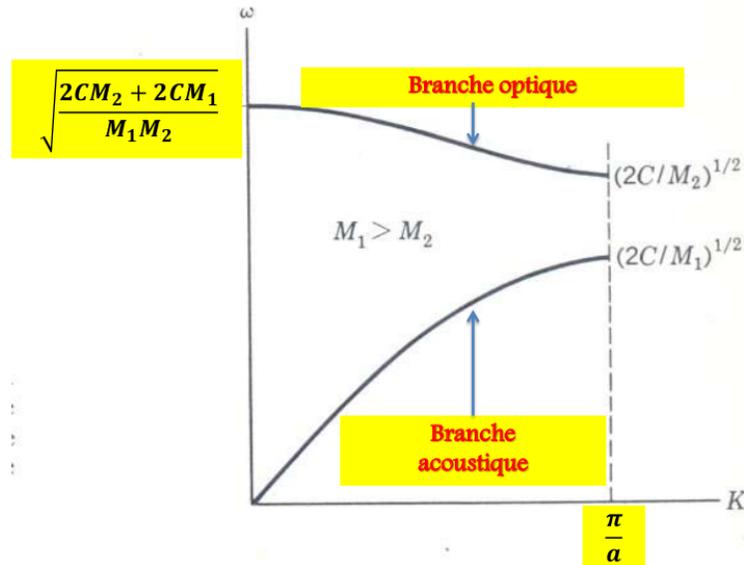


FIGURE 2.3 – Branches optique et acoustique pour une chaîne linéaire diatomique

La figure 2.3 montre la relation de dispersion d'une chaîne unidimensionnelle diatomique. Nous pouvons clairement voir une bande interdite au bords de la première zone de Brillouin dans laquelle il n'y a plus des solutions ondulatoires pour des valeurs de w compris entre $\sqrt{\frac{2c}{M_1}}$ et $\sqrt{\frac{2c}{M_2}}$.

Dans cette courbe, nous pouvons aussi remarquer que pour une même longueur d'onde de phonon, il existe plusieurs fréquences possibles. D'ailleurs, il y a deux types de branche l'une acoustique alors que l'autre est optique. En fait, si les atomes vibrent en phases, il s'agit d'une branche acoustique qui est responsable de la propagation du son dans le solide. Par contre, dans le cas où les atomes vibrent en oppositions de phases, il s'agit d'une branche optique. Cette branche caractérise spécialement les vibrations des atomes de signes opposés auxquelles le moment dipolaire électrique est induit par le champ électrique d'une onde lumineuse, d'où vient l'origine de cette appellation.

Notons que dans cette partie, nous avons traité les propriétés des phonons dans un cas simple, donc, nous passons maintenant à la détermination de relation de dispersion dans le cas général c'est-à-dire de trois dimensions.

2.2.1.2 Cas à trois dimension et la matrice dynamique

Dans cette partie, nous allons essayer de généraliser les résultats trouvés pour une chaîne linéaire à un cristal de trois dimensions contenant N atomes dans chaque cellule. En effet, les vibrations d'un réseau tridimensionnel sont déterminées exactement comme précédemment, en faisant introduire le vecteur $u(R)$ comme étant le déplacement relatif à chaque atome. En utilisant le formalisme de Lagrange : $L = T - V$, nous pouvons écrire l'équation de la dynamique pour N atomes de masse m_i en interaction sous la forme suivante :

$$m_i \frac{d^2 u_i}{dt^2} = \sum_j \Phi_{ij} u_j \quad (2.12)$$

Ces équations admettent comme solutions l'expression suivante :

$$u_i = \frac{1}{\sqrt{m_i}} e^{-i\omega t} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \quad (2.13)$$

En fin, la relation de dispersion pour un système à 3 dimension est déterminée par la relation suivante :

$$\omega^2 U_i = \sum_j \frac{\Phi_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}} U_j \quad (2.14)$$

Alors, il est maintenant nécessaire de définir une quantité assez importante dans cette équation, qui est celle de la matrice dynamique M tel que

$$\omega^2 U = M U \quad (2.15)$$

La résolution aux valeurs propres de la matrice dynamique est basée sur la fameuse diagonalisation pour chaque valeur de vecteur d'onde k . Cette procédure permet l'obtention des fréquences et de la polarisation des modes de vibration. A titre d'exemple, la figure 2.4 représente les relations de dispersions et la densité d'états pour le spinelle de MgAl_2O_4 [14]

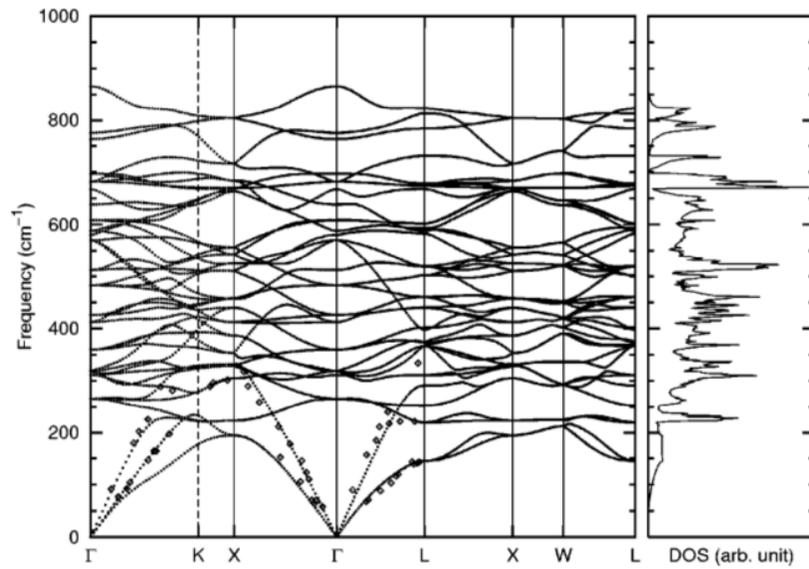


FIGURE 2.4 – Relations de dispersion densité d'états des phonons de spinelle MgAl_2O_4 [14]

Il est d'ailleurs utile de mentionner que contrairement au cas unidimensionnel qui a été montré précédemment, les phonons disposent d'une polarisation vis-à-vis au vecteur d'onde caractérisant la direction de propagation de l'onde. En effet, nous pouvons distinguer deux types de modes, il s'agit des modes longitudinaux LO et transverses LT .

2.3 Analyse de la densité électronique par la méthode AIM

L'une des questions motivantes qu'on se pose dans la recherche au domaine de science des matériaux c'est comment les éléments peuvent-ils combinés pour produire un composé avec des propriétés spécifiées. La réponse à cette question est absolument très compliquée car les liaisons chimiques qui s'établissent entre les atomes sont dues à des origines différentes. En effet, nous constatons une origine électrostatique comme la liaison ionique et la liaison hydrogène, nous pouvons constater également une autre origine de nature quantique à savoir : les liaisons covalentes et métalliques ainsi que la liaison de type Van der Waals.

D'ailleurs, la curiosité d'expliquer la manière dont les atomes sont unis est vraiment très ancienne. D'abord, le problème avait été évoqué par un ensemble de philosophes et d'alchimistes qui ont introduit une signification portée sur des notions comme l'acidité, l'alcalinité. Ensuite en passant par une longue période dans laquelle il y avait beaucoup de théories qui peuvent y donner une explication plus adéquate, mais elles étaient toujours considérées insuffisantes. Alors, il fallait attendre jusqu'au le XX siècle dans lequel il a été introduit la densité de charge électronique comme un moyen pour expliquer efficacement cette problématique. En effet, si nous traçons les courbes relatives à la densité électronique soit en contours ou bien en reliefs, nous pourrions bien expliquer la nature de liaison chimique c'est-à-dire la manière à laquelle les atomes sont unis.

Dans le même contexte, pour extraire des informations assez profondes, c'est-à-dire, d'un point de vue quantitatif, plusieurs méthodes ont été élaborées, elles sont basées en général sur le redimensionnement de la densité électronique. Certaines sont basées sur des méthodes empiriques, d'autres sur des méthodes purement mathématiques. Il s'agit de la méthode de l'atome dans une molécule (*Atoms in Molecules* (AIM)), qui est basée sur l'utilisation de gradient de la densité électronique développée par le professeur Richard. Bader [15, 16]. L'idée

principale de cette méthode s'appuie sur le partitionnement du système en un ensemble de régions spatiales, chaque région contient un seul atome qui peut être considéré comme un système pouvant transporter la densité de charge et l'énergie. La théorie des atomes dans les molécules est considérée comme la théorie la plus importante destinée à la caractérisation de la liaison chimique. Pour ce faire, nous allons présenter dans cette partie les fondements de cette théorie.

2.3.1 La densité électronique

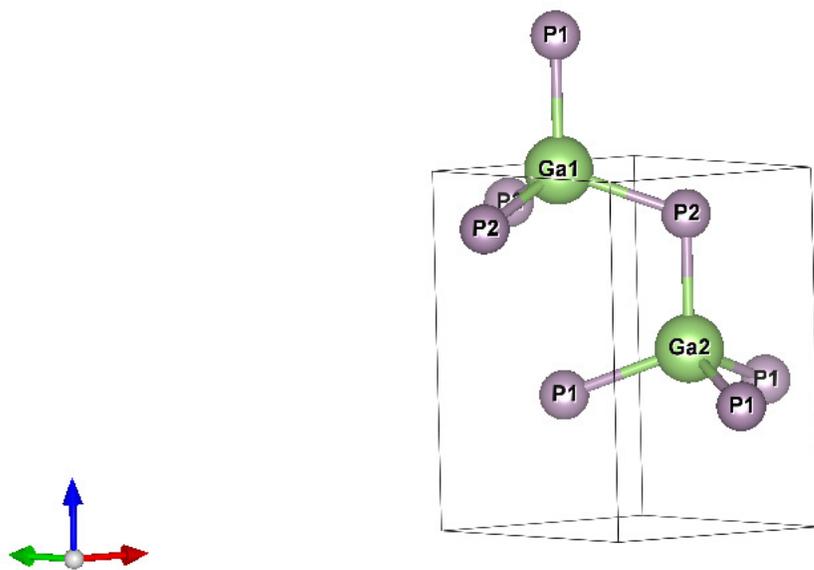
La densité de charge électronique $\rho(r)$ est définie comme la distribution moyenne dans l'espace d'un électron qui se trouve dans le champ des autres. Cette densité est une observable qui peut être déterminée soit par des techniques expérimentales telles que la diffraction des rayons X [17], ou bien par des techniques de calculs qui sont basés sur la théorie de la mécanique quantique. Il faut rappeler que dans cette théorie, la matière est associée à une onde dont leur évolution est décrite par l'équation de Schrödinger [1]. Nous avons montré dans la première partie de ce chapitre que la résolution de cette équation donne les fonctions d'ondes et le spectre énergétique associée au système étudié. Pour un système atomique, les fonctions d'ondes sont décrites les états électroniques au sein d'un atome. Le paradoxe c'est que cette fonction d'onde ne présente aucune signification physique, cependant seulement son module carré ayant cette qualité car il exprime la probabilité de présence de l'électron. Maintenant, il est possible de déterminer la densité électronique selon l'expression suivante :

$$\rho(r) = N \int \Psi^* \Psi d\tau' \quad (2.16)$$

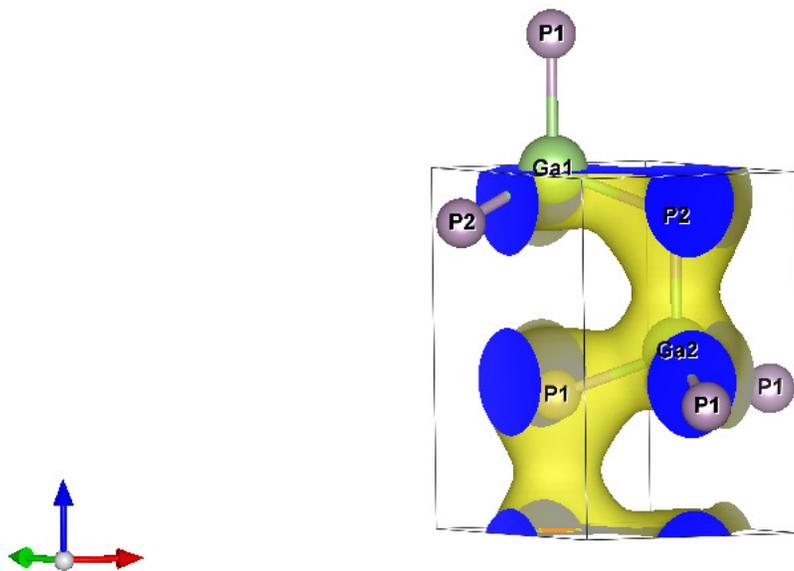
Dans cette expression, N représente le nombre des électrons et Ψ décrit la fonction d'onde du système. Notons que l'électron étant représenté par ses coordonnées spatiale r et de spin telle que $d\tau'$ regroupe les deux contributions.

2.3.2 Analyse topologique de la densité électronique

La topologie est une branche des mathématiques qui permet d'étudier la nature d'un espace. Elle est largement utilisée dans plusieurs disciplines notamment la géographie, la géologie, etc. En fait, l'analyse topologique des fonctions locales est basée sur la théorie des systèmes dynamiques gradients. Ce traitement a été développé premièrement par H. Poincaré [18] puis, il est largement utilisé dans plusieurs disciplines mais l'utilisation de ce traitement en chimie est introduite ultérieurement. Richard Bader fut le premier dans ce domaine, car il proposa une analyse topologique de la densité électronique $\rho(r)$ à l'aide du champ vectoriel de gradient de la densité électronique $\rho(r)$. En effet selon lui et les collaborateurs de Bader [15, 16], l'espace moléculaire est considéré comme un ensemble des régions atomiques, chaque région contient un seul atome, définit comme l'union d'un attracteur et ses bassins associés. $\rho(r)$ est une fonction définie dans l'espace tridimensionnel. Pour illustrer ce concept, nous allons utiliser le composé covalent GaP comme exemple. La Figure 2.5 montre une représentation de $\rho(r)$ du GaP dans sa structure wurtzite.



(a) Structure cristalline de wurtzite GaP



(b) Répartition de la densité de charge électronique en 3D

FIGURE 2.5 – Représentation de $\rho(r)$ de GaP dans sa structure wurtzite

La représentation de la densité de charge évoque une distribution de la densité électronique au sein de la maille de la cellule unitaire de GaP. La particularité de cette représentation est d'avoir la possibilité d'examiner la variation de $\rho(r)$ à travers toute la cellule primitive. Afin de mieux examiner cette densité électronique, une représentation de $\rho(r)$ sous forme de lignes d'égales densité est donnée. Ici, nous schématisons une projection topographique de $\rho(r)$ sur un plan contenant un maximum d'atomes, il s'agit du tracé de contours. La répartition de la densité de charge sur le plan le plus dense est présentée sur la figure 2.6.

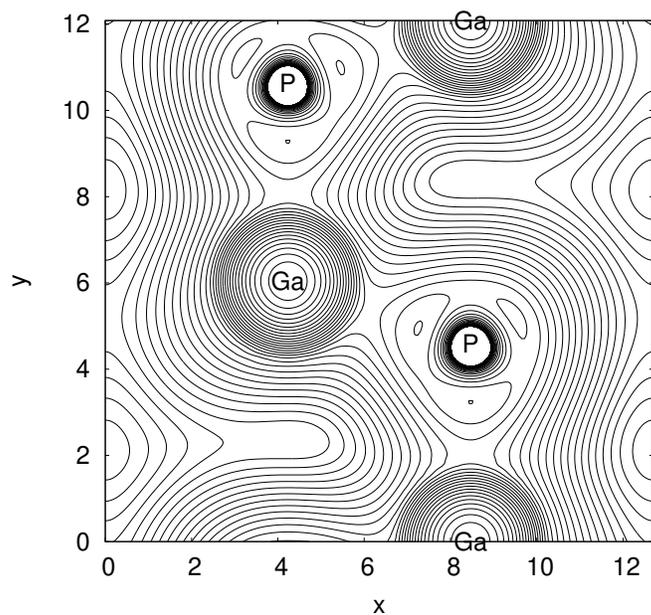


FIGURE 2.6 – Tracé de contours de la densité de charge du GaP dans le plan 110 en Bohr (*a.u*)

La représentation de la densité de charge permet de donner une vue générale sur la répartition de charge autour des noyaux avec quelques informations globales vis-à-vis la concentration et la déplétion de charge. Cependant, l'analyse topologique de la densité électronique permet d'analyser les interactions intra et inter atomiques dans un système (molécule, cristal). Ces

analyses sont basées sur la théorie des atomes dans les molécules (AIM) introduit par Richard Bader [15, 16]. L'analyse topologique d'une fonction scalaire est basée généralement sur le calcul de ses dérivées successives, dans le cas de la densité électronique, ses dérivées sont donc exprimées dans l'espace réel par l'expression suivante :

$$\nabla\rho(r) = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial\rho}{\partial x_i} \vec{e}_i \quad (2.17)$$

Il est important de rappeler que le gradient d'une fonction scalaire est un vecteur, dans le cas de la densité électrique, ce vecteur est défini sur les trois coordonnées spatiales. Il est donc tangentiel à la courbe de la densité électronique. Pour une telle direction donnée, la détermination de la pente de variation de la densité électronique entre deux points adjacents est effectuée par le biais de gradient $\nabla\rho(r)$. Étant donnée que la distance entre ces deux points est infiniment petite c'est-à-dire de l'ordre du nombre ε , tel que $\varepsilon \rightarrow 0$. Le chemin du gradient devient une ligne continue, voir la figure 2.7.

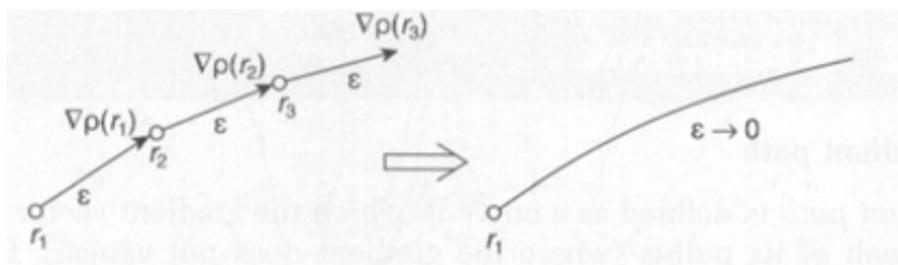


FIGURE 2.7 – Explication de la construction du chemin du gradient : de petit segment à un chemin continu

L'ensemble de lignes de trajectoire de gradient représente un champ de vecteurs gradient de la densité électronique $\nabla\rho(r)$, dont leur lignes représentent les directions tout au long desquelles la variation de $\rho(r)$ est la plus importante. Les lignes de ce champ se caractérisent par des courbures perpendiculaires aux contours de la densité. La figure 2.7 montre un champ

de gradient superposé sur le tracé du contour de la densité électronique pour la structure GaP wurtzite.

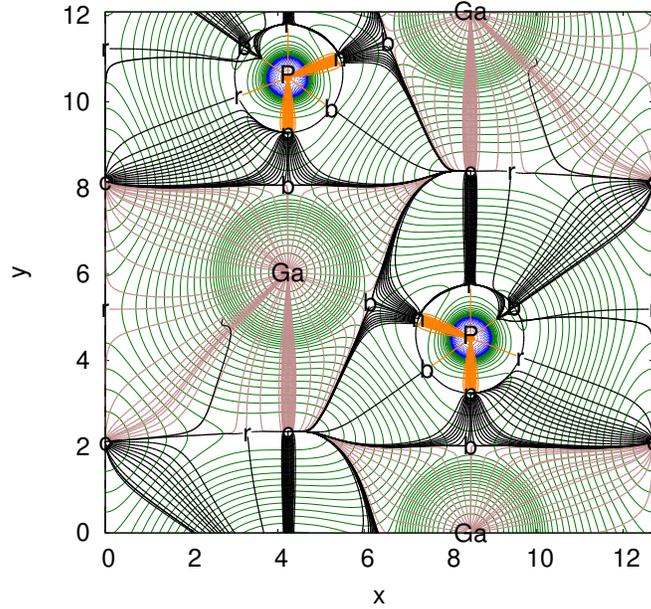


FIGURE 2.8 – Schématisation du champ de gradient de GaP wurtzite superposé sur le contour de densité de charge en Bohr (*a.u*)

Les trajectoire de ces lignes débutent et se terminent par des points pour lesquels $\nabla\rho(r)$ s'annule. Ces points correspondent aux points critiques, les points critiques qui se situent sur les noyaux sont des attracteurs de $\rho(r)$ en $3d$ ainsi, ils représentent des points d'arrivés pour l'ensemble des trajectoires $\nabla\rho(r)$. Le système composé par le noyau et cet ensemble de trajectoires définit un volume qui s'appelle bassin atomique Ω . La figure 2.8 montre les bassins atomiques de Ga et P dans la structure GaP wurtzite. Notons que ce volume est enfermé par une surface de flux nul c'est-à-dire elle n'est pas traversée par les lignes de gradient de la densité électronique, ce qui est traduit par l'équation suivante :

$$\vec{\nabla}\rho(r) \cdot \vec{n} = 0, \forall r \in S \quad (2.18)$$

Tel que \vec{n} représente le vecteur unité qui est normal à la surface S . D'après la théorie de AIM, on peut déterminer les propriétés moléculaires d'une manière générale par la sommation des différentes contributions des bassins atomiques. En effet, à l'aide de ces bassins, nous pouvons déterminer les propriétés atomiques à savoir : la charge électronique, le volume, les moments multipolaires...

$$A(\Omega) = \int_{\Omega} A\rho(\vec{r})dr \quad (2.19)$$

Où A est un scalaire, vecteur ou tenseur, par exemple, pour le moment dipolaire :

$$\vec{\mu}(\Omega) = \int_{\Omega} A\rho(\vec{r})dr \quad (2.20)$$

Il faut préciser que les propriétés physiques de l'ensemble du système est une somme de ses propriétés atomiques

$$A = \int_{\Omega} A(\Omega) \quad (2.21)$$

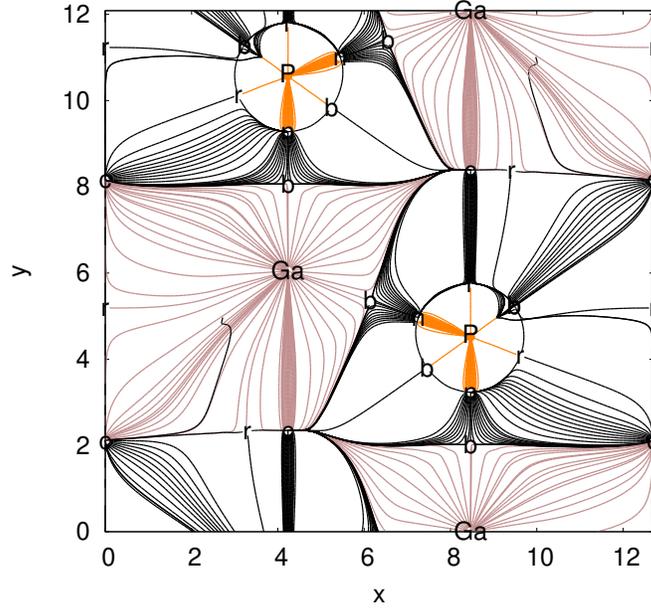


FIGURE 2.9 – Bassins atomique de Ga et P dans la structure GaP wurtzite en Bohr ($a.u$)

2.3.3 Points critiques dans l'approche AIM

L'analyse topologique de la densité électronique est basée sur la détermination du nombre et de qualité des points critiques. Tout d'abord, le gradient est utilisé pour déterminer les différents points critiques, cependant il demeure insuffisant pour bien les classifier. Ces points sont des minimum, et maximum ou aussi sous forme de points selles. Les dérivées secondes de la fonction électronique $\rho(r)$ sont celles qui permettent d'identifier les différentes courbures dans les trois directions principales. Cela est réalisé par le calcul de la matrice Hessienne de $\rho(r)$ qui est basée tout simplement sur le gradient du second ordre :

$$H_{ij} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (2.22)$$

La diagonalisation de cette matrice permet de déterminer les valeurs propres $\lambda_i (i = 1, 2, 3)$

qui correspondent aux courbures de la distribution.

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z'^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

Le rang (ω) de cette matrice (i.e le nombre de valeurs propres non nulles) ainsi que la signature (σ) représente la somme algébrique des valeurs propres constituent un couple (ω, σ) et permettant de caractériser la densité électronique aux points critiques. Il est évident que pour une structure stable le rang (ω) est sans doute égale 3, dans ces conditions, il y a donc quatre types de points critique :

- a) Point critique nucléaire (NCP) (3,-3) : toutes les courbures sont négatives et la densité de charge $\rho(r)$ présente un maximum global
- b) Points critiques de liaisons (BCP)(3,-1) : disposent deux courbures négatif (un maximum local) et une courbure positives (minimum local), ce sont donc des points du type selle. Leur place est située à l'intersection entre le chemin de liaison et leurs surfaces interatomiques.
- c) Point critique de cycle (ring) (RCP)(3,+1) : à l'instar du point critique de liaison (BCP), ce sont des points du type selle. Ayant une courbure négative et deux courbures positives. Ces points se trouvent à l'intérieur des anneaux formés par la fermeture d'une succession de chemins de liaison.
- d) Point critique de cage (CCP)(3,+3) : les trois courbures sont négatives et la densité de charge $\rho(r)$ présente un minimum global.

Nous récapitulons les quatre type du point critique dans le tableau suivant :

| Valeurs propres | λ_1 | λ_2 | λ_3 | (rang, signe) |
|----------------------------|-------------|-------------|-------------|---------------|
| NCP | - | - | - | (3,-3) |
| BCP (<i>point selle</i>) | - | - | + | (3,-1) |
| RCP (<i>point selle</i>) | - | + | + | (3,+1) |
| CCP | + | + | + | (3,+3) |

FIGURE 2.10 – Rang et signe de différents points critiques

Une relation montrant le nombre et le type des points critiques est donnée par la relation suivante :

$$N_{NCP} - N_{BCP} + N_{RCP} - N_{CCP} = \begin{cases} 1 & (\text{molécule isolée}) \\ 0 & (\text{cristaux}) \end{cases} \quad (2.24)$$

Tel que n indique le nombre d'indice de type de CP. Selon cette équation, nous pouvons distinguer deux types de relation ; la première équation est connue comme la relation de Poincaré-Hopf (les systèmes isolés et finis) alors que la seconde équation représente l'équation de Morse (des réseaux périodiques infinis).

2.3.4 Laplacien et analyse de la densité de charge dans la zone de la liaison

L'étude de la topologie de la densité électronique est un moyen rigoureux pour caractériser non seulement des interactions intra-atomiques mais aussi des interactions inter atomiques. D'un point de vue topologique, ces interactions se manifestent à l'extérieur du bassin atomique dont leur traitement est basé sur l'utilisation de laplacien de la densité électronique

$\nabla^2\rho(r)$. Pour déterminer laplacien, il suffit de calculer la trace de la matrice Hessienne c'est-à-dire la somme des éléments diagonaux qui est donc donnée par :

$$\nabla^2\rho(r) = \nabla \cdot \nabla\rho(r) = \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \quad (2.25)$$

En effet, l'introduction de laplacien permet de caractériser et de catégoriser les liaisons chimiques. Nous rappelons que le Hessien de la densité au BCP a deux valeurs propres négatives et une seule valeur propre positive. Selon les valeurs λ_1 , λ_2 , λ_3 , le laplacien au BCP peut prendre des valeurs positif ou négatif : Pour un laplacien négatif, les valeurs propres dominantes sont λ_1 et λ_2 ce qui montre que la densité de charge est concentrée entre les deux atomes liés. Pour un laplacien positif, λ_3 sera donc la courbure dominante et la charge est dans ce cas concentrée en dehors de la région internucléaire. L'analyse de la densité et de son laplacien au BCP permet de classifier les interactions et les types de liaisons. lorsque le laplacien au BCP est négatif, nous parlons donc d'un partage d'électrons, c'est le cas d'une liaison covalente, alors que lorsque le laplacien au BCP est positif, une interaction sans partage d'électrons aura lieu, c'est le cas typique aux liaisons ioniques, liaisons hydrogène ou de Van der Waals.

Bibliographie

- [1] E. Schrödinger, *Phys. Rev.*, 1926, 1049. page [31](#), [46](#).
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann, Phys. Rev.*, 1927, **87**, 457 (1927). page [32](#).
- [3] V. Fock, *Z. Phys.*, 1930, **61**, 126, **62**, 795, page [32](#).
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 1964, **864** , 136. page [33](#).
- [5] L. H. Thomas, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 23, 1927, **542**, ISSN 1469-8064. page [32](#).
- [6] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, 1965, **1133**, 140. page [33](#).
- [7] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, 1988, **45**, 566. page [33](#).
- [8] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 1992, **45**, 13244. page [33](#).
- [9] J. P. Perdew, K. Burke and Y. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996 **77**, 3865; (Errata) **78**, 1997, 1396. page [34](#).
- [10] K. Burke, M. Ernzerhof and J. P. Perdew, *Chemical Physics Letters*, 1997, **265**, Issues 1-2, 115-120. page [34](#).
- [11] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, L. A. Constantin and J. Sun, *Phys. Rev. Lett*, 3009, **103**, 026403. page [34](#).
- [12] J. Frenkel, *Wave mechanics*, s.l. Tisomo. Phys., Oxford University Press, 1936. page [35](#).
- [13] F. Bloch, *Zeitschrift fur Physik*, 1928, **52**, 555-600. page [39](#).
- [14] G. A. de Wijs, C. M. Fang, G. Kresse and G. deWith, *Phys. Rev. B*, 2002, **65**, 094305. page [44](#).

- [15] *Atoms in molecules : A quantum theory*, R. F. W. Bader, Clarendon Press : Oxford, U. K., 1990, 438. page [49](#).
- [16] R. F. W. Bader, *Chem. Rev.*, 1991 **5**, 893–928. page [49](#).
- [17] P. Coppens, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1992, **43**, 663-92. page [46](#).
- [18] *Les méthodes nouvelles de la mécanique céleste*, H. Poincaré, Gauthier-Villars 1, 2, 3, 1892. page [47](#).

Résultats et discussions

Il est évident que le contenu des deux chapitres précédents représente une véritable nécessité pour la compréhension de ce qui suit. Son assimilation sera le point de vôûte pour l'interprétation de nos calculs. Dans ces deux chapitres, nous avons fait le point sur deux axes : le premier est une revue bibliographique dans laquelle nous avons entamé profondément la classe de matériaux de la famille AM_2X_4 et en particulier le composé $MgIn_2Se_4$. Une telle étude nous permettra non seulement de comprendre les propriétés de composés étudiés, mais elle permet aussi d'interpréter efficacement nos résultats. Le second, s'est bien concentré sur la présentation des théories et les techniques utilisées pour effectuer et analyser les résultats de nos calculs.

Les théories adoptées, dans ce chapitre, sont particulièrement basées sur la structure électronique qui implique une résolution de l'équation de Schrödinger [1]. Le traitement efficace des interactions électrons noyaux demande un développement des techniques d'approximations concernant notamment l'utilisation des pseudo-potentiels permettant en outre de réduire le poids du calcul tout en permettant une bonne description de l'énergie et des forces sur la structure électronique. Toutefois, l'étude d'un composé à la température ambiante reste inaccessible avec cette approche. Cela est dû au fait que les méthodes de la structure électronique ne tiennent pas en compte l'effet de la température. Donc, nous avons donc introduit l'effet de la température dans nos calculs par le biais d'un calcul de spectres de

dispersion de phonons. Enfin, afin d'étudier les propriétés locales qui permettent d'expliquer les propriétés atomiques du MgIn_2Se_4 , nous avons utilisé également la méthode des atomes dans les molécules (*AIM*) développée par Richard Bader [2, 3].

Donc, après avoir cité brièvement l'essentiel des méthodes et techniques utilisées dans notre travail, nous proposons maintenant, de présenter nos résultats ainsi que les interprétations associées à eux. Notre travail porte sur l'étude du composé MgIn_2Se_4 sous l'effet de la pression hydrostatique dans sa phase rhomboédrique. Pour ce faire, nous avons opté pour suivre une étude systématique en respectant une certaine démarche bien établie. Dans ce contexte, nous allons commencer par l'optimisation de la structure suivie d'une étude de la stabilité dynamique et mécanique. Ensuite, une étude de la transition de phase permise à l'aide du calcul de la fonction de Gibbs. Comme nous l'avons déjà mentionné, une correction thermique est intégrée en utilisant les phonons. Enfin, nous avons entamé les différentes propriétés électroniques à savoir la structure de bande et la densité d'états. Et enfin, l'analyse de la topologie de la densité électronique. Cette tâche contiendra des structures stables à des différentes gammes d'applications de la pression.

3.1 Détail de calculs

Aussi, il nous semble très indispensable de présenter les techniques de nos calculs et de développer leurs détails. Dans ce chapitre, nous avons commencé a priori par l'étude statique dans laquelle, nous avons utilisé une méthode de simulation quantique de type de premier principe (*ab initio*). Il s'agit de la méthode à base de pseudo-potentiel, implémenté dans le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [4, 5]. Il est utile de rappeler que la méthode pseudo-potentielle considère uniquement les électrons de valences, alors que, les électrons du cœur sont considérés "gelés" dans leurs configurations atomiques. Une telle considération est basée sur le fait que les électrons de valences sont particulièrement les responsables des propriétés physiques et chimiques d'un système. Cependant, dans le but de

prendre en considération les deux états à la fois c'est-à-dire (les états de valence et les états semi-core), nous avons emprunté le schéma des ondes augmentés projetés (PAW) [6] qui sont également implanté dans le code VASP.

Les différentes configurations utilisées pour les électrons de valence pour les atomes Mg, Se, et In sont respectivement, $2p^6 3s^2, 3d^{10} 4s^2 4p^4$ et $4d^{10} 5s^2 5p^1$. La présentation de celles-ci s'inscrit dans le fait que les configurations électroniques présentent généralement les données principales pour les méthodes ab-initio qui sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*). Il est connu que le problème majeur des méthodes basées sur la *DFT*, repose sur le traitement de potentiel d'échange et de corrélation. Pour ce faire, nous avons utilisé plusieurs approximations : celle de la densité locale (LDA) [7] et l'approximation de gradient généralisés disposant plusieurs formes de fonctionnelles. A titre d'exemple, la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [8] et la fonctionnelle semi-local GGA-PBEsol [9]. De même, un bon traitement de la structure de bande, nécessita l'utilisation de la densité de la fonctionnelle hybride (HSE06) [10] qui dispose d'une bonne performance, surtout pour le calcul de la largeur de la bande interdite (*gap*). Cela est particulièrement expliqué par leur paramétrisation [11]. Il s'agit de l'incorporation d'une interaction de type échange à longue portée de Hartree-Fock.

Dans le même contexte, et afin d'optimiser la structure lamellaire de la structure $R\bar{3}m$, nous avons utilisé un autre potentiel adapté à notre structure, il s'agit de la correction de Grimme D3 [12, 13], elle prend en compte des corrections de type Van der Waals décrivant, ainsi les interactions de London dans nos systèmes. Pour la cohérence de nos calculs, cette correction est également introduite dans les calculs des autres polymorphes. Ce choix est fait car la D3 ajoute un terme de dispersion à la valeur de l'énergie totale.

Il est important de rappeler que les bases utilisées dans nos calculs sont les ondes planes, donc certains ajustements ont été nécessaires à vérifier :

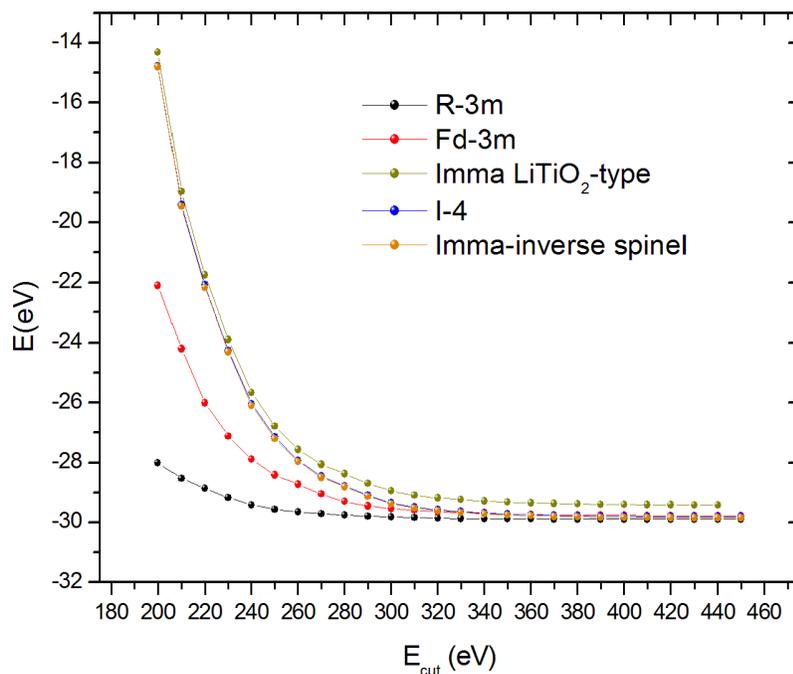
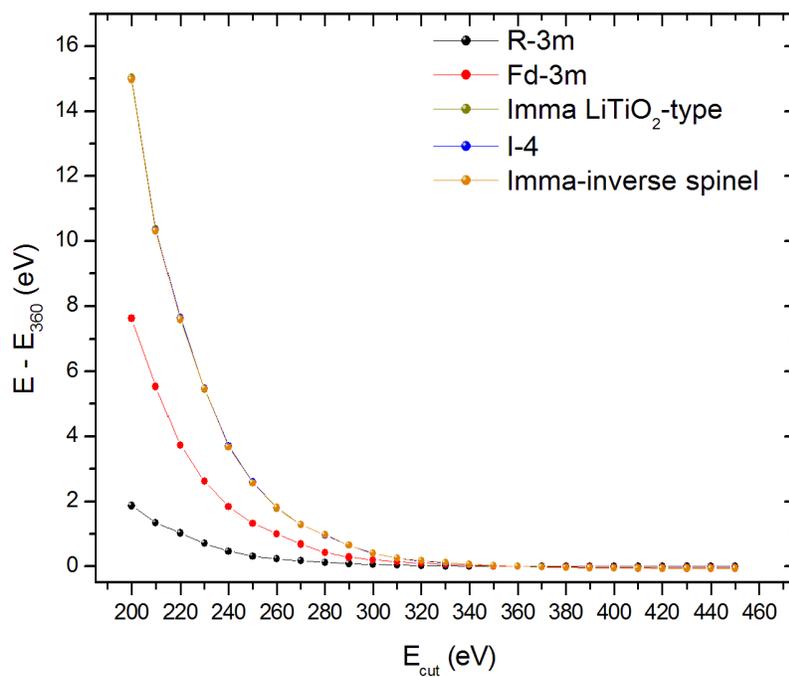
- Le choix de l'énergie de coupure E_C (*cutoff energy*) à partir de laquelle nous pouvons

déterminer le nombre adéquat d'onde planes utilisées.

- Un nombre suffisant et bien situés de points \mathbf{k} de l'espace réciproque pour l'échantillonnage de la première zone de Brillouin.

Notons que pour déterminer la valeur de E_C et le nombre de points \mathbf{k} , des tests de convergence ont été adéquatement faites. Nous représentons sur la figure 3.1, la variation de l'énergie totale de MgIn_2Se_4 en fonction de l'énergie cinétique de coupure (E_{cut}) relatives aux ondes planes. Nous remarquons qu'au-delà d'une certaine valeur de l'énergie de coupure, l'énergie totale est quasiment constante. Nous avons estimé cette énergie à une valeur de 410 eV pour une précision de convergence de l'ordre de 10^{-4} (eV/formule). Tous les vecteurs d'ondes \mathbf{k} correspond à l'énergie cinétique ayant une valeur inférieure à cette valeur sont donc inclus dans nos calculs. Ensuite, pour le nombre de points \mathbf{k} , nous avons utilisé un échantillonnage très dense de la première zone de Brillouin basé sur l'échantillonnage de Monkhorst et Pack [14]. Le nombre de subdivision tout au long de chaque vecteur de réseau réciproque \vec{b}_i est donné par $N_i = \max(1.30 \times |\vec{b}_i| + 0.5)$.

Par ailleurs, dans l'ordre d'introduire l'effet thermique dans notre prédiction, nous avons fait des calculs sur la dynamique du réseau, la réalisation de ce genre de calcul est effectuée à l'aide du package Phonopy [15]. Ce package utilise une forme de DFT adaptée aux calculs des phonons, elle est connue par la théorie généralisée de la perturbation fonctionnelle de la densité (DFTP) [15].

(a) Test de convergence de l'énergie de coupure (E_{cut}) en fonction de l'énergie totale(b) Test de convergence de l'énergie de coupure de l'énergie totale relative ($E - E_{360}$)FIGURE 3.1 – Test de convergence de l'énergie de coupure pour les cinq structures de MgIn_2Se_4

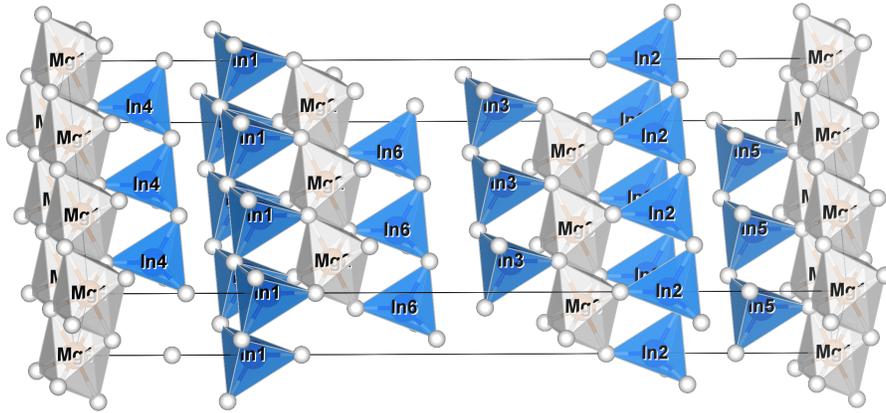
3.2 Propriétés structurales de MgIn_2Se_4

Il est connu que la détermination de la structure à l'équilibre et le calcul de l'énergie d'un système sont les points de départ de toutes sortes de calculs de la structure électronique, ceci est notamment dû à l'utilisation de la méthode variationnelle. Donc, dans un premier temps, il est indispensable de faire le calcul des différents paramètres de réseau. avant d'entamer l'étude des propriétés structurales de MgIn_2Se_4 . Donc, Il est utile à priori de présenter leurs structures cristallines ainsi que les zones de Brillouin associées.

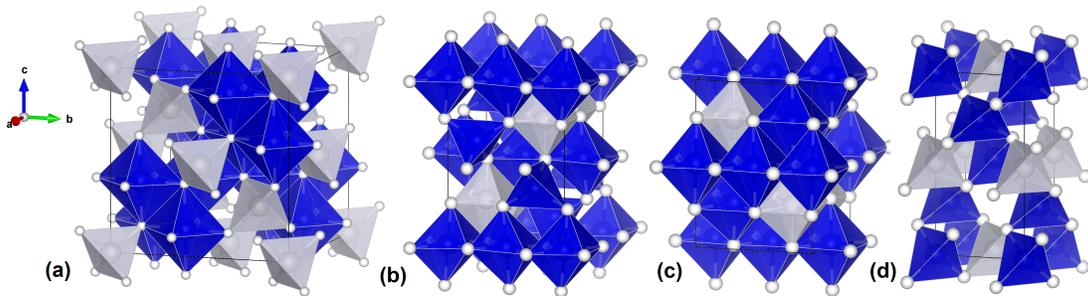
3.2.1 Représentation des structures

Les composés ternaires de la famille $\text{A}^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}}\text{X}_4^{\text{VI}}$ tel que $\text{A}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$; $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ et $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$, disposent parmi d'autres, de trois grand type de structure cristalline à savoir : la structure quadratique défective de type zinc blende, la structure spinelle cubique et la structure lamellaire rhomboédrique de type ZnIn_2S_4 . Cette classe se caractérise par une répartition particulière des cations au sein des sites tétraédriques et octaédriques. La où les cations dans la structure quadratique occupent uniquement les sites tétraédriques, les autres deux structures ; (spinelle et lamellaire rhomboédrique), les cations ont tendance à occuper les deux sites simultanément i.e tétraédriques et octaédriques [16].

A l'instar de composés de cette classe, le MgIn_2Se_4 peut se cristalliser dans un ensemble de structures polymorphiques et cela s'il est contraint par des effets de champ ou contraintes extérieures. Les structures cristallines relatives au MgIn_2Se_4 , sont de type lamellaire rhomboédrique $R\bar{3}m$ (N# 166). Or d'autre phases existent comme, les deux structures spinelles inverse $Imma$ (N# 82) directe $Fd\bar{3}m$ (N# 227), orthorhombique LiTiO_2 (N# 227) et la structure défective $I\bar{4}$ (N# 121). La meilleure façon de présenter ces structures cristallines c'est sans doute la présentation sous forme de polyèdre. Nous allons voir effectivement l'utilité d'une telle présentation plus loin dans l'interprétation de nos résultats. La figure 3.2 montre les structures cristallines de MgIn_2Se_4 présentées sous forme de polyèdres.



(a) Structure lamellaire rhomboédrique $R\bar{3}m$



(b) a) Spinnelle direct b) Spinnelle inverse c) Orthorhombique LiTiO_2 d) Défective $I\bar{4}$

FIGURE 3.2 – Représentation schématique de la structure MgIn_2Se_4 sous forme de polyèdre

Pour mieux décrire la structure cristalline, il est commode de définir :

- Le groupe d'espace contenant toutes les informations sur le système, classe, degré de symétrie ...
- Les positions de Wyckoff (WP),
- le nombre de maille unitaire (Z),

Le tableau 3.1 suivant donne les caractéristiques des cinq polymorphes du MgIn_2Se_4 utilisés dans notre travail.

TABLE 3.1 – Les coordonnées cristallographiques des atomes pour les polymorphes de MgIn_2Se_4 .

| Atome | WP | x | y | z | WP | x | y | z |
|--|----|----------|----------|----------|--|----------|----------|----------|
| Rhomboédrique ($R\bar{3}m$), $Z = 3$ | | | | | spinel direct ($Fd\bar{3}m$), $Z = 8$ | | | |
| Mg1 | 3a | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 8a | 0.12500 | 0.12500 | 0.12500 |
| In1 | 6c | 0.000 | 0.000 | z | 16d | 0.50000 | 0.50000 | 0.50000 |
| Se1 | 6c | 0.000 | 0.000 | z | 32e | u | u | u |
| Se2 | 6c | 0.000 | 0.000 | z | - | - | - | - |
| Spinel Inverse ($Im\bar{m}a$), $Z = 4$ | | | | | LiTiO ₂ -type ($Im\bar{m}a$), $Z = 4$ | | | |
| Mg1 | 4d | 0.250 | 0.250 | 0.750 | 4c | 0.250 | 0.250 | 0.250 |
| In1 | 4b | 0.000 | 0.000 | 0.500 | 4a | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| In2 | 4e | 0.250 | 0.250 | z | 4d | 0.250 | 0.250 | 0.750 |
| Se1 | 8h | 0.000 | y | z | 8h | 0.000 | y | z |
| Se2 | 8i | x | 0.250 | z | 8i | x | 0.250 | z |
| Défective ($I\bar{4}$), $Z = 2$ | | | | | | | | |
| Mg1 | 2b | 0.000 | 0.000 | 0.500 | | | | |
| In1 | 2a | 0.000 | 0.000 | 0.000 | | | | |
| In2 | 2d | 0.000 | 0.500 | 0.750 | | | | |
| Se1 | 8g | u | u | u | | | | |

Nous remarquons que ces structures se caractérisent généralement par des paramètres internes comme x , y , z et u . L'optimisation de ces derniers est indispensable pour une description complète de la structure cristalline. En effet, après une série de calculs basés sur les forces atomiques de Hellmann–Feynman, nous pouvons enfin déterminer les paramètres internes optimisés grâce à la relaxation atomique. Dans notre cas, nous avons choisi une force de l'ordre de 10^{-4} eV/unité de formule pour que le processus de relaxation soit arrêté. Les calculs ont été faits en utilisant les deux approximations LDA+D3 et GGA-PBE+D3, le tableau 3.2 montre également les caractéristiques pour les cinq structures polymorphiques de MgIn_2Se_4 avec les paramètres internes optimisés, en utilisant les deux approximations LDA+D3 et GGA-PBE+D3.

TABLE 3.2 – Coordonnées cristallographiques des atomes pour les structures polymorphiques de MgIn_2Se_4 .

| Atome | Position de Wyckoff | x | y | z |
|--|---------------------|---------|----------|---------|
| Rhombohédrique ($R\bar{3}m$), $Z = 3$ | | | | |
| LDA+D3 | | | | |
| In1 | 6c | 0.00000 | 0.00000 | 0.23524 |
| Se1 | 6c | 0.00000 | 0.00000 | 0.12966 |
| Se2 | 6c | 0.00000 | 0.00000 | 0.29935 |
| GGA-PBE+D3 | | | | |
| In1 | 6c | 0.00000 | 0.00000 | 0.23709 |
| Se1 | 6c | 0.00000 | 0.00000 | 0.12673 |
| Se2 | 6c | 0.00000 | 0.00000 | 0.30002 |
| Spinelle Inverse ($Imma$), $Z = 4$ | | | | |
| LDA+D3 | | | | |
| In2 | 4e | 0.00000 | 0.25000 | 0.13398 |
| Se1 | 8h | 0.00000 | 0.02542 | 0.74334 |
| Se2 | 8i | 0.23719 | 0.25000 | 0.50907 |
| GGA-PBE+D3 | | | | |
| In2 | 4e | 0.00000 | 0.25000 | 0.13362 |
| Se1 | 8h | 0.00000 | 0.02518 | 0.74339 |
| Se2 | 8i | 0.23721 | 0.25000 | 0.50946 |
| Spinelle Directe ($Fd\bar{3}m$), $Z = 8$ | | | | |
| LDA+D3 | | | | |
| Se1 | 32e | 0.75692 | 0.75692 | 0.75692 |
| GGA-PBE+D3 | | | | |
| Se1 | 32e | 0.75654 | 0.75654 | 0.75654 |
| LiTiO ₂ -type ($Imma$), $Z = 4$ | | | | |
| LDA+D3 | | | | |
| Se1 | 8h | 0.00000 | -0.00783 | 0.74285 |
| Se2 | 8i | 0.25354 | 0.25000 | 0.50167 |
| GGA-PBE+D3 | | | | |
| Se1 | 8h | 0.00000 | -0.00642 | 0.74352 |
| Se2 | 8i | 0.25326 | 0.25000 | 0.50175 |
| Défective ($I\bar{4}$), $Z = 2$ | | | | |
| LDA+D3 | | | | |
| Se1 | 8g | 0.21618 | 0.72006 | 0.36085 |
| GGA-PBE+D3 | | | | |
| Se1 | 8g | 0.21593 | 0.72217 | 0.36193 |

Les valeurs de paramètres internes z pour les atomes In , $Se1$ et $Se2$ sont respectivement de 0.235(0.237), 0.129(0.126) et 0.299(0.300). Notons que les valeurs écrites sans parenthèses sont calculées par la LDA+D3 tandis que les valeurs écrites entre parenthèses correspondent à la GGA-PBE+D3. La comparaison de nos résultats avec l'expérience est limitée uniquement pour la structure rhomboédrique $R\bar{3}m$, cela est dû au fait que les autres structures ne disposent aucune donnée expérimentale. Ceci est dû que seule la structure cristallisant à la pression et température ambiante est déjà étudiée. Néanmoins, nous remarquons que nos résultats sont en bon accord avec les données expérimentales récentes déterminées par Range *et al.* [18]. Tous les résultats correspondants aux autres structures pourraient être considérés comme des résultats prédictifs. En analysant ces valeurs, nous remarquons clairement que le paramètre interne u de la structure spinelle directe est d'environ de 0.259 qui est en grande partie similaire à tous les composés caractérisés par ce type de structure.

3.2.2 Zone de Brillouin

La zone de Brillouin représente une caractéristique très importante dans la physique du solide, elle est utilisée largement pour décrire et analyser le comportement des modes de vibrations d'un phonon, la structure de bande énergétique des électrons et j'en passe. La zone de Brillouin est tout simplement définie comme la maille réciproque de la maille primitive de Wigner-Seitz (WS), elle est donc construite géométriquement dans le réseau réciproque i.e dans l'espace des k . Nous présentons sur la figure 3.3, les zones de Brillouin des trois réseaux étudiés, respectivement la structure rhomboédrique, orthorhombique et cubique à face centrée.

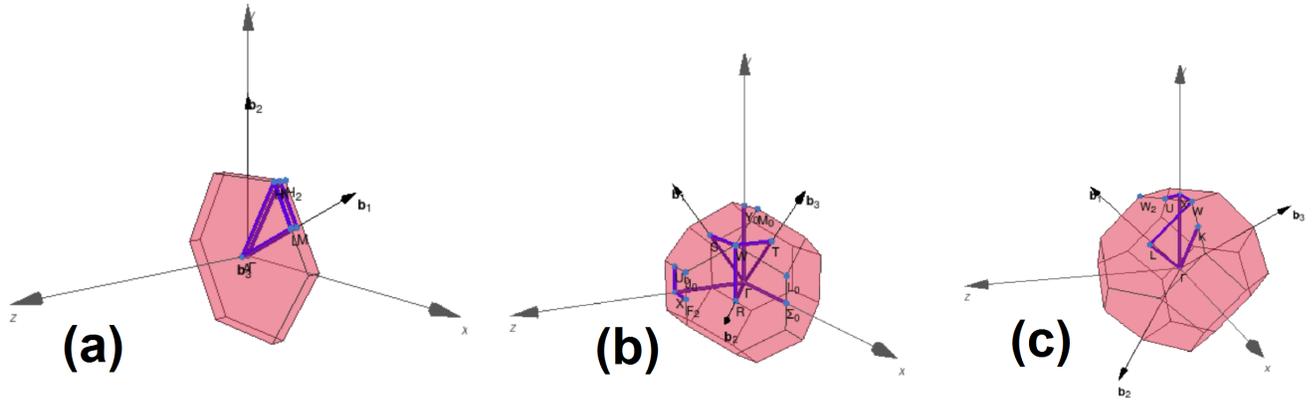


FIGURE 3.3 – Zone de Brillouin des structures rhomboédrique (a), orthorhombique (b) et (c) cubique à face centrée.

3.2.3 Optimisation de la structure

Pour optimiser efficacement une structure donnée, nous avons opté pour suivre un processus de calcul bien établi. D’abord, nous avons commencé par l’étude statique qui consiste à calculer uniquement les courbes de l’énergie cristalline (E) en fonction de son volume (V), cette tâche, requiert la relaxation de tous les paramètres cristallins et positions atomiques. Ensuite, nous avons calculé le terme $P_i V_i$ et ajouté aux valeurs des énergies (E_i). Ceci, nous a permis d’avoir la fonction d’état H_i dite, enthalpie du système. Enfin, l’intégration de l’effet de la température est réalisée en introduisant la notion du phonon.

3.2.3.1 Stabilité à l’état statique

Les figure 3.4 et 3.5 regroupent l’ensemble des courbes donnant les énergies en fonction du volume. Afin de faciliter la comparaison, ici, les valeurs des énergies sont normalisées au paramètre Z correspondant à la structure $R\bar{3}m$.

L’analyse des deux courbes représentées dans les deux figures 3.4 et 3.5 montrent bien que la phase la plus stable d’un point de vue énergétique pour le composé MgIn_2Se_4 est la phase

lamellaire de type rhomboédrique caractérisée par une symétrie $R\bar{3}m$. Cette conclusion est similaire à celle trouvée dans les résultats de mesures de croissance cristalline présentés dans le référence [17] et également dans les résultats de caractérisation effectuées par Range *et al.* [18].

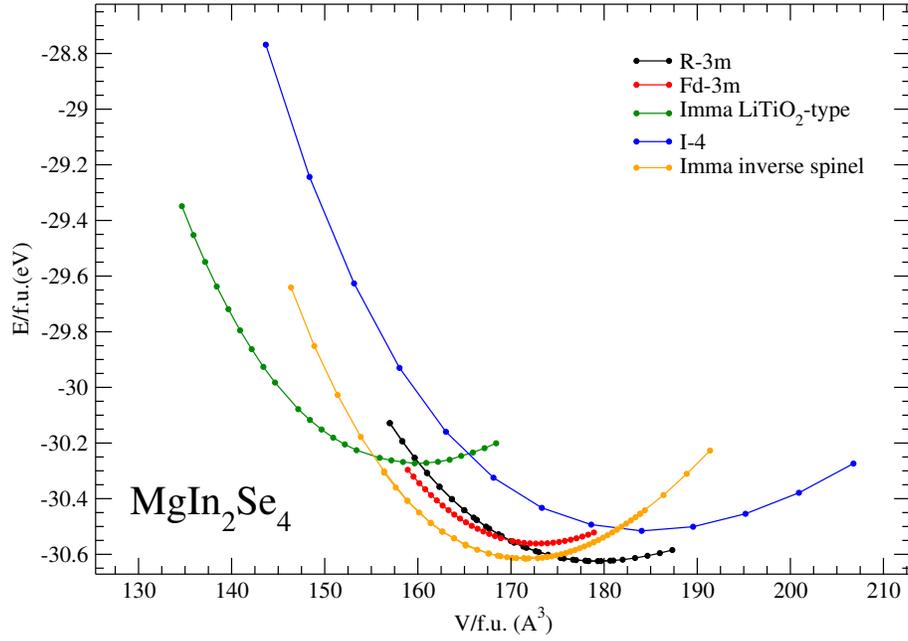


FIGURE 3.4 – Énergie électronique en fonction du volume pour les cinq structures de MgIn_2Se_4 : Structure lamellaire rhombohedrique $R\bar{3}m$, Spinnelle directe, Spinnelle inverse, Orthomobique LiTiO_2 , Défective $I\bar{4}$ par l'approximation LDA+D3

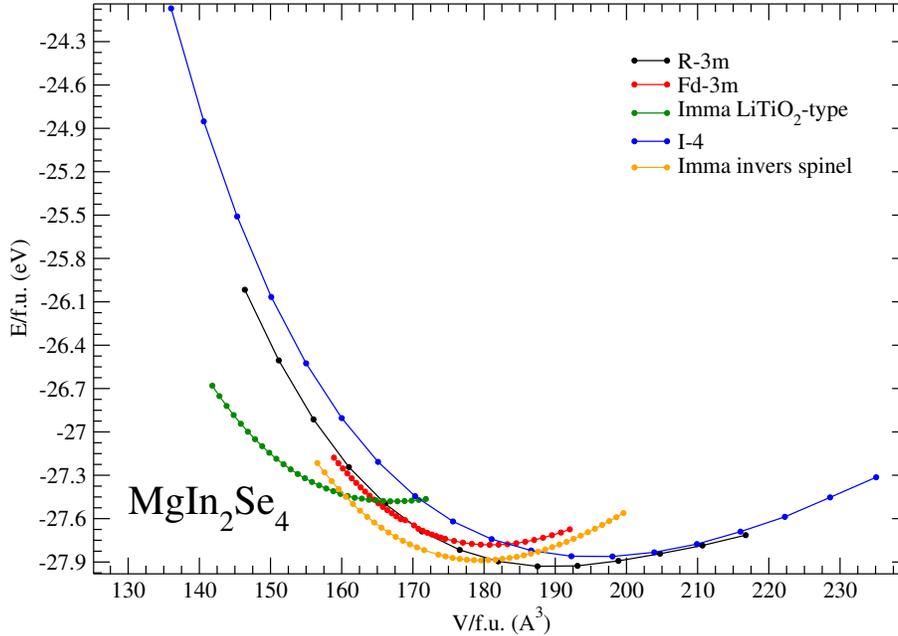


FIGURE 3.5 – Énergie électronique en fonction du volume pour les cinq structures de MgIn_2Se_4 : Structure lamellaire rhombohedrique $R\bar{3}m$, Spinelles directe, Spinelles inverse, Orthomobique LiTiO_2 , Défective $I\bar{4}$ par l'approximation GGA-PBE+D3

En ajustant les points d'énergie totale en fonction du volume à l'aide de l'équation d'état de (Vinet) [19], nous pouvons obtenir les différentes propriétés structurales à savoir : les paramètres de maille, le module de compression (B) et sa première dérivée (B'). Le tableau 3.3 résume les propriétés globales de nos composés obtenus en utilisant les approximations LDA, GGA-PBE et GGA-PBEsol. Il faut se rendre compte que le calcul de chaque structure requiert l'optimisation des paramètres a , b et c et les positions atomiques. Par demande de l'un des référés, nous avons également introduit l'approximation qui contient l'effet des interactions de type de Van der Waals en ajoutant la correction de Grimme- D_3 . La comparaison des valeurs calculées concernant les paramètres de maille ainsi que le volume de la phase rhomboédrique sont en bon accord avec les données expérimentales récentes de Range [18].

D'un autre côté, les valeurs des paramètres du réseau de la structure spinelle directe sont en accord avec les calculs de Mahmood *et al.* [20]. Un point important à élucider,

concerne l'introduction de la correction $D3$, où nous avons constaté une légère augmentation de l'énergie de cohésion du cristal, ceci est due à la diminution des paramètres de la maille et du volume. En fait, ici le terme E_{dis} s'ajoute à E_{totale} .

TABLE 3.3 – Les paramètres de maille, le volume de la cellule unitaire (V_o), le module de compressibilité $B(GPa)$ et sa dérivée (B') du composé MgIn₂Se₄ dans les cinq phases. Ces derniers sont comparés à d'autres résultats expérimentaux (Expt) et théoriques. (Theor).

| | a (Å) | b (Å) | c (Å) | $(V_o/Z)(\text{Å}^3)$ | $B_0(GPa)$ | B'_0 |
|----------------------------------|---------|---------|----------|-----------------------|------------|--------|
| Rhombohedrique | | | | | | |
| LDA | 4.028 | 4.028 | 39.127 | 183.3 | 40.4 | 5.0 |
| LDA+D3 | 4.010 | 4.010 | 38.705 | 179.7 | 42.7 | 5.7 |
| GGA-PBE+D3 | 4.071 | 4.071 | 39.513 | 189.0 | 31.5 | 4.6 |
| PBESol+D3 | 4.029 | 4.029 | 39.063 | 183.0 | 31.2 | 4.1 |
| Expt [18] | 4.07(1) | 4.07(1) | 39.50(5) | 188.883 | | |
| Expt [17] | 4.03 | 4.03 | 39.70 | 186.127 | | |
| Spinelle directe | | | | | | |
| LDA | 11.325 | 11.325 | 11.325 | 181.6 | 67.4 | 4.7 |
| LDA+D3 | 11.137 | 11.137 | 11.137 | 172.7 | 66.0 | 3.7 |
| GGA-PBE+D3 | 11.309 | 11.309 | 11.309 | 180.8 | 57.3 | 4.5 |
| Theor [20] | 11.43 | 11.43 | 11.43 | 186.66 | 60.97 | |
| Spinelle inverse | | | | | | |
| LDA | 7.552 | 7.668 | 10.542 | 172.6 | 62.9 | 3.5 |
| LDA+D3 | 7.840 | 7.876 | 10.941 | 171.4 | 61.5 | 3.6 |
| GGA-PBE+D3 | 7.992 | 8.032 | 11.190 | 179.6 | 58.0 | 4.8 |
| Orthormobique LiTiO ₄ | | | | | | |
| LDA | 7.438 | 7.532 | 10.442 | 146.3 | 52.4 | 4.6 |
| LDA+D3 | 7.731 | 7.689 | 10.743 | 159.7 | 49.9 | 6.1 |
| GGA-PBE+D3 | 7.846 | 7.810 | 10.889 | 166.8 | 47.9 | 5.1 |
| Défective $I\bar{4}$ | | | | | | |
| LDA | 5.704 | 5.704 | 11.422 | 185.9 | 41.6 | 5.0 |
| LDA+D3 | 5.687 | 5.687 | 11.382 | 184.0 | 35.8 | 5.2 |
| GGA-PBE+D3 | 5.830 | 5.830 | 11.654 | 198.0 | 31.5 | 4.9 |

Il est connu que le module de compression (B) est une grandeur permettant de mesurer la compréhensibilité d'un composé, elle est définie en général par la relation suivante :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (3.1)$$

Les valeurs du module de compression pour la phase à zéro pression (i.e $R\bar{3}m$), sont estimées à 40 GPa pour les calculs faits avec la LDA et 31 GPa pour la GGA. Ceci, indique que cette phase est très compressible en comparaison aux autres phases de la séquence polymorphe étudiée. Ceci est dû sans doute à la domination des interactions de type de Van Der Waals (qui sont de nature plus faible) caractérisant particulièrement notre structure lamellaire.

D'un autre côté, si nous faisons la comparaison avec d'autres spinelles de la même classe, comme les oxydes spinelles par exemple, nous enregistrons une grande différence dans les valeurs des modules de compression, celles-ci sont de l'ordre de 200 GPa [21, 22]. En effet, nous avons déjà remarqué cette diminution en terme de rigidité lors du changement de l'anion de l'atome Se à S. Le MgIn_2S_4 donne une valeur de module de compression entre 90 GPa-100 GPa [22, 23]. Il est en résulte que dans la classe MgIn_2X_4 il y a une relation intime liant la compressibilité et la taille de l'anion. Cela stipule que le changement de l'anion X par un autre de plus grande masse atomique entraîne une tendance à devenir plus compressible. L'origine de cette tendance sera expliquée ultérieurement en traitant la densité de charge électronique à l'aide de la méthode (AIM).

Néanmoins, nous pensons que la compressibilité ne dépend pas uniquement de la taille de l'anion, mais elle peut être liée aussi à d'autres facteurs. Cette remarque a été constatée en analysant les valeurs de module de compression de notre composé dans la phase spinelle inverse et spinelle directe. Ici, nous enregistrons des valeurs de 62 GPa (LDA+D3), 58 GPa (GGA-PBE+D3) pour le spinelle inverse et 66 GPa (LDA+D3), 57 GPa (GGA-PBE+D3) pour le spinelle directe. Ces valeurs sont certainement très loin en comparaison à des valeurs enregistrées pour d'autres sélénures [23]. Nous pouvons traduire cet effet par l'action du cation trivalent, qui est à notre avis un autre facteur qui doit être évoqué en termes de compressibilité pour ce genre de composé. Ce qui mène à dire que le type de la structure est aussi une partie de cette problématique. Nos analyses constatent que pour un composé ayant une structure plus ouverte, le bulk modulus est souvent très faible. La structure CdCr_2Se_4

[23] avec la structure $I\bar{4}$ est un exemple de cette stipulation. Dans cette structure, le module de compression est de l'ordre de 40 GPa qui est similaire à celle de la structure rhomboédrique du MgIn_2X_4 .

Ayant étudié la relation entre la compréhensibilité et la structure de composé MgIn_2Se_4 et sa relation avec la nature de l'anion. Nous avons aussi étudié l'effet de la pression sur toutes les structures polymorphiques de MgIn_2Se_4 . La figure 3.6 montre la variation de volume et les paramètres de réseaux normalisés en fonction de la pression dans un intervalle de 0-10 GPa. En analysant cette figure, nous remarquons que le spinelle inverse et le spinelle direct ayant le rapport le plus bas alors que la structure déficiente $I\bar{4}$ marque le plus haut rapport. L'effet de la pression sur les propriétés structurales montre aussi une anisotropie, cependant celle-ci est moins marquée sauf pour la phase $R\bar{3}m$ ou nous remarquons la plus grande compressibilité en particulier suivant l'axe c . Cette anisotropie est de l'ordre de 1.5 par rapport à l'axe c .

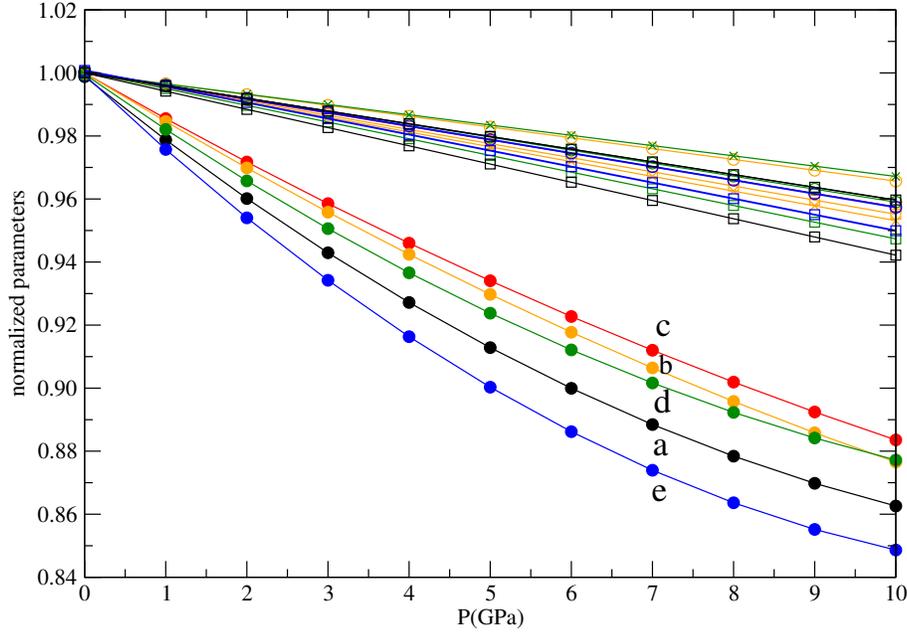
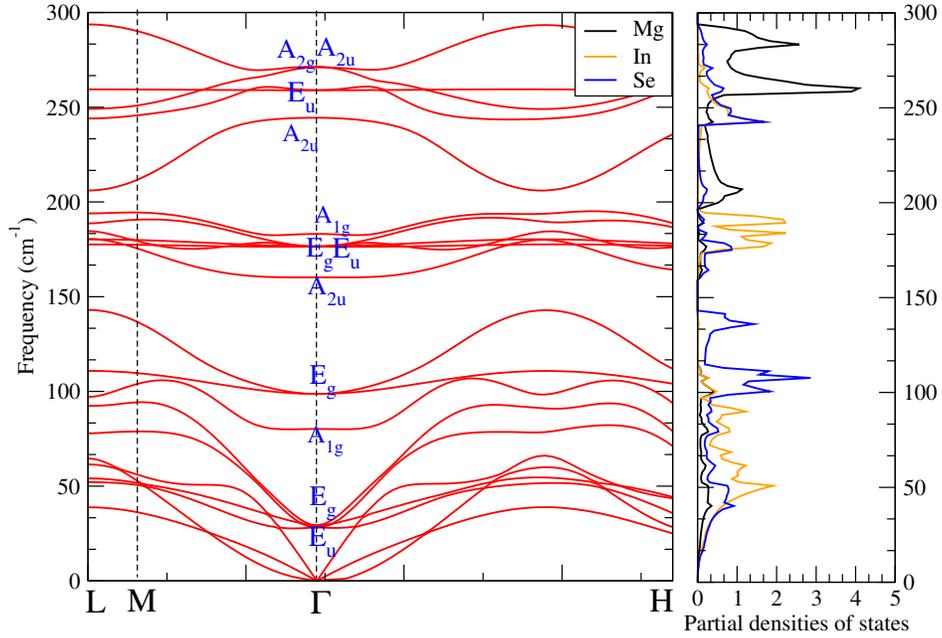


FIGURE 3.6 – Évolution du volume et paramètres de réseaux normalisés en fonction de la pression pour les phases suivantes : $R\bar{3}m$ (a), spinelle inverse $Im\bar{m}a$ (b), $Fd\bar{3}m$ (c), $Im\bar{m}a$ LiTiO_2 -type(d), and $\bar{I}4$ (e), structures. Cercles, croix et carrés représenté en a/a_0 , b/b_0 , and c/c_0 , respectivement.

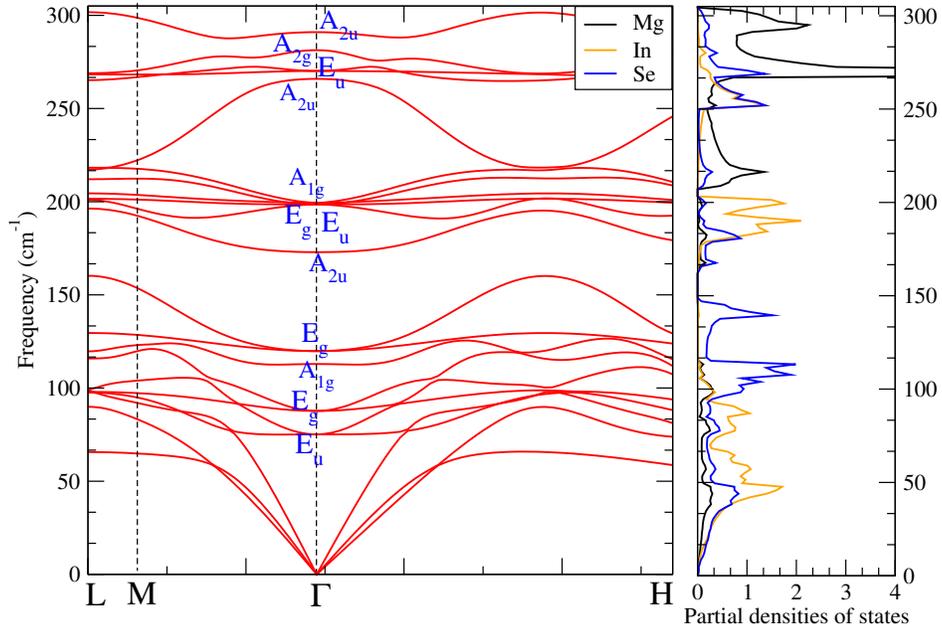
3.2.3.2 Stabilité dynamique

Après avoir étudié la structure du composé MgIn_2Se_4 , nous allons maintenant étudier sa stabilité dynamique. Pour ce faire, cette tâche est effectuée via la détermination des courbes de dispersion des phonons. Pour commencer, nous avons déterminé les courbes de dispersion et la densité d'états correspondante à la structure rhomboédrique $R\bar{3}m$. Ces courbes sont évaluées suivant des directions de haute symétrie le long de la Zone Brillouin $R\bar{3}m$. La figure 3.7 montre les courbes de dispersion de la structure rhomboédrique calculées par les deux approximations LDA+D3 et GGA-PBE+D3. Nous constatons qu'il y a 21 modes de vibrations dont 18 représentent les modes optiques alors que seulement 3 représentent les modes acoustiques.

Notons que le nombre de ces modes est déterminé par le nombre d'atomes contenant dans la cellule de la maille primitive.



(a) LDA+D3



(b) GGA-PBE+D3

FIGURE 3.7 – Relation de dispersion et densité d'états partielles pour MgIn_2Se_4 dans la phase $R\bar{3}m$ à la pression zéro

L'analyse des courbes de dispersion au point, Γ permet d'évoquer des caractéristiques très importantes, il s'agit des modes actifs Raman (type g) et infrarouge (IR) (type u). Le tableau 3.3 regroupe les fréquences de mode optiques au point Γ de la structure rhomboédrique, calculés par les deux approximations LDA+D3 et GGA-PBE+D3. Nous remarquons que les deux courbes présentées précédemment sont presque similaires, cette remarque est aussi valable pour les valeurs mentionnées dans le tableau 3.3, qui semblent généralement très proches vis-à-vis des deux approximations. Cependant, nous avons remarqué que les modes optiques présentent un décalage systématique vers la lumière bleue (un shift vers les grandes fréquences) lorsque la fonctionnelle PBE est utilisée. Cette caractéristique est beaucoup plus importante vis-à-vis les basses fréquences.

TABLE 3.4 – Fréquences Vibrationnelles en cm^{-1} au point Γ de la structure à zéro pression $R\bar{3}m$ calculées par LDA+D3 and GGA-PBE+D3..

| mode | E_u | E_g | A_{1g} | E_g | A_{2u} | E_g |
|------------|----------|--------|----------|--------|----------|----------|
| LDA+D3 | 28.20 | 29.24 | 80.17 | 98.69 | 160.22 | 176.42 |
| GGA-PBE+D3 | 75.11 | 87.69 | 112.90 | 119.83 | 172.92 | 198.61 |
| mode | A_{1g} | E_u | A_{2u} | E_u | A_{2u} | A_{1g} |
| LDA+D3 | 176.56 | 183.12 | 244.44 | 258.97 | 271.03 | 271.38 |
| GGA-PBE+D3 | 198.61 | 199.43 | 265.91 | 270.15 | 281.32 | 290.98 |

Néanmoins, le résultat le plus important de ces calculs est sans doute le signe des valeurs de fréquences de vibrations, car grâce à celui-ci, nous pouvons confirmer la stabilité de nos structures. Nous avons clairement remarqué que toutes les branches relatives à la relation de dispersion sont positives, ceci montre que leurs fréquences ne présentent pas de parties imaginaires. Nous pouvons donc confirmer que le MgIn₂Se₄ est dynamiquement stable dans sa phase rhomboédrique $R\bar{3}m$. Cette condition est largement suffisante pour la stabilité dynamique du système étudié.

Finalement, à partir des densités d'états partielles des phonons montrés côte à côte des courbes des spectres dispersions, on peut estimer la contribution de chaque atome aux modes

de vibrations. Nous remarquons clairement que les deux atomes Se et In contribuent dans les deux modes à la fois, c'est-à-dire les modes optiques et acoustiques. Cette particularité est marquée spécialement aux basses fréquences. Cette tendance est due au fait que les masses de In et Se ne sont pas trop éloignées en valeur. Par contre, pour les hautes fréquences, l'atome de Mg contribue beaucoup plus dans les branches optiques.

3.2.4 Etude de la transition de phase de MgIn_2Se_4

Généralement, la détermination de la pression de transition d'une phase à une autre est effectuée par le calcul de la différence de l'énergie libre de Gibbs (G) en fonction de la pression p appliquée. Dans le cas statique, l'utilisation de l'enthalpie (H) est largement suffisante, car celle-ci omet le terme de la température. Cependant, due au fait du terme de la cinétique qui peut émerger de cette transition, nous avons aussi intégré l'effet de température (T) dans nos courbes. Ces deux fonctions d'états ou variables d'états sont définies uniquement par les états du système et ne dépendent pas du chemin suivi. De même, nous pouvons citer d'autres exemples de fonctions d'états comme l'entropie S , l'énergie interne U , la pression p , la température T et le volume V .

Pour toutes ces fonctions, la fonction de Gibbs G est une fonction extrêmement importante du fait qu'elle est exceptionnellement définie par les deux variables T et P . Certes, ces deux variables sont qualifiées primordiales dans la description du comportement thermodynamique d'un système. Il faut se rappeler ici, du deuxième principe de la thermodynamique stipulant que l'équilibre thermodynamique est atteint que lorsque l'entropie du système devient maximale, autrement dit, l'énergie de Gibbs G ayant la plus petite valeur.

Pour les solides, nous constatons un avantage immense, tel que les deux variables d'états ; la pression et la température, sont faciles à contrôler expérimentalement si nous les comparons avec les autres états de la matière. Précisément, pour un solide caractérisé par une périodicité à l'infini, il y a seulement deux sources de niveau d'énergie : électronique et vibra-

tionnelle. Dans la majorité des cas, les niveaux électroniques excités sont inaccessibles pour la température ambiante. Cependant, les contributions thermiques sont déterminées par les vibrations du réseau. Pour toutes ces conditions, l'expression de l'énergie totale de Gibbs (G) est donc donnée par la relation suivante :

$$G(T, p) = F(T, V) + pV \quad (3.2)$$

Il faut rappeler que $F(T, V)$ représente l'énergie libre d'Helmholtz pour un réseau donné. On peut écrire $F(T, V)$ dans l'approximation quasi-harmonique (QHA) sous la forme suivante :

$$F(T, V) = E(V) + E_{vib}(T, V) - TS(T, V) \quad (3.3)$$

Tel que E , E_{vib} et $S(T, V)$ représentent l'énergie électronique, l'énergie vibrationnelle et l'entropie du système respectivement. La détermination de ces contributions permet d'évaluer l'énergie $F(T, V)$. Nos calculs ab-initio permettent la détermination de l'énergie électronique E , cependant, la détermination de l'énergie vibrationnelle E_{vib} nécessite à priori un modèle décrivant les vibrations atomiques, il s'agit de l'introduction de notion du phonon. En se basant sur les lois de la mécanique quantique les niveaux d'énergies vibrationnelle sont donnés par la formule suivante :

$$E_{vib,j} = \sum_{q,\nu} \left(n_{q,\nu}(j) + \frac{1}{2} \hbar \omega_{q,\nu} \right) \quad (3.4)$$

La détermination de l'entropie S se fait à l'aide la fonction de partition Z , issue de la thermodynamique statistiques

$$Z = \sum_{q,\nu}^{\infty} \exp(-\beta \hbar \omega (n + \frac{1}{2})) = \frac{\exp(-\beta \hbar \omega)}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)} \quad (3.5)$$

Tel que $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Par cette fonction de partition, on peut déterminer F en utilisant la relation suivante

$$F = -k_B T \ln Z \quad (3.6)$$

Alors, le terme de l'entropie est déterminé en faisant la dérivée partielle de la fonction F par rapport à la température à volume constant.

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right) = -\frac{1}{N} \sum_{q,\nu} \ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar w_{q,\nu}(V)}{k_B T}\right)\right] + \frac{1}{NT} \sum_{q,\nu} \frac{\hbar w_{q,\nu}(V)}{\exp\left(-\frac{\hbar w_{q,\nu}(V)}{k_B T}\right) - 1} \quad (3.7)$$

L'énergie libre de Helmholtz vibrationnelle devient donc :

$$F_{vib}(V, T) = \frac{\hbar}{2} \sum_{q,\nu} w_{q,\nu}(V) + k_B T \sum_{q,\nu} \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar w_{q,\nu}(V)}{k_B T}\right) \right] \quad (3.8)$$

Ici, il faut préciser que l'expression $F_{vib}(V, T)$ est basée sur l'approximation quasi-harmonique (QHA), le plus important dans cette approximation c'est que les fréquences de phonon qui dépendent du volume de la cellule unitaire (V) et nous permet d'écrire l'énergie de Gibbs sous la forme suivante :

$$G(T, p) = E(V) + pV + \frac{\hbar}{2} \sum_{q,\nu} w_{q,\nu}(V) + k_B T \sum_{q,\nu} \ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar w_{q,\nu}(V)}{k_B T}\right)\right] \quad (3.9)$$

D'un point de vue thermodynamique, la condition d'équilibre entre deux phases est obtenue lorsque leurs fonctions de Gibbs $G(T, p)$ ont la même valeurs entre ces deux phases. Nous pouvons donc définir un point pour lequel la transition aura lieu. Ce point en fait correspond à la température de transition (T_f) et la pression de transition (P_f). Si nous voulons déterminer uniquement la pression de transition (P_f) à une température donnée T , comme par exemple la température ambiante, nous devons calculer la variation des énergies de Gibbs pour les deux phases en intégrant l'effet thermiques.

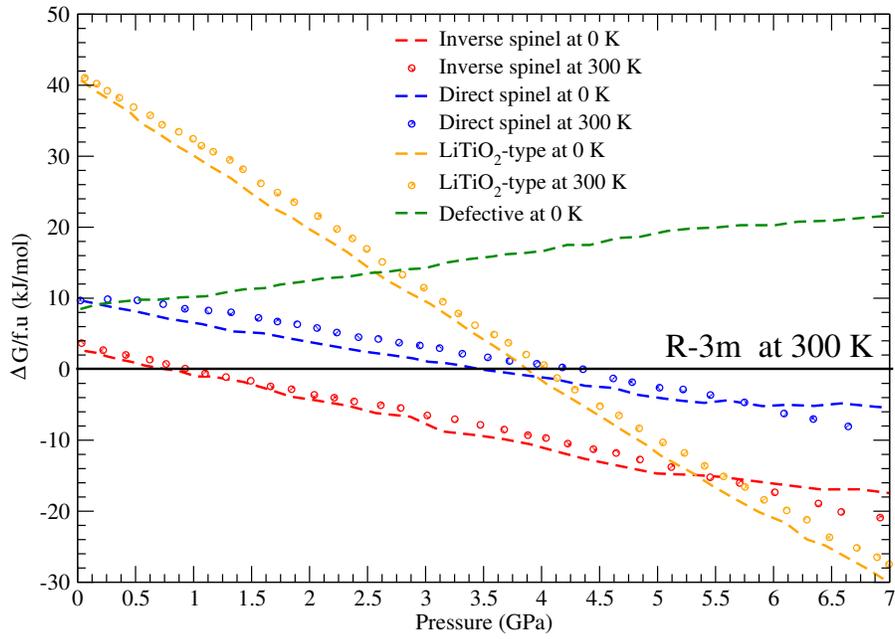
Le calcul de $G(T,p)$ mentionné précédemment demande de suivre une procédure bien déterminée. D’abord, nous commençons par la détermination du volume de la cellule unitaire V_i qui correspond à l’énergie E_i relative à la structure de polymorphe. Ensuite, pour une pression p_j et une température T_k données, nous calculons (V_i, E_i) , le terme $p_j V_i$ ainsi que la contribution thermique déterminée par l’équation 3.8 à chaque valeur de volume V_i . Enfin, nous obtenons les points (V_i, G_i) associés à chaque polymorphe déterminé dans les conditions thermodynamiques p_j et T_k . Il est connu que l’énergie de Gibbs (G) est transformée vers une autre fonction d’état qui est l’enthalpie H lorsqu’on néglige la température ainsi que vers l’énergie cristalline E dans le cas où la pression n’est pas considérée. On peut dire qu’on est en train de rajouter le terme zéro contribution vibrationnel pour chaque volume. Ici, la contribution thermique est essentiellement liée au terme de l’entropie.

En traçant les courbes relatives à l’énergie libre de Gibbs en fonction de la pression hydrostatique pour deux phases données, nous pouvons déterminer graphiquement la pression de transition correspondante directement à un point de croisement (intersection) entre ces deux phases. Dans notre cas, nous avons tracé les courbes de variation de l’énergie libre de Gibbs pour les quatre structures polymorphiques de MgIn_2Se_4 . Ici, la structure $R\bar{3}m$ a été prise comme une référence i.e $\Delta G = 0$. Toutes les courbes sont rassemblées dans la figure 3.8 (a) dont l’introduction de l’effet thermique est marquée clairement par les deux courbes relatives à la variation de l’énergie libre de Gibbs. La courbe représentée par des traits discontinus correspond à la température 0 k, tandis que la courbe présentée par des cercles discontinus correspond à la température ambiante 300 k. À l’instar des calculs précédents, ces calculs sont également effectués en utilisant les deux approximations LDA+D3 et GGA-PBE+D3. Du fait du temps de calcul extrêmement important issu de l’introduction de l’effet de la température, nous avons calculé uniquement les spectres de dispersion des phonons issue de l’approximation LDA.

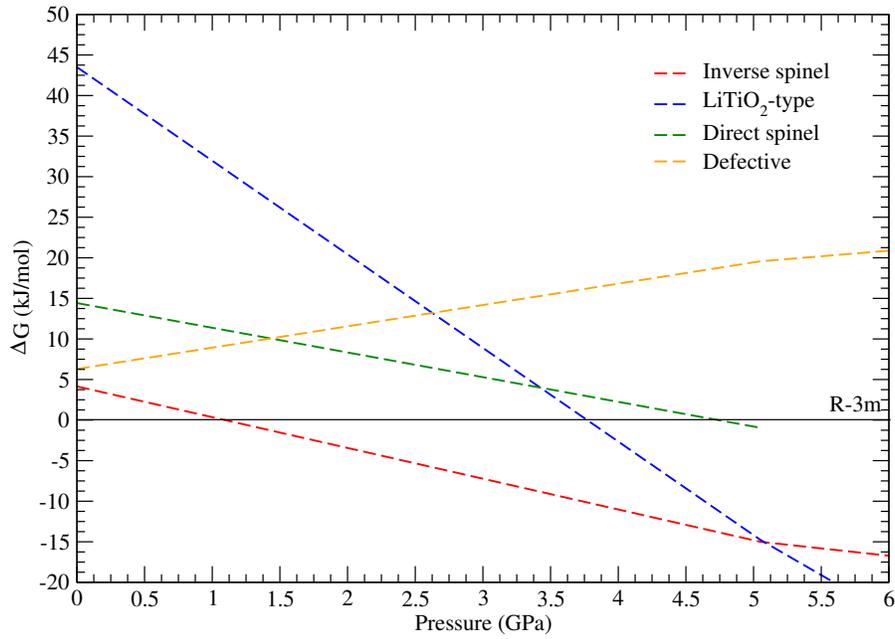
En faisant une première analyse de la courbe mentionnée dans la figure 3.8, nous pouvons directement constater que l'énergie de Gibbs la plus stable est pour $p = 0$ pour les deux gammes de température notamment à 0 K et 300 K, celle-ci correspond à la phase lamellaire rhomboédrique $R\bar{3}m$. Le même résultat a été constaté pour le cas statique. Ceci valide nos calculs en termes de stabilité. Notons que toutes les phases ont été calculées pour les deux gammes de température sauf pour la phase $\bar{I}4$ qui semble donner une variation non-favorable pour avoir une transition de phase.

Nous remarquons que la première transition a eu lieu de la phase rhomboédrique $R\bar{3}m$ à la phase spinelle inverse $Imma$, et cela, autour de la pression égale à 1 GPa. Ce résultat semble se rallier à ce qui est trouvé dans les figures 3.4 et 3.5, là où la différence d'énergie totale entre les deux phases est seulement de l'ordre de 0.05 eV et le volume unitaire est réduit que de 8 %. Ensuite, une autre transition de phase est notée à une pression d'environ 5.5 GPa, il s'agit de la transition de la phase spinelle inverse $Imma$ à la phase de type LiTiO_2 . La chose la plus remarquable dans cette transition est la différence importante entre cette dernière phase et les deux autres phases en matière de l'énergie et de volume unitaire (ici, on parle de collapse) ceci donne des valeurs de 0.5 eV et 22 % respectivement.

Si nous comparons les résultats du composé MgIn_2Se_4 avec celle du MgIn_2X_4 (pour $\text{X}=\text{S}$ et O), nous remarquons que la pression de transition de phase de la première transformation est autour de 10 GPa pour $\text{X}=\text{S}$ [24] et autour de 30 GPa [16] pour $\text{X}=\text{O}$. Cette importante différence est due en grande partie aux interactions de Van der Waals caractérisant la structure lamellaire rhomboédrique ($R\bar{3}m$) d'un côté, et de la taille de l'anion d'un autre côté. La comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature [16] montre qu'il y a un décalage entre eux qui est due évidemment à l'effet de l'intégration de la température.



(a) LDA+D3

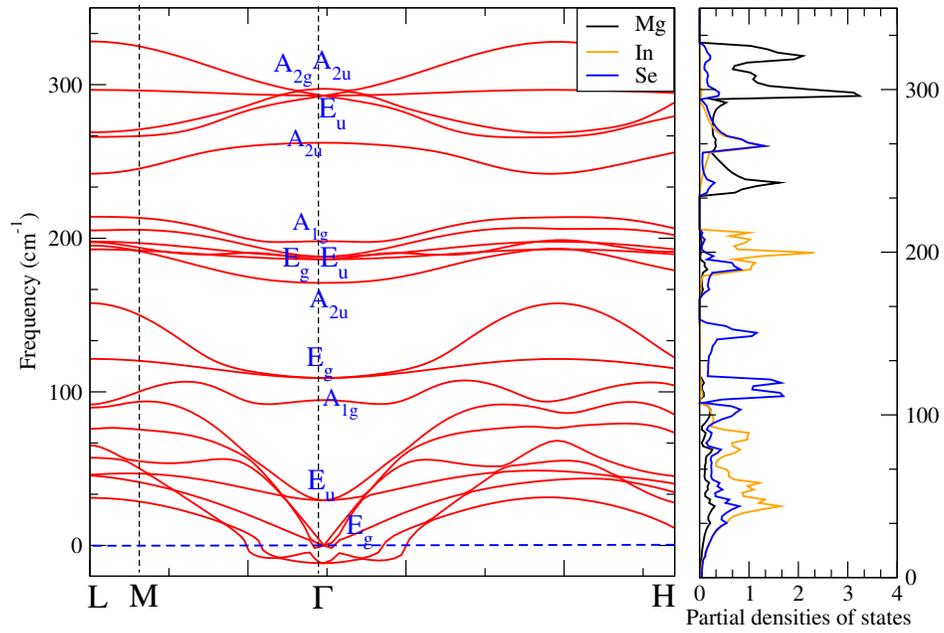


(b) GGA-PBE+D3

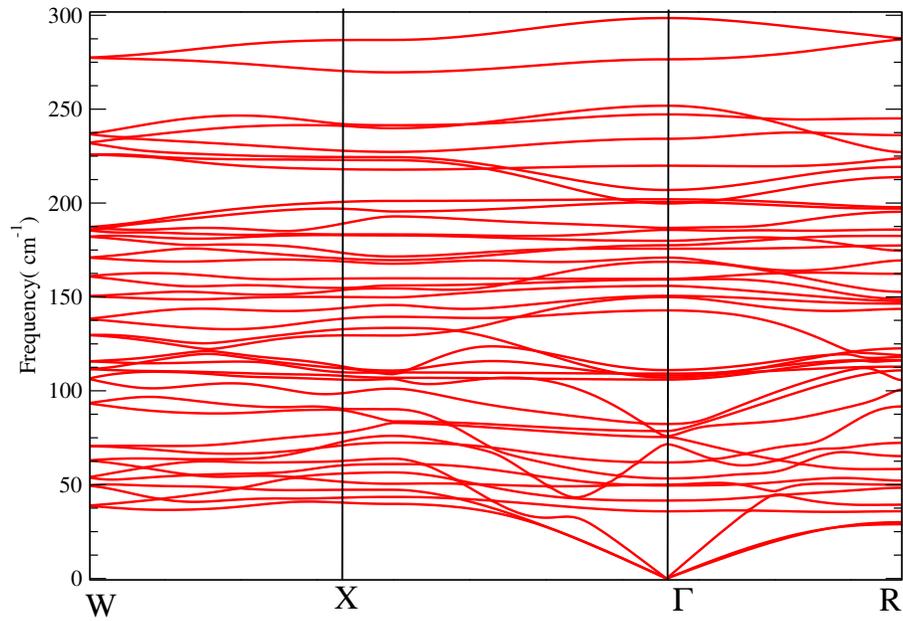
FIGURE 3.8 – Énergie libre de Gibbs en fonction de la pression pour les structures polymorphiques de MgIn_2Se_4 : spinelle invese, spinelle directe, LiTiO_2 , défective $\bar{1}\bar{4}$

Dans le but d’approfondir l’étude de la transition de phase induite par l’application de la pression hydrostatique, il est utile d’entamer un concept très important, c’est celui de la barrière énergétique. En fait, si la barrière énergétique est suffisamment grande tout au long du chemin de transition entre deux phases structurales, des structures métastables pourront être émergées à une température donnée, Cela vaut dire que la transition est très endothermique. C’est ce que nous avons constaté dans la figure 5.7 dans laquelle il y a une émergence de la phase structurale spinelle directe autour de pression 4 GPa et 5 GPa, comme une phase métastable. Toutefois, la phase LiTiO_2 est apparue bien avant celle du spinelle direct. Ceci explique clairement la valeur de l’énergie de Gibbs inférieure à celle de spinelle directe dans les deux approximations LDA et GGA-PBE+D3.

Comme nous l’avons déjà montré dans l’étude de la stabilité de la structure, il est nécessaire d’ajouter au calcul de l’énergie de Gibbs l’effet thermique issu du calcul des courbes de dispersion de phonons. Cet apport donne plus de réalisme à nos calculs. Pour ce faire, nous avons calculé la courbe de dispersion de $R\bar{3}m$ à une pression de 1.5 GPa, du spinelle inverse $Imma$ à 2.5 GPa, de spinelle direct à 5 GPa et finalement de la phase LiTiO_2 à 5.5 GPa. Les courbes sont montrées dans les figures 3.9 et 3.11. Ceci fait, nous remarquons clairement sur la figure (3-9a) que les branches de dispersion disposent des fréquences imaginaires confirmant que le composé est dynamiquement instable dans la phase $R\bar{3}m$ pour cette gamme de pression. Le même résultat a été noté pour la figure 3.11 pour la phase LiTiO_2 qui est dynamiquement instable pour une pression autour de 5.5 GPa. Toutefois, selon la courbe relative à l’énergie de Gibbs en fonction de la pression, nous avons enregistré une transition à cette phase autour d’une pression de 5.5 GPa. Or, les courbes de phonons montrent leur instabilité dynamique. Donc, on peut stipuler que pour une contrainte hydrostatique inférieure à 10 GPa, le composé garde la symétrie de groupe d’espace. Nous concluons donc que cette instabilité dynamique a pour effet d’empêcher l’observation de la phase LiTiO_2 à haute pression.

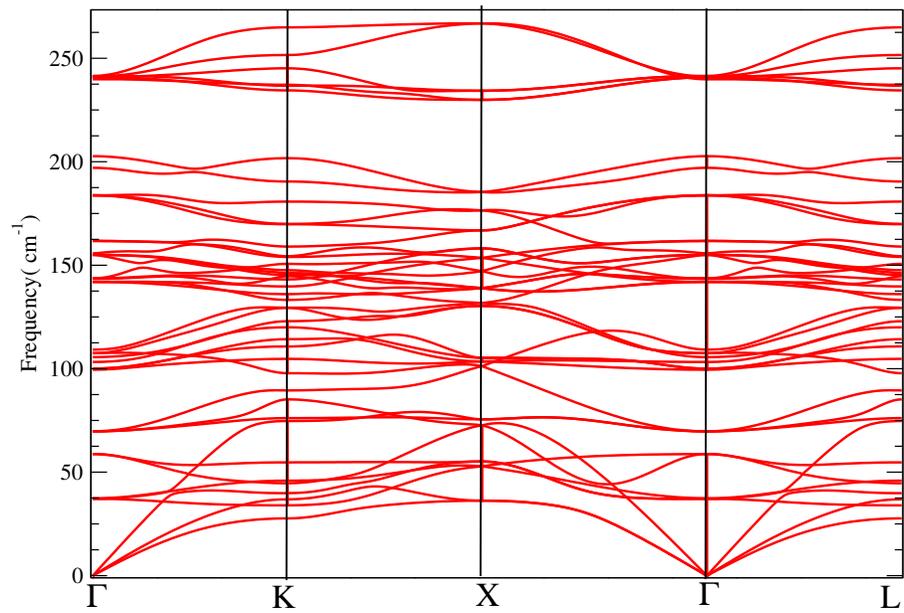


(a) 1.5 GPa

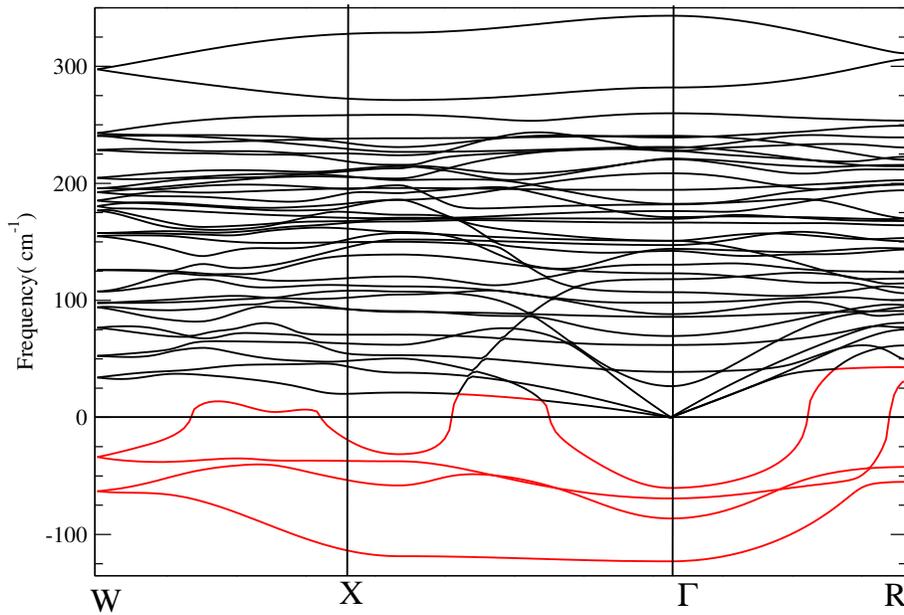


(b) 2.5 GPa

FIGURE 3.9 – Relation de dispersion de la structure $R\bar{3}m$, spinelle inverse



(a) 5 GPa



(b) 5.5 GPa

FIGURE 3.10 – Relation de dispersion de la structure spinelle directe et la structure de type LiTiO_2

Par ailleurs, les deux courbes relatives au spinelle inverse $Imma$ et le spinelle directe à 5 GPa ne disposent pas des fréquences imaginaires, elles sont donc dynamiquement stables.

Finalement, on peut conclure que MgIn_2Se_4 subit après application de la pression hydrostatique une séquence de transition de phase qui se produit de la phase $R\bar{3}m$ vers la phase spinelle inverse $Imma$. Or, à cause des effets cinétiques, la structure spinelle directe ne peut pas émerger aux conditions de température zéro imposées par le calcul *ab initio*, car elle nécessite aussi une augmentation de la température. En fait, à basse température, la barrière énergétique relative à la transition de la phase rhomboédrique à la phase spinelle inverse peut être petite. Car avec l'appui de la température, la structure non-cubique peut se transformer en une autre cubique et peut surmonter cette barrière. Nous pourrions donc observer cette dernière phase autour d'une pression de 4 GPa. Nous remarquons également que le $Imma$ de type LiTiO_2 (qui est mécaniquement instable) et la structure $\bar{I}4$ ne peut pas être accessible via une pression hydrostatique inférieure à une pression 10 GPa.

3.3 Propriétés électroniques de MgIn_2Se_4

L'effet de la pression sur les propriétés électroniques des polymorphes de MgIn_2Se_4 a été également examiné. L'objectif d'une telle étude est de mettre en disposition plusieurs avantages ; d'un côté, étudier l'évolution des propriétés électroniques sous l'application d'une pression hydrostatique en particulier la variation du gap énergétique ainsi que l'évolution de l'ionicté. D'un autre côté, déplier l'origine des propriétés électroniques et leur relation avec d'autres propriétés comme la compressibilité par exemple. Pour ce faire, nous allons présenter la structure de bande de MgIn_2Se_4 pour les phases stables et métastables et puis nous allons étudier les propriétés locales à l'aide d'une approche microscopique basée sur la méthode AIM.

3.3.1 Structure de bande électroniques

Pour se rapprocher des valeurs expérimentales des gaps énergétiques, nous avons utilisé l'approximation de la fonctionnelle hybride (HSE06). Nous avons utilisé cette dernière pour déterminer la valeur et la nature de gap énergétique à pression zéro, et aussi pour voir l'influence des pressions appliquées sur cette propriété.

Les figures ?? et 3.12 donnent les structures de bandes de trois phases correspondent à différentes gamme de pression à savoir : la structure rhomboédrique $R\bar{3}m$ à pression 0 GPa, spinelle inverse $Imma$ à 1.5 GPa et spinelle directe à 2.5 GPa. Les trois figures semblent être similaires, puisque tous disposent généralement des mêmes schémas de structure de bandes. D'abord, nous commençons par la description des branches de bande dans la gamme énergétique ; de la plus basse bande jusqu'à la plus haute bande. Nous constatons que la plus basse est située autour de -12 eV. Celle-ci est particulièrement dominée par les orbitales $2p$ de l'atome de Mg. On peut aussi remarqué que la game énergétique proche du niveau de Fermi est occupée par des orbitales de type $4p$ de l'atome de Se. Tandis que, la bande de conduction autour de 2 eV semble être dominée par les orbitales $5s$ de l'atome de In.

Nos calculs montrent que les trois structures de bandes disposent d'un gap direct situé au point de haute symétrie Γ , c'est-à-dire le point qui correspond au vecteur d'onde $k = 0$. Les valeurs de gap des trois structures sont respectivement : 1.37 eV pour la structure rhomboédrique $R\bar{3}m$, 1.27 eV pour le spinelle inverse $Imma$ et 2.0 eV pour spinelle direct $Fd\bar{3}m$. Ces résultats montrent bien que le passage d'une structure à une autre induit un changement du gap, donc un effet de tuning. Cependant, nous remarquons une légère diminution de gap de la structure $R\bar{3}m$ à la structure spinelle inverse $Imma$ puis une augmentation relativement importante lors de la transition vers la structure spinelle directe $Fd\bar{3}m$. Nous remarquons que la valeur du gap de la structure spinelle directe est presque similaire à celle calculée par Mahmoud *et al.* [20].

Cette étude donne une valeur du gap autour de 1.9 eV. Cette valeur particulière peut être

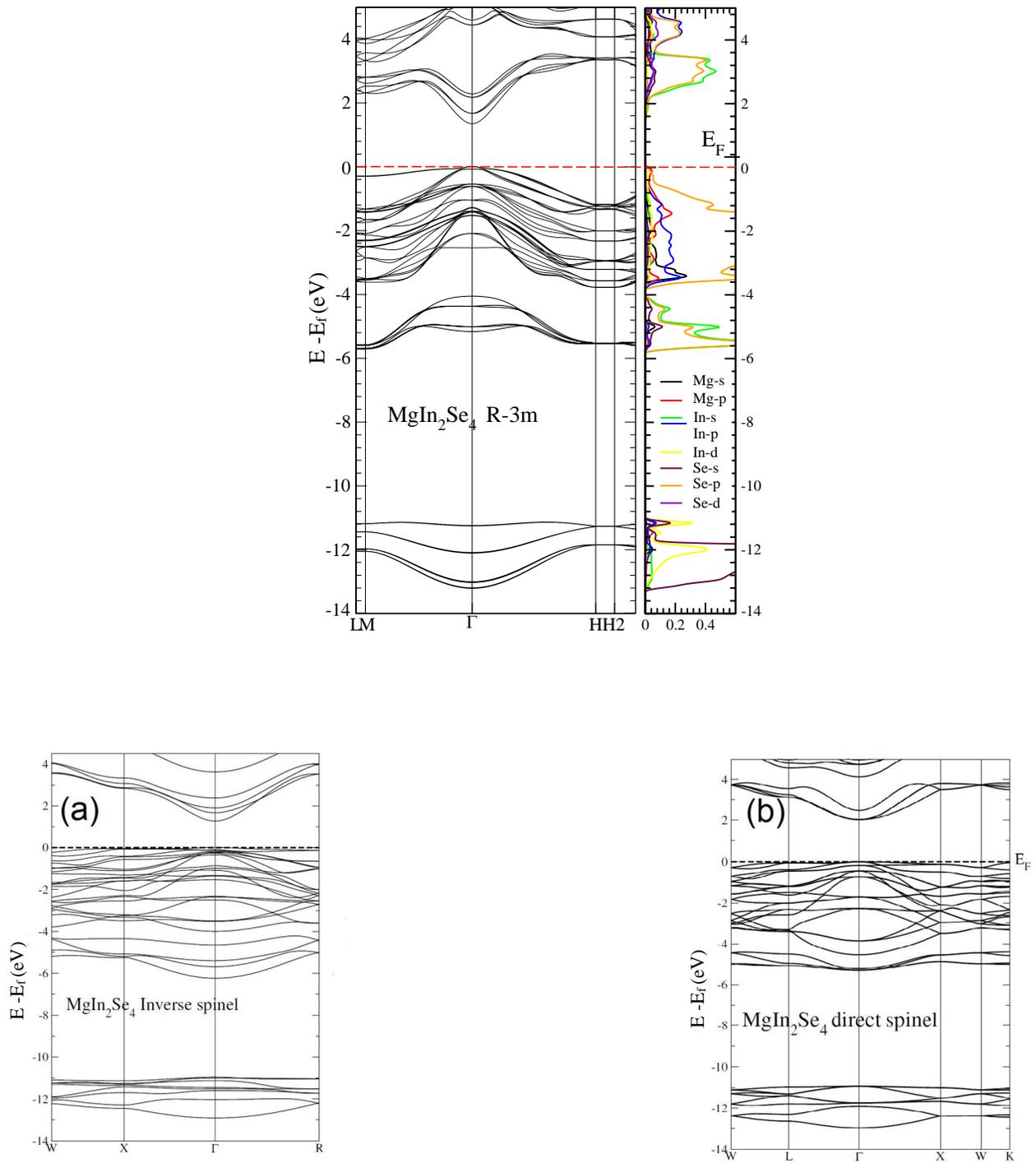
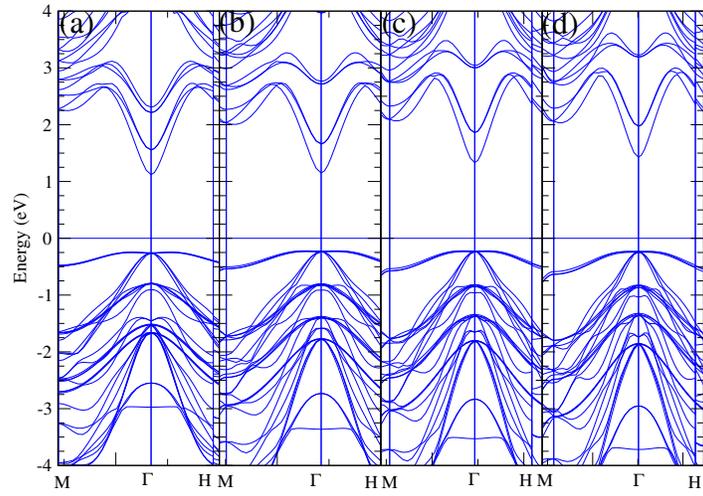


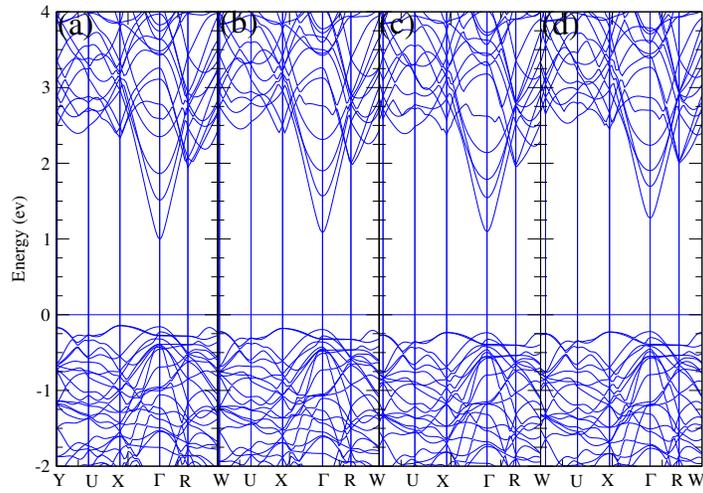
FIGURE 3.11 – Structure de bande d'énergie des polymorphes de MgIn_2Se_4

expliquée microscopiquement grâce à la forme de polyèdres, il s'agit des formes tétraédriques et des formes octaédriques. Pour préciser, il faut rappeler que la transition à partir de laquelle la phase de spinelle directe $Fd\bar{3}m$ se produit, est en fait accompagnée par un transfert des cations situant aux sites tétraédriques vers des sites octaédriques. Cette transposition des polyèdres a pour effet de changer la nature des interactions au niveau des liaisons chimiques. Ce point sera traité profondément dans la partie qui va suivre.

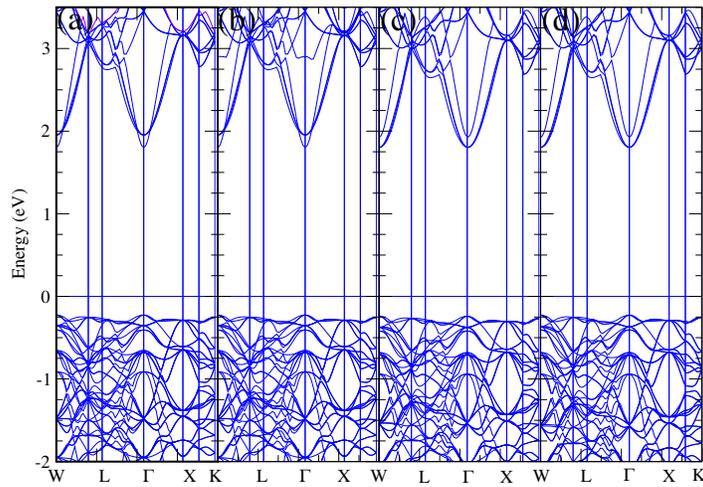
Après avoir déterminé les valeurs de gaps énergétiques des trois phases à leurs pressions stables. Nous présentons ici les résultats correspondant aux calculs de gap énergétiques sous l'effet de la pression hydrostatique, et cela, dans le but de voir comment le gap énergétique va être changé. Pour cela, nous présentons dans les figures 3.13 et 3.14 la schématisation des structures de bandes soumises à différentes contraintes hydrostatiques en utilisant les deux approximations GGA-PBE et HSE06 respectivement.



(a) Structure $R\bar{3}m$

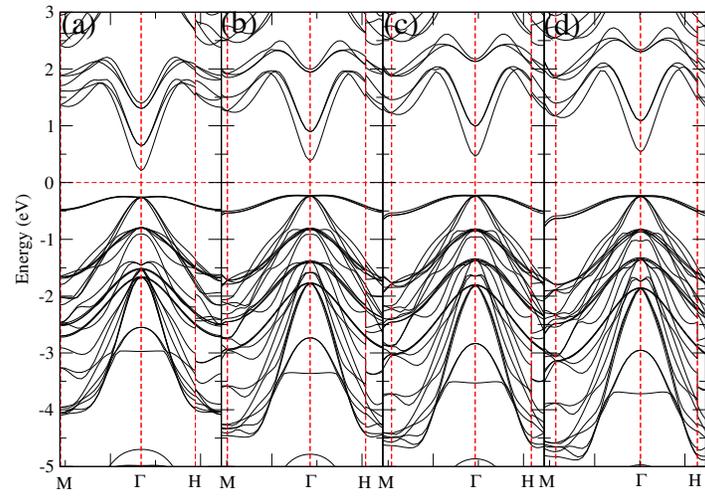


(b) Structure spinelle inverse

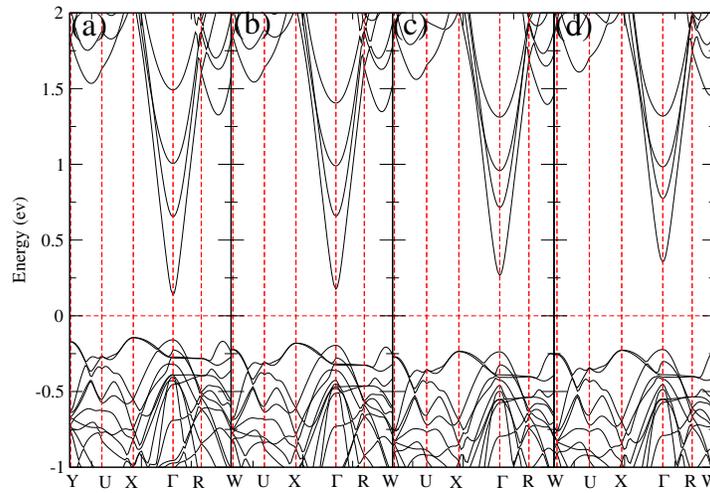


(c) Spinelle directe

FIGURE 3.12 – Structure de bande d'énergie des polymorphes de MgIn_2Se_4 sous pression hydrostatique avec l'approximation HSE06

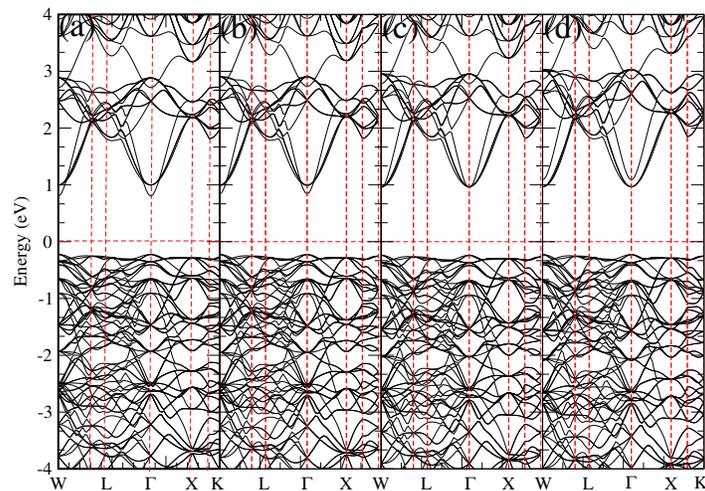


(a) Structure $R\bar{3}m$



(b) Structure spinelle inverse

Bandstructure



(c) Spinelle directe

FIGURE 3.13 – Structure de bande d'énergie des polymorphes de MgIn_2Se_4 sous pression hydrostatique avec l'approximation GGA-PBE+D3

Pour plus de clarification, nous déterminons les valeurs de gaps associées aux pressions appliquées. Le tableau 3.5 montre la variation de gap énergétique en fonction de pression pour les trois phases (Rhombodrique $R\bar{3}m$, le spinelle inverse $Imma$ et spinelle directe $Fd\bar{3}m$), tous les calculs ont été déterminées par l'approximation HSE06 sauf les calculs effectués à zéro pression, nous avons utilisé les approximations que pour LDA+D3 et GGA-PBE+D3

TABLE 3.5 – Valeurs de gap (E_g) pour les différent phases de MgIn_2Se_4 : $R\bar{3}m$, spinelles inverse et spinelle directe en fonction de la pression appliquée, E_g et p sont en eV et GPa respectivement

| p | $R\bar{3}m$ | <i>inverse</i> | <i>direct</i> |
|----------------|-------------|----------------|---------------|
| 0 (HSE06) | 1.37 | 1.14 | 1.99 |
| 0 (LDA+D3) | 0.46 | 0.28 | 1.03 |
| 0 (GGA-PBE+D3) | 0.53 | 0.13 | 0.70 |
| 1.5 | 1.46 | 1.27 | 2.00 |
| 2.5 | 1.55 | 1.33 | 2.00 |
| 4.0 | 1.66 | 1.50 | 2.03 |

Ainsi, les figures 3.14 montrent la variation de gap énergétique en fonction de pression pour les trois phases (Rhombodrique $R\bar{3}m$, le spinelle inverse $Imma$ et spinelle directe $Fd\bar{3}m$), en utilisant uniquement l'approximation HSE06. En analysant ces courbes, nous remarquons dans un premier lieu qu'ils présentent la même allure. Cependant, nous remarquons que lorsque nous appliquons une grande pression, nous aurons des valeurs du gap de plus en plus grande, une telle remarque est valable pour toutes les phases étudiées. L'explication de celle-ci est évidemment liée à l'effet de pression appliquée sur les liaisons interatomiques. En fait, le rapprochement des atomes dans une structure cristalline a pour conséquence d'augmenter des interactions inter atomique. Cela se traduit au niveau de la structure de bande d'énergie par un élargissement de la largeur de bande interdite. Le même comportement a été enregistré pour les oxydes spinelles, voir à titre d'exemple le CdAl_2O_4 [25].

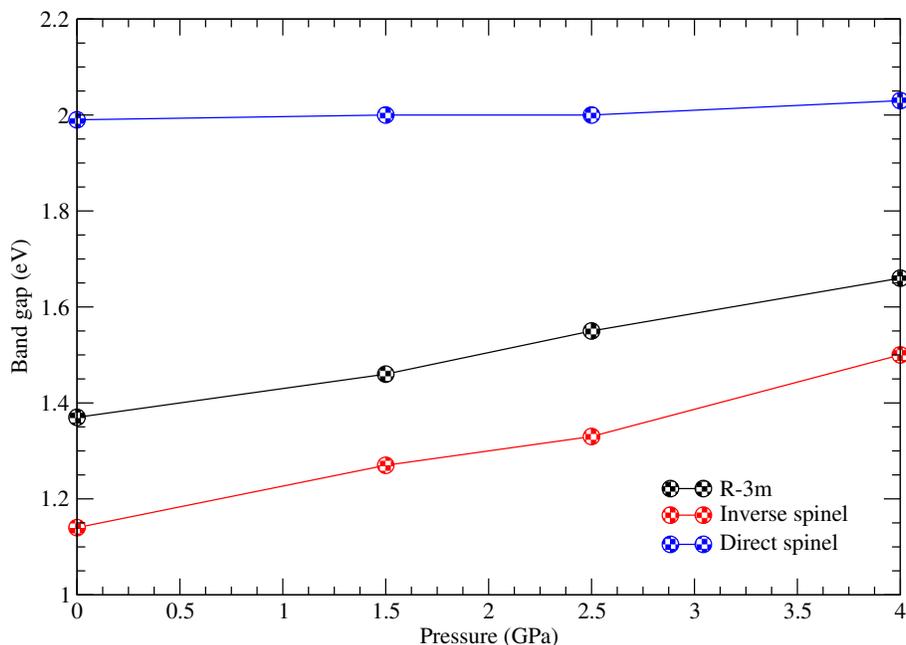


FIGURE 3.14 – Variation du gap en fonction de la pression des structures des trois phases polymorphiques de MgIn_2Se_4

Finalement, grâce aux résultats obtenus, nous pouvons affirmer que ces différents polymorphes rendent le composé MgIn_2Se_4 un matériau prometteur pour la fabrication de dispositifs optiques. En plus, l'absence de données expérimentales sur le gap énergétique, va donc motiver beaucoup d'études expérimentales. Certes, de potentielles études pourront être basées sur les résultats de nos calculs. Par exemple, la largeur du gap, peut être modulée pour une application photo catalytique.

3.3.2 Analyse de la densité de charge du MgIn_2Se_4 à pression ambiante

3.3.2.1 Ionicité et bulk local du MgIn_2Se_4

Comme toute contrainte extérieure, la pression hydrostatique influence beaucoup les régions les plus faciles à comprimer. En fait, il est très connu dans la physique de solide

que les régions caractérisées par une densification sous l'effet de la pression sont celles qui sont faciles à comprimer. Ce dernier énoncé semble être évident, cependant, il a un impact considérable vis-à-vis de la réponse du système à la pression hydrostatique. À partir de là, on peut s'intéresser uniquement aux régions les plus compressibles du fait qu'elles correspondent à une grande quantité de fractions d'occupations, et on peut négliger les autres. Alors, quelles sont ces régions et comment les identifier ?

Pour ce faire, l'analyse topologique de la densité électronique basée sur la méthode AIM [2, 3] est devenue un outil puissant. Grâce à cette méthode développée par Richard BADER et ses collaborateurs, il est devenu possible d'étudier les propriétés locales d'une molécule [26], d'une macro molécules [27] et même d'un cristal[28]. Le principe de cette méthode est généralement basé sur le partitionnement de l'espace réel de la cellule unitaire en des régions atomiques. Ces régions sont délimitées par des bassins atomiques nommés (Ω) dans lesquelles nous pouvons déterminer le volume et la population électroniques. Il faut préciser ici que ces informations précieuses ne sont pas accessibles avec une simple visualisation de la densité électronique.

Nous commençons par la présentation de la densité de charge électronique sous forme de contours, en ajoutant dans la même figure les lignes de gradient qui ont été déterminées par la dérivée de la densité de charge. La figure 3.15 montre les contours de la densité électronique et du gradient de la structure $R\bar{3}m$ à 0 pression. Le tracé des contours est pris en considération pour les trois types d'atomes constituant le composé. Il s'agit de deux cations (Mg et In) et un seul anion (Se). Une visualisation générale des contours de cette figure montre que l'anion a plus de charge autour de lui que les autres cations, cette distribution est plutôt polaires, signe d'un caractère ionique. Cependant, la présence des contours dans l'espace entre les atomes explique sans doute la présence d'un caractère covalent.

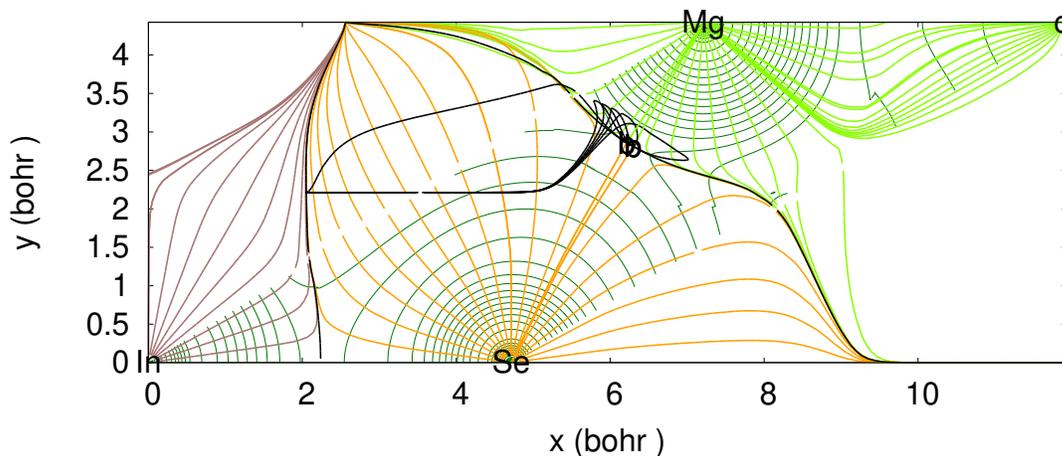


FIGURE 3.15 – Le champ de gradient superpose sur les contours de densité de charge de MgIn_2Se_4 à pression ambiante

Après avoir appliqué la topologie suivant la procédure AIM, nous avons obtenu des bassins atomiques permettant de calculer les charges et les volumes locaux. Nous analysons ici, la contribution de chacun des bassins atomiques des atomes Mg, In et Se ainsi que le module de la compressibilité B_0 correspondant. Nous réalisons cette analyse en se basant sur le partage du volume cellulaire en volumes atomiques. Pour ce faire, nous commençons par présenter quelques détails sur les outils d'investigations utilisés dans cette partie. D'abord, nous commençons par donner la relation décrivant la compressibilité isotherme d'un cristal :

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (3.10)$$

Cette relation est exprimée par les deux variables d'états V et p . Grâce à la théorie AIM, le volume, en particulier, peut être décomposé en un sous volumes notés V_i relative aux bassins atomiques, satisfaisant la condition du gradient ($\nabla\rho(r) \cdot n(r) = 0$), on peut écrire $V = \sum_i V_i$. On peut donc selon cette relation relier les propriétés thermodynamiques des cristaux aux différentes quantités microscopiques. Si on fait substituer le volume V dans l'eq (3.10), on aura l'expression suivante :

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \sum_i V_i}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \sum_i \left(\frac{\partial V_i}{\partial p} \right)_T \quad (3.11)$$

En multipliant la relation précédente par $(-\frac{V_i}{V})$, l'expression devient :

$$\kappa = -\frac{1}{V} \sum_i \left(\frac{V_i}{V} \right) \left(-\frac{1}{V_i} \left(\frac{\partial V_i}{\partial p} \right)_T \right) \quad (3.12)$$

Nous pouvons tirer de cette dernière expression, la compressibilité atomique (microscopique) correspondante à chaque cristal :

$$\kappa_i = -\frac{1}{V_i} \sum_i \left(\frac{\partial V_i}{\partial p} \right)_T \quad (3.13)$$

Pour obtenir la compressibilité du cristal en fonction de la compressibilité atomique, il suffit de substituer la définition mentionnée dans l'équation précédente. La compressibilité globale du cristal devient donc

$$\kappa = \sum_i \frac{V_i}{V} \kappa_i \quad (3.14)$$

Nous constatons bien qu'à partir de cette expression la compressibilité d'un cristal est une sommation de contribution atomique. Notons que V_i dénote le volume occupé par un atome du volume cellulaire qui exprime le poids de chacune des grandeurs microscopiques. Cette procédure peut être généralisée aux autres grandeurs thermodynamiques des cristaux.

En analysant l'éq (3.14), on peut constater l'effet de deux facteurs, le premier dépend de la taille d'un atome. Le composé caractérisé par des atomes de grande taille est évidemment plus compressible que les autres ayant des atomes de petite taille. L'autre constat vient du rapport des facteurs d'occupation (f_Ω), donnant le nombre d'atomes par unité cellulaire. Ici, la compressibilité de l'ensemble du système sera dominée par la contribution de l'atome qui domine la cellule unitaire : Le tableau 3.5 regroupe quelques grandeurs locales relatives au composé MgIn_2Se_4 dans sa structure $R\bar{3}m$. On peut y trouver le volume local (V_i), la charge atomique (Q) ainsi que le taux de transfert de charge (CT). Notons que le tableau 3.5 contient aussi deux paramètres Z et M tel que Z représente les configurations électroniques de semicore et de valence, alors que M représente la multiplicité de chaque atome dans la cellule unitaire.

TABLE 3.6 – Partition par QTAIM de la phase $R\bar{3}m$ de MgIn_2Se_4 .

| atom | Z | M | V_i | $Q(e)$ | $CT(\%)$ |
|------|-----|-----|--------|--------|----------|
| Mg | 8 | 3 | 72.59 | 1.668 | 83.40 |
| In | 13 | 6 | 206.72 | 1.255 | 40.83 |
| Se1 | 6 | 6 | 196.09 | -0.876 | 43.80 |
| Se2 | 6 | 6 | 198.56 | -1.213 | 60.65 |

En analysant le tableau 3.5, on s'aperçoit que le volume atomique de l'atome du cation In est presque similaire à celui de l'anion Se. ce comportement est plutôt contradictoire à ce qui a été constaté pour les oxydes spinelles, et même aux sulfures [24]. Ces derniers donnent plutôt une dominance remarquable de volume atomique de l'anion par rapport aux autres cations.

A' titre d'exemple, si on prend les composés MgAl_2O_4 , MgGa_2O_4 [29], nous remarquons que les atomes d'oxygène ayant un volume atomique plus grande en comparaison avec les cations constituant le composé. Dans la mesure où la compressibilité globale est étroitement liée aux volumes locaux, le module de compression B des oxydes spinelles est fortement corrélé au volume local de l'atome de l'oxygène. Ceci explique les valeurs similaires de B

(autour de 200 *GPa*) [60] pour la quasi-totalité des oxydes spinelles. Un autre exemple, assez remarquable, est le MgIn_2S_4 [24] où le facteur d'occupation de l'atome de l'anion (dans ce cas l'atome de S) occupe environ 73% du volume de la cellule unitaire globale. Il en résulte que le module de compression de celui-ci est lié en grande partie à l'anion. Donc, on peut attribuer la domination du bulk local par le cation In au comportement covalent de nos liaisons atomiques. Ici, les électrons ne se situent pas tout autour des anions, mais sont partagés le long des liaisons axiales covalentes.

Les exemples précédents illustrent une relation extrêmement étroite entre le volume local de l'anion et la compressibilité globale, ils évoquent aussi une relation importante à la taille de l'anion. Donc, plus l'anion est grand, plus la compressibilité augmente. Dans le cas présent, la taille de l'anion est plus grande que l'oxygène et de soufre, c'est évident que le module de compression de MgIn_2Se_4 est de l'ordre de 40 GPa qui est loin de celui des oxydes (200 GPa) et des sulfures (110 GPa). Cependant, la valeur du bulk de MgIn_2Se_4 est plus petite des autres sélénures [23]. Ceci est expliqué par le volume de l'atome de In qui est similaire à celui de l'atome de Se, une telle situation met en évidence une différence remarquable en termes de la valeur de bulk de composé à un autre.

Nous avons déjà déterminé dans de ce chapitre les valeurs de gap énergétique pour les trois phases (Rhomboédrique $R\bar{3}m$, le spinelle inverse $Im\bar{m}$ et spinelle directe $Fd\bar{3}m$). L'explication de l'augmentation de la valeur du gap reste inachevée soit lors d'une transition de phase ou bien sous l'effet d'une application de pression hydrostatique dans la même phase. Néanmoins, l'étude de l'ionicté va nous permettre de donner une explication plutôt efficace de ce changement. D'abord, nous commençons par la définition du paramètre qui décrit la charge globale transférée dit le degré d'ionicté. La détermination de celui-ci est réalisée à l'aide de la moyenne des rapports entre les charges atomiques nettes et les états d'oxydation

nominales. On peut calculer ce paramètre par l'expression suivante :

$$\alpha = \frac{1}{N} \sum_{\Omega=1}^N \frac{Q(\Omega)}{OS(\Omega)} \quad (3.15)$$

Tel que α , $Q(\Omega)$ et $OS(\Omega)$ représentent le degré d'ionicté, les rapports de charges effectives et les états nominaux d'oxydation respectivement. Avant de déterminer la valeur de α , il est utile de mentionner les valeurs des charges associées aux atomes Mg, In et les deux autres atomes sont donnés respectivement par : +1.67, +1.26, -0.86 et -1.4 électrons. Ces valeurs sont en général loin des valeurs purement ioniques, ceci explique qu'il y a une sorte de mélange de caractère ionique covalent.

La valeur de paramètre de l'ionicté α de MgIn_2Se_4 dans la phase à pression ambiante est de 53.79%, cette valeur est en revanche inférieure à celle du MgIn_2S_4 avec un $\alpha = 79\%$. Ceci est due principalement à la présence de deux contributions covalentes et ioniques dans la liaison chimique. D'un autre côté, concernant les autres phases stables, nous avons trouvé des valeurs de $\alpha = 43\%$ et $\alpha = 44\%$ pour la structure spinelle inverse $Imma$ et spinelle directe $Fd\bar{3}m$ respectivement. Nous remarquons que l'ionicté présente une légère augmentation lors d'une application de pression ayant des valeurs entre 0 et 4 GPa. Ceci nous montre que la pression provoque un transfert de charge de l'atome métallique (Mg et In) vers l'atome Se.

3.3.2.2 Analyse des interactions non covalents dans la phase à pression ambiante de MgIn_2Se_4

Enfin, la dernière partie présente les résultats issus de l'analyse faite par la méthode NCI. Grâce à celle-ci, on peut visualiser non seulement les zones d'interactions les plus faibles, mais on peut aussi accéder de manière qualitative à la force de ces interactions. Le paramètre de base de cette méthode est le gradient réduit de la densité (*Reduced Gradient Density*)

donné par l'expression suivante :

$$s(\rho) = \frac{1 |\nabla\rho|}{2(\pi^2)^{1/3} \rho^{4/2}} \quad (3.16)$$

Si on analyse bien cette expression, on pourra estimer deux possibilités de $s(\rho)$ lorsque la valeur de ρ tend vers 0, c'est-à-dire les régions dans lesquelles la densité de charge est très faible. La première correspond au cas pour lequel $s(\rho)$ tend vers l'infini ceci est due à la dominance du terme $\rho^{-4/3}$. Alors que la seconde correspond au point critique BCP (un minimum dans ce cas) tel que les deux ρ et $s(\rho)$ tendent vers 0, ceci est due en revanche à la dominance du terme $|\nabla\rho|$, en réalité ce point est appelé un point critique d'interaction [30].

L'étude de $s(\rho)$ en fonction de ρ sur toutes les positions de l'espace permet d'identifier les différentes interactions, notamment les interactions stabilisantes et répulsives [30]. Pour la structure lamellaire caractérisant le MgIn₂Se₄ à pression ambiante, les interactions faibles de type de van der Waals jouent un rôle extrêmement important dans la cohésion du cristal. La détermination des régions dans lesquelles ces interactions dominent est identifiée lorsque $s(\rho)$ et ρ ayant les plus petites valeurs, on parlera donc des interactions non-covalent (NCI) [31].

Il est devenu possible de représenter les régions dans lesquelles le RDG tend vers zéro. Ces régions peuvent être coloriés dans le but de spécifier le degré d'interaction [30], ici, nous pouvons distinguer trois couleurs, chacun désigne un type d'interaction :

- Blue pour les densités très négatives (interaction stabilisantes fortes qui sont attractives), utilisé aussi pour caractériser les liaisons ioniques
- Vert pour les densités proches de zéro (interaction stabilisantes très faibles, type van der Waals).
- Rouge pour les densités très positives (interaction répulsives, type répulsion stérique, ou covalente).

Il est maintenant possible de classer les interactions à l'aide de code de couleurs. La figure

3.16 montre la représentation en 3 D des isosurfaces de la phase $R\bar{3}m$, dans ce cas, nous prenons les isosurfaces qui correspondent au gradient de la densité réduit RGD ($s=0.5$ a.u.) dont l'intervalle relatif à la densité multipliée par le signe de λ_2 prend les valeurs entre -0.04 a.u et 0.04 a.u.

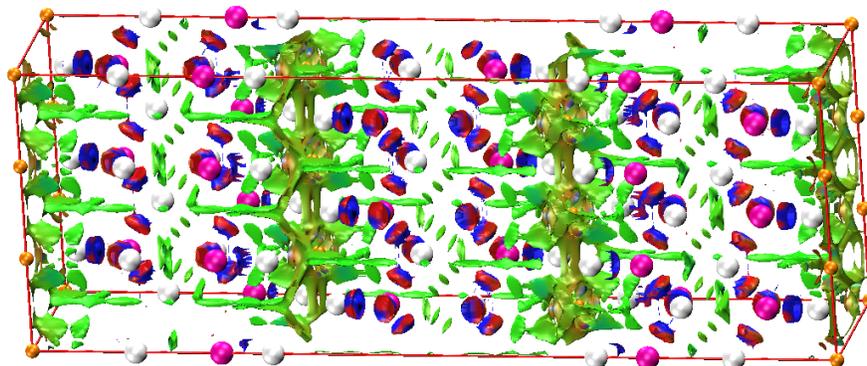


FIGURE 3.16 – Représentation 3D de l'isosurface du $\text{RDG}=0.5$, de la phase $R\bar{3}m$ en représentant. Le bleu, les forces attractives dues au liaisons covalents et ioniques, en rouge une délocalisation de quelques forces répulsives, le vert représente des forces faibles(dite forces non covalent). Ici elle ne le sont pas de type van der Waals

Nous remarquons que les isosurfaces montrent une dominance des interactions de type Van der Waals. Ces interactions sont délocalisées et correspondent en grande partie aux contacts entre les couches (*layers*) du composé étudié. Les liaisons ioniques et les liaisons covalentes sont aussi colorées respectivement sur la figure en rouge et en bleu. Ces domaines semblent moins marqués. Cependant, la présence des interactions fortes dans les zones bleues ainsi que dans celles caractérisées par des interactions répulsives sont fortement localisées. En fait, une telle situation se traduit par la forme de leurs isosurfaces qui sont compactes.

Ainsi, les accumulations de la densité dans les zones entre les cations In et les anions Se sont très petites. C'est la raison pour laquelle, nous constatons que les surfaces sont apparues

sous forme de disques minces autour du point critique de la liaison. Nous pouvons donc en conclure que plus la densité sera importante plus la liaison est forte. Le cas des liaisons covalentes par exemple est moins influencé dans la structure lamellaire, qui apparaît pour une valeur de ρ plus négative que pour les interactions de type van der Waals.

Bibliographie

- [1] E. Schrödinger, *Phys. Rev.*, 1926, 1049. page [61](#).
- [2] *Atoms in molecules : A quantum theory*, R. F. W. Bader, Clarendon Press : Oxford, U. K., 1990, 438. [93](#).
- [3] R. F. W. Bader, *Chem. Rev.*, 1991 **5**, 893–928. page [93](#).
- [4] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, 1993, **47**, 558-561. page [62](#).
- [5] G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mat. Sci.*, 1996, **6**, 15-50. page [62](#).
- [6] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B*, 1994, **50**, 17953-17979. page [63](#).
- [7] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 1992, **45**, 13244. page [63](#).
- [8] J. P. Perdew, K. Burke and Y. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865; (Errata), (1997) 78, 1396. page [63](#).
- [9] 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.*, 2000, **100**, 136406. page [63](#).
- [10] A. J. Garza and G. E. Scuseria, *J. Phys. Chem. Lett.*, **7**, 4165. page [63](#).
- [11] J. Heyd, G. E. Scuseria and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 8207. page [63](#).
- [12] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and S. Krieg, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 154104. page [63](#).
- [13] S. Grimme, S. Ehrlich, and L. Goerigk, *J. Comp. Chem.*, 2011, **32**, 1456. page [63](#).
- [14] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, 1976, **13**, 5188-5192. page [64](#).
- [15] A. Togo, F. Oba, and I. Tanaka, *Phys. Rev. B*, 2008, **78**, 134106. page [64](#).

- [16] *Pressure-Induced Phase Transitions in AB₂X₄ Chalcogenide Compounds*, F. J. Manjón, Ion Tiginyanu and Veaceslav Ursaki, Springer Heidelberg New York Dordrecht London, 2014. page 85.
- [17] L. Gastaldi, A. Maltese, S. Viticoli, *J. Cryst. Growth*, 1984 **66**, 673-675. pages 75.
- [18] K. J. Range, *Z. Naturforschung B : Chem. Sci. B.*, 1996, **51**, 1363-1364. pages 75
- [19] P. Vinet, J. H. Rose, J. Ferrante and J. R. Smith, *J. Phys : Condens Matter*, 1989, **1**, 1941-1963. page 74.
- [20] Q. Mahmood, M. Rashid, Qurat-ul-Ain, N.A. Noor, M. Gul Bahar Ashiq, Shahid M. Ramay, Asif Mahmood, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2019, **88** 168e173. page 89.
- [21] J. M. Recio ,R. Franco, A. M. Pendás and al., *Phys Rev B*, 2001, **63**, 184101. page 76.
- [22] L. Gerward, J. Z. Jiang, J. Staun Olsen, J. M. Recio and A. A. Waśkowska, *J. Alloy. Compd.*, 205, **401**, 11-17. page 76.
- [23] A. Waśkowska, L. Gerward, J. Staun Olsen, M. Feliz, R. Llusar, L. Gracia, M. Marqués and J. M. Recio, *J. Phys : Condens Matter.*, 2004, **45**, 53. page 98.
- [24] S. Belarouci, T. Ouahrani, N. Benabdallah, Á. Morales-García and R. Franco, *Phase Transitions*, 2018, **91**, 759-771. page 98.
- [25] A. Bouhemadou, F. Zerarga, A. Almuhayya and S. Bin-Omran, *Mat. Res. Bull*, 2011, **46**, 2252-2260. page 92.
- [26] S. J. Grabowski, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 1838. page 93.
- [27] R. Parthasarathi, V. Subramanian and N. Sathyamurthy, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 843. page 93.
- [28] D. S. Arputharaj, V. R. Hathwar, T. N. G. Row and P. Kumaradhas, *Cryst. Growth and Des.*, 2012, **12**, 4357. page 93.
- [29] A. Martín Pendás, Aurora Costales, M. A. Blanco, J. M. Recio, and Victor Luaña, *Phys. Rev. B*, 2000, **62**, 13970. page 98.
- [30] R. A. Boto, J. P. Piquemal and J. Contreras García, *Theor. Chem. Acc.*, 2017, **136**, 139. page 100.
- [31] E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras- García, A. J. Cohen and W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 6498-6506. page 100.

Conclusion Générale

Nous nous intéressons le long de cette étude au composé MgIn_2Se_4 et ces transformations sous l'application d'une pression hydrostatique. Cette dernière, nous a permis d'expliquer pourquoi les composés de type MgIn_2X_4 ($X = O, S$) se caractérisant par une structure cubique (*directe, inverse*), et sous l'effet de la pression hydrostatique, transitent vers une phase structurale non-cubique. Tandis que le MgIn_2Se_4 subit totalement le contraire, c'est-à-dire il se caractérise par une structure cristalline non cubique (*rhomboédrique*) et transite vers une structure cubique. Ce comportement polymorphique suggère que l'effet de la pression est comparable au changement du paramètre d'inversion x dans la répartition tétraédral du composé. Pour ce faire, nous avons utilisé une méthode de type ab-initio basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Aussi, nous avons montré que la combinaison de calcul DFT avec celle du formalisme de traitement topologique (AIM) et la fonction de gradient réduit de la densité (RDG) permet également une partition atomique des propriétés local du composé. Ceci à permis de présenter une interprétation microscopique des propriétés structurales, électroniques et chimiques. Avec cette élaboration, nous sommes enfin arrivés à identifier non seulement les interactions fortes et les faibles au sein des matériaux étudiés, mais aussi d'établir un lien étroit entre ces constituants atomiques et la pression appliquée.

Nous pouvons résumer nos principaux résultats par les points suivants :

- Notre étude montre que le composé MgIn_2Se_4 est dynamiquement, énergétiquement et thermodynamique stable aux conditions de pression ambiante. Pour ce faire et afin

d'extraire les propriétés de stabilité structurale, un calcul de l'énergie totale en fonction de volume de la cellule unitaire a été réalisé. La même procédure a été élaborée pour toutes les structures polymorphes du MgIn_2Se_4 . Le traitement de la fonction de Gibbs comme paramètre supplémentaire via des calculs de densité de phonon, nous a permis d'intégrer l'effet de la température dans la courbe de la différence de la fonction G. Les résultats montrent que l'effet de la pression provoque une transition structurale de la phase rhomboédrique à la phase spinelle inverse *Imma* autour d'une pression de 1 GPa à température de 300 K. Puis une autre transition à environ 5.5 GPa à la phase LiTiO_2 non cubique.

- La stabilité dynamique de différentes structures a été testée par la détermination des courbes de dispersion de phonon. En effet, une structure donnée est dynamiquement stable lorsqu'elle ne présente aucune partie imaginaire au niveau des fréquences de la courbe de dispersion. Cet outil nous a permis d'analyser la stabilité dynamique de la structure résultante, à vrai dire celle de type LiTiO_2 , pour des pressions 5.5 GPa et 10 GPa. Les résultats de nos calculs ont aussi enregistré une transition de phase à 5.5 GPa de la phase spinelle inverse à la phase LiTiO_2 , cependant le traitement cinétique de cette dernière stipule que celle-ci est métastable.
- La phase spinelle directe $Fd\bar{3}m$ semble apparaître comme une phase métastable autour de la pression de 4 GPa. Nous pouvons expliquer cela par le fait qu'elle possède une énergie de Gibbs plus grande que celle de la spinelle inverse. En fait, l'obtention de cette phase à partir de la phase $R\bar{3}m$ n'est possible qu'à de basses températures, ou la barrière énergétique relative à la transition de la phase rhomboédrique à la phase spinelle inverse devrait être petite. Cela permettrait à la structure non cubique de se transformer en une autre cubique et peut surmonter cette barrière.
- Après avoir confirmé la stabilité de trois phases à savoir : rhomboédrique $R\bar{3}m$, inverse *Imma* et directe $Fd\bar{3}m$, nous avons déterminé leurs structures de bandes. L'analyse

de celles-ci a montré que les trois polymorphes ont un caractère semi-conducteur. Les valeurs du gap aux conditions de stabilité de pression, donnent les valeurs respectives (1.37 eV, 1.27 eV et 2.0 eV). Nous avons également enregistré une augmentation du gap lorsque l'on applique la pression. Ce comportement a été expliqué par un transfert de charge de cations (Mg, In) vers l'anion Se. Les caractéristiques électroniques du MgIn_2Se_4 et de ces polymorphes, nous donne à penser que ces derniers pourraient présenter un intérêt dans la fabrication des dispositifs optiques.

- Les propriétés de la liaison chimique de la phase à pression ambiante ($R\bar{3}m$) ont été traitées en utilisant des méthodes basées sur l'analyse topologique de la densité électronique par le biais de l'approche (AIM) et (NCI). Les résultats montrent que la liaison est caractérisée par un mélange de caractère ionique-covalent dans les layers de la structure et que les interactions de van der Waals sont dominantes entre ces layers. Ces propriétés particulières de la liaison expliqueraient la grande compressibilité de cette phase. D'un autre côté, les deux phases spinelles montrent en revanche un bulk plus ou moins grand, mais il reste toujours inférieur à celui des autres sélénures. Ce résultat s'explique par le fait que les volumes locaux occupés par les atomes In et Se sont presque égaux.

Enfin, les propriétés trouvées et le comportement de composé MgIn_2Se_4 en particulier dans sa phase lamellaire à pression ambiante suggèrent que ce matériau serait un bon candidat dans les applications photovoltaïques et catalytiques. De ce fait, il serait intéressant de regarder et de calculer les énergies d'adsorption de quelques molécules sur sa surface ou d'étudier la photo catalytique du composé étudié, une partie de ce travail a déjà vu le jour, voir Eur. Phys. J. B 94, 185 (2021).



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2020, 22, 21909

Disclosing the behavior under hydrostatic pressure of rhombohedral MgIn_2Se_4 by means of first-principles calculations†

Khaled Boukri,^a Tarik Ouahrani,^a *^{ab} Michael Badawi,^b ^c Kamel Demmouche,^d Ruth Franco^e and J. Manuel Recio *^e

AM_2X_4 crystalline materials display important technological electronic, optical and magnetic properties that are sensitive to general stress effects. In this paper, the behavior under hydrostatic pressure of the ambient condition rhombohedral phase of MgIn_2Se_4 is investigated in detail for the first time. We carried out first-principles calculations within the density functional theory framework aimed at determining the pressure-induced polymorphic sequence of this selenide. To accurately evaluate transition pressures at room temperature, thermal corrections have been included after the computation of phonon dispersion curves in potential candidate phases, namely the initial rhombohedral $R\bar{3}m$ one, inverse and direct spinels, LiTiO_2 -type and defective $I\bar{4}$ structures. Only the transition from the $R\bar{3}m$ to the inverse spinel phase was found to fulfill the thermodynamic and mechanical stability criteria. The direct spinel could appear as metastable if kinetic effects hinder the above transition. Additionally, electronic band structures and chemical bonding properties were analyzed from the outcome of our quantum-mechanical solutions reporting band gap values and ionicity and noncovalent interaction indexes. It is shown that the investigated compound keeps behaving as a semiconductor, loses its van der Waals interactions, and becomes more covalent as hydrostatic pressure is applied.

Received 26th May 2020,
Accepted 3rd September 2020

DOI: 10.1039/d0cp02842h

rsc.li/pccp

1 Introduction

Structures with AM_2X_4 stoichiometry constitute a vast family of candidate materials for numerous applications^{1–5} since they span a variety of interesting properties like ferro- and antiferromagnetism,⁶ the coexistence of transparency and conductivity,⁷ superconductivity,⁸ and ferroelectricity.⁹ Depending on the growth-temperature conditions,^{10–13} these compounds emerge in different stable and metastable phases. For example, at a low growth-temperature, a cubic spinel and a hexagonal-type structure can coexist with this stoichiometry. In contrast, at high growth-temperature, orthorhombic and rhombohedral phases have been synthesized.¹⁴ Instead of or combined with temperature, the application of hydrostatic pressure has also aroused great interest in both physics and chemistry communities. The effect of pressure

at the gigapascal scale plays a significant role in the atomic and structural reorganization of these AM_2X_4 compounds, leading to an effective possibility of tailoring many innovative properties (ref. 14 and references therein).

Nevertheless, the difficulties are not negligible. Although transition paths and thermodynamic aspects are now computationally feasible to simulate (see for example ref. 15), a proposed mechanism and its corresponding energy profile are only one part within the kinetics realm of the transformation. In addition, a precise account of pressure/temperature ranges where one phase can be found to be metastable also needs a kinetic model involving the variable time. Other kinetic phenomena difficult to modelize are due for example to the non-equivalent transformations of single-crystal and powder samples or even to the coexistence of more than one phase over extended pressure ranges. This situation can lead to the appearance of different polymorphs depending on the time scale of the experiment where the sample is kept at a selected pressure. For all these reasons, phenomenological models and/or theoretical insights revealing when a metastable phase might emerge are always very valuable at guiding the pressure-based experiments and for an overall comprehension of the polymorphic sequence.

The rationalization of high-pressure phases in the AM_2X_4 crystal family requires a deep analysis of both its microscopic constituents and the observed polymorphs. At the experimental front, investigations on the behavior under extreme conditions

^a Laboratoire de Physique Théorique, Université de Tlemcen, Tlemcen 13000, Algeria. E-mail: tarik_ouahrani@yahoo.fr; Tel: +213-43201824

^b École supérieure en sciences appliquées, B.P. 165, Tlemcen 13000, Algeria

^c Université de Lorraine and CNRS, LPCT, UMR 7019, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

^d Institut des Sciences, Centre Universitaire-Belhadj Bouchaib-Ain Temouchent, B.P. 284, 46000 Ain Temouchent, Algeria

^e MALTA-Consolider Team and Departamento de Química Física y Analítica, Universidad de Oviedo, E-33006 Oviedo, Spain

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/d0cp02842h

of a number of such compounds with the AM_2X_4 stoichiometry have been reported for example in ref. 14 and 16–20. From the theoretical side, equations of state, and elastic and phonon dispersion calculations were carried out on a large number of cubic and non-cubic spinels as well as on post-spinel structures of these compounds (see the book of Manjón *et al.*¹⁴). Similar studies in Se-containing compounds were also performed by López-Moreno *et al.*²¹ and Errandonea *et al.*²² Most of these studies point out the crucial role played by the cation polyhedra and the disposition of occupied tetrahedral and octahedral interstices forming the unit cell of the specific material. However, an in-depth analysis of the relationship between the chemical structure and these atomic-level constituents is still needed. Such analysis can open ways for a better understanding of the effect of pressure on these compounds.

Using the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM)²³ and basics of crystal chemistry,²⁴ it has been shown that the oxygen anions having a large volume are the main responsible constituents of the materials responding to hydrostatic pressure in oxide spinels.^{25,26} However, when the unit cell volume is more equally shared between anions and cations, as in sulfur or selenide crystals with this stoichiometry, the atomic and bulk compressibilities may vary widely from one compound to another.^{27,28} In previous work, and using these local analyses in the $MgIn_2S_4$ inverse spinel,²⁹ the calculation of the local (atomic) compressibilities identified the sulfur anion (similar to the oxygen anion in oxospinel) as the more affected by the application of hydrostatic pressure. In order to verify if the trend continues along with the chalcogenide group, it is worth exploring what the response is when S is replaced by Se keeping the same stoichiometry.

In this current study, we are interested in the selenide counterpart of the above compound of this family, namely $MgIn_2Se_4$. Contrary to $MgIn_2S_4$,²⁹ which exhibits an intrinsic cation-disordered exchange between Mg^{2+} and In^{3+} at tetrahedral (tet) and octahedral (oct) sites, experimental evidence shows that $MgIn_2Se_4$ has a more complex structure. Its unit cell has a more random alternation of anions (Se) and cations (Mg and In) packed along the [001] direction, as well as a high concentration of antisite voids.^{30,31} This characteristic gives birth to a layered sequence $(In)_{oct}-Se(In)_{tet}-Se(Mg)_{tet}-Se \cdots -Se(In)_{oct}$ of rhombohedral $R\bar{3}m$ symmetry, similar to that observed in $ZnIn_2S_4$.³² This particular atomic organization favors many applications in the nano-structure field,³³ and motivates further experimental and theoretical studies on this compound, since they are almost non-existent and many of its properties are not yet well understood.

Overall, the aim of our contribution is two-fold. Firstly, we aim to fill the lack of data on this compound by characterizing its structural, bonding and electronic properties and quantifying them within the framework of density functional theory (DFT).^{34–36} Secondly, we focus on the evaluation of the pressure effect on the rhombohedral structure of $MgIn_2Se_4$, with an emphasis on the eventual polymorphic sequence. To this end, along with standard solid state electronic structure methodologies, we will carry out atomic-level and chemical bonding analysis using QTAIM procedures and the noncovalent interaction (NCI)³⁷

approach. In this manner, we will extract pieces of information connecting the chemical-bonding pattern with the observed properties of the $MgIn_2Se_4$ compound.

The rest of the article is divided into three more sections. Next, we present the different structures of potential polymorph candidates of $MgIn_2Se_4$ and the computational details of our calculations. In the Results and discussion section, structure (including thermal effects and phonon dispersion curves), bonding and electronic band structure data are presented and analyzed for the stable and metastable polymorphs. The paper ends with a summary of our findings and conclusions.

2 Computational method

In order to clarify the presentation and discussion of our results, we present the unit cells of the rhombohedral, direct and inverse spinels, $LiTiO_2$ -type, and defective polymorphs explored in this work in Table 1. Z stands for the number of formula units in the unit cell. Special and general Wyckoff positions are also given. Notice that taking into account both unit cell parameters and atomic coordinates, the total numbers of structural freedom degrees to be optimized in the calculations at each selected volume are 4 ($R\bar{3}m$), 1 ($Fd\bar{3}m$), 7 ($Imma$), 6 ($LiTiO_2$ -type) and 2 ($I\bar{4}$). Fig. 1 displays a polyhedral view of the rhombohedral structure, while equivalent views for the rest of the polymorphs are collected in Fig. S1 of the ESI.†

Our static calculations were performed using the plane-wave Vienna *ab initio* simulation package (VASP).^{38,39} In order to consider both valence and the semi-core states, we have chosen the projector-augmented wave scheme (PAW)⁴⁰ implemented in this code. Thus, the valence electron-active space is constituted by, respectively, $2p^6 3s^2$, $3d^{10} 4s^2 4p^4$, and $4d^{10} 5s^2 5p^1$ for Mg, Se, and In atoms. Several parameterizations have been followed to treat the exchange and correlation potentials. Along with the standard local density (LDA)⁴¹ and the generalized-gradient approximations *via* the Perdew–Burke–Ernzerhof functionals (GGA-PBE),⁴² the semi-local functional GGA-PBESol⁴³ was also tested to ensure the accuracy of the ground-state calculation. In addition, the Heyd–Scuseria–Ernzerhof (HSE) hybrid density functional (HSE06)⁴⁴ was specifically used to achieve an accurate description of the electronic band structures computed in this work. This functional has proved to perform better in the calculation of band gaps in semiconductors because it incorporates in its parametrization the short-range Hartree–Fock exchange interaction, while keeping a reasonable computational cost.⁴⁵ To optimize the layered $R\bar{3}m$ structure, van der Waals corrections to the total energy were taken into account by using the D3 method.^{46,47} For consistency, this D3 correction was also introduced in the calculations of the other polymorphs. The plane-wave kinetic energy cutoff was tested and converged with a common value of 360 eV for all the polymorphs (see Fig. S2 in the ESI†). Also, we have used very dense reciprocal space sampling and Γ -centered Monkhorst–Pack meshes,⁴⁸ where the numbers of subdivisions along each reciprocal lattice vector \vec{b}_i were given by $N_i = \max(1.30 \times |\vec{b}_i| + 0.5)$. To reduce computational costs,

Table 1 Crystallographic coordinates of atoms in the polymorphs of MgIn_2Se_4 explored in this work. The space group and the number of formula units (Z) are given. WP stands for the corresponding Wyckoff positions

| Atom | WP | x | y | z | WP | x | y | z | |
|--|----|-------|-------|-------|--|---------|---------|---------|--|
| Rhombohedral ($R\bar{3}m$), $Z = 3$ | | | | | Direct spinel ($Fd\bar{3}m$), $Z = 8$ | | | | |
| Mg1 | 3a | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 8a | 0.12500 | 0.12500 | 0.12500 | |
| In1 | 6c | 0.000 | 0.000 | z | 16d | 0.50000 | 0.50000 | 0.50000 | |
| Se1 | 6c | 0.000 | 0.000 | z | 32e | u | u | u | |
| Se2 | 6c | 0.000 | 0.000 | z | — | — | — | — | |
| Inverse spinel ($Im\bar{3}m$), $Z = 4$ | | | | | LiTiO ₂ -type ($Im\bar{3}m$), $Z = 4$ | | | | |
| Mg1 | 4d | 0.250 | 0.250 | 0.750 | 4c | 0.250 | 0.250 | 0.250 | |
| In1 | 4b | 0.000 | 0.000 | 0.500 | 4a | 0.000 | 0.000 | 0.000 | |
| In2 | 4e | 0.250 | 0.250 | z | 4d | 0.250 | 0.250 | 0.750 | |
| Se1 | 8h | 0.000 | y | z | 8h | 0.000 | y | z | |
| Se2 | 8i | x | 0.250 | z | 8i | x | 0.250 | z | |
| Defective ($I\bar{4}$), $Z = 2$ | | | | | | | | | |
| Mg1 | | 2b | | 0.000 | | 0.000 | | 0.500 | |
| In1 | | 2a | | 0.000 | | 0.000 | | 0.000 | |
| In2 | | 2d | | 0.000 | | 0.500 | | 0.750 | |
| Se1 | | 8g | | u | | u | | u | |

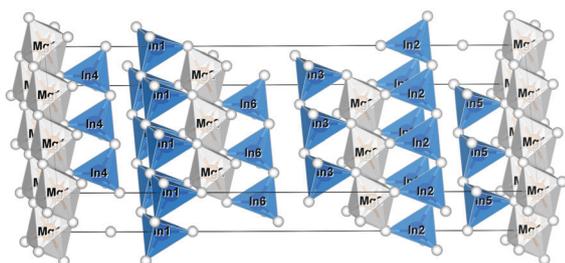


Fig. 1 Unit cell of the MgIn_2Se_4 $R\bar{3}m$ polymorph. Cation polyhedra with selenide (white spheres) at the corners display a layered structure along the c axis.

all the calculations were performed using primitive unit cells. Finally, the atomic relaxation was stopped when forces acting on atoms were less than $0.004 \text{ eV } \text{\AA}^{-1}$ and the plane-wave kinetic energy cutoff is set to guarantee the total energy errors within 10^{-4} eV per formula unit in all the calculations. Computed energy-volume data points allows simulating the pressure response of the five polymorphs up to 10 GPa. This standard computational strategy allows geometry optimizations within the space groups of the selected structures, which are within the most common observed in this crystalline family. In order to introduce thermal effects, lattice-dynamics calculations were performed using generalized density-functional perturbation theory as implemented in the VASP and interfaced in the Phonopy package,⁴⁹ while the atomic Hellmann–Feynman forces are calculated with the VASP. This task requires the calculation of the ground state charge density and its linear response to external excitations.⁵⁰ The phonon frequencies are investigated in a $2 \times 2 \times 1$ super-cell for the $R\bar{3}m$ structure and $2 \times 2 \times 2$ for the other ones.

In brief, the computational procedure starts by selecting a set of volumes per formula unit (V_i) where the structure of the corresponding polymorph was optimized by minimizing the

formula unit crystalline energy (E_i). At a given pressure (p_j) and temperature (T_k), we add to the calculated (V_i, E_i) data set the $p_j V_i$ term and the thermal contribution evaluated at the selected V_i values using the equations detailed in Section 3.1. Thus, we obtain (V_i, G_i) points for each polymorph at the chosen p_j and T_k conditions. G is the Gibbs energy that reduces to enthalpy H when temperature is neglected and to E if pressure is not considered. Numerical and analytical equations of state fitting to these calculated (V_i, H_i) and (V_i, G_i) data points were used to evaluate the corresponding equilibrium volumes and Gibbs energies. Chapters 1 and 2 of ref. 15 and 51 contain the details about this procedure.

3 Results and discussion

3.1 Structure, equations of state, stability and phase transitions

The crystal growth measurements reported in ref. 30 conclude that MgIn_2Se_4 has a rhombohedral unit cell at zero pressure, with a quasi-layered form, crystallizing within the centrosymmetric space group $R\bar{3}m$ (point group $\bar{3}m$) as later reported in ref. 31 (see Fig. 1). The equilibrium geometry of this structure was calculated using three different computational levels, namely the LDA, the GGA-PBE, and the GGA-PBESol. The effect of the Grimme-D3 description of van der Waals (vdW) interactions was also explored. These data correspond to the so-called static approximation where the temperature is zero and zero-point vibrational contributions are neglected. These results are gathered in Table 2 along with the other four structures that will be discussed below. Our calculations indicate that the stable structure of MgIn_2Se_4 has the experimentally observed $R\bar{3}m$ space group (see Fig. 2).

The comparison of the calculated values with the experimental lattice parameters and volume of the rhombohedral

Table 2 Equation of state parameters of the investigated phases of MgIn_2Se_4 according to our calculations and other theoretical (Theor.) and experimental (Expt.) data

| | a (Å) | b (Å) | c (Å) | (V_0/Z) (Å ³) | B_0 (GPa) | B_0' |
|-------------------------------|---------|---------|----------|-----------------------------|-------------|--------|
| Rhombohedral | | | | | | |
| LDA | 4.028 | 4.028 | 39.127 | 183.3 | 40.4 | 5.0 |
| LDA+D3 | 4.010 | 4.010 | 38.705 | 179.7 | 42.7 | 5.7 |
| GGA-PBE+D3 | 4.071 | 4.071 | 39.513 | 189.0 | 31.5 | 4.6 |
| PBESol+D3 | 4.029 | 4.029 | 39.063 | 183.0 | 31.2 | 4.1 |
| Expt. ³¹ | 4.07(1) | 4.07(1) | 39.50(5) | 188.883 | | |
| Expt. ³⁰ | 4.03 | 4.03 | 39.70 | 186.127 | | |
| Direct spinel | | | | | | |
| LDA | 11.325 | 11.325 | 11.325 | 181.6 | 67.4 | 4.7 |
| LDA+D3 | 11.137 | 11.137 | 11.137 | 172.7 | 66.0 | 3.7 |
| GGA-PBE+D3 | 11.309 | 11.309 | 11.309 | 180.8 | 57.3 | 4.5 |
| Theor. ⁵² | 11.43 | 11.43 | 11.43 | 186.66 | 60.97 | |
| Inverse spinel | | | | | | |
| LDA | 7.552 | 7.668 | 10.542 | 172.6 | 62.9 | 3.5 |
| LDA+D3 | 7.840 | 7.876 | 10.941 | 171.4 | 61.5 | 3.6 |
| GGA-PBE+D3 | 7.992 | 8.032 | 11.190 | 179.6 | 58.0 | 4.8 |
| LiTiO₂-Type | | | | | | |
| LDA | 7.438 | 7.532 | 10.442 | 146.3 | 52.4 | 4.6 |
| LDA+D3 | 7.731 | 7.689 | 10.743 | 159.7 | 49.9 | 6.1 |
| GGA-PBE+D3 | 7.846 | 7.810 | 10.889 | 166.8 | 47.9 | 5.1 |
| Defective | | | | | | |
| LDA | 5.704 | 5.704 | 11.422 | 185.9 | 41.6 | 5.0 |
| LDA+D3 | 5.687 | 5.687 | 11.382 | 184.0 | 35.8 | 5.2 |
| GGA-PBE+D3 | 5.830 | 5.830 | 11.654 | 198.0 | 31.5 | 4.9 |

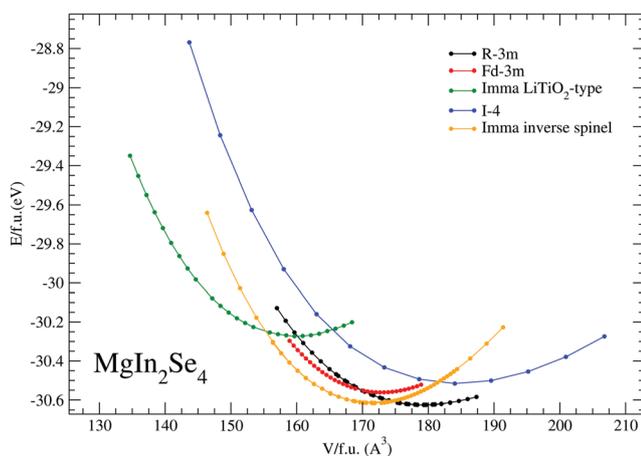


Fig. 2 Volume-dependence of the electronic energies of MgIn_2Se_4 for the $R\bar{3}m$ (a), $Imma$ inverse spinel (b), $Fd\bar{3}m$ (c), $Imma$ LiTiO_2 -type (d), and $I\bar{4}$ (e) structures. Symbols stand for the calculated values, whereas the lines are a guide to the eye. All the values are for formula unit.

phase is quite good for the three levels of calculation, showing good agreement with respect to the more recent experimental data of Range,³¹ and other theoretical calculations for the direct spinel⁵² discussed below. D3 correction tends to slightly increase the cohesion of the crystal by decreasing the volume and lattice parameters. We have chosen the LDA+D3 approach to describe the rest of the properties, but explicit GGA-PBE+D3 results are also given in the main text and in the ESI.† The optimized z coordinates of In, Se1, and Se2 atoms are, respectively,

0.237 (0.237), 0.126 (0.127), and 0.300 (0.300) at the LDA+D3 level of calculation (in brackets are the GGA-PBE+D3 results), which also agree very well with the experimental values of Range³¹ (0.234, 0.127, and 0.298, respectively). Crystallographic coordinates of atoms in general positions calculated at both LDA+D3 and GGA-PBE+D3 levels are gathered in Table S1 of the ESI† for all the polymorphs.

The evolution of the calculated electronic energy at the LDA+D3 level as a function of volume of the five structures explored in this work are shown in Fig. 2. A similar plot collecting E - V curves calculated at the GGA-PBE+D3 level is shown in Fig. S3 of the ESI.† Numerical and analytical (Vinet)⁵³ equations of state have been used to fit the calculated points providing the equilibrium volume (V_0), and bulk modulus (B_0) and its first pressure derivative (B_0'), all evaluated at zero pressure. LDA+D3 results pointed out that MgIn_2Se_4 in its layered stable phase at zero pressure has a small bulk modulus of around 43 GPa (31 GPa at GGA-PBE+D3), indicating that this phase is rather compressible as it should be for a structure dominated by van der Waals interactions.

It is worth noticing to compare the zero pressure bulk modulus obtained for the rest of the phases with the values obtained for other oxide and selenide spinels. Whereas many oxide spinels display B_0 values around 200 GPa^{25,28} and a dependence of this property on the anion indicating a decreasing value to around 90–100 GPa for selenides,^{27,28} our calculated value for the inverse spinel structure (62 GPa at LDA+D3 and 58 GPa at GGA-PBE+D3) is higher than that in the rhombohedral phase but lower than the suggested value for selenides with the spinel structure. Our values for the direct spinel are around 66 GPa (LDA+D3) and 57 GPa (GGA-PBE+D3), far from the expected value, thus showing that not only the anion but also the trivalent cation may quantitatively affect the compressibility of these spinel structures. Curiously, for the more open $I\bar{4}$ structure, the B_0 value of CdCr_2Se_4 ²⁷ and our computed values for MgIn_2Se_4 are very similar, around 40 GPa for the two compounds. To summarize pressure effects on the structure of all the polymorphs, we show in Fig. 3 how the volume and lattice parameters decrease in the 0–10 GPa range. All quantities are normalized with their corresponding values at zero pressure. Differences in the volume rates are fully consistent with the calculated B_0 values: direct and inverse spinels show the lowest rate, whereas the highest one is for the $I\bar{4}$ phase. In addition, the pressure-induced anisotropy is revealed to be not very important except for the rhombohedral phase that displays the expected greater compressibility along the c axis, which is about 1.5 times greater than that along the a axis.

In order to check the mechanical stability of MgIn_2Se_4 in the rhombohedral structure at zero pressure, phonon dispersion curves and phonon density of states were calculated. The spectrum is evaluated along the principal high symmetry directions throughout the $R\bar{3}m$ Brillouin zone. As the primitive unit cell of the rhombohedral MgIn_2Se_4 contains 7 atoms, one expects 21 vibrational modes, with three acoustic and 18 optical ones. Dispersion curves calculated at the LDA+D3 level are shown in Fig. 4, whereas the corresponding GGA-PBE+D3 curves are displayed in Fig. S4 of the ESI.† Table 3 collects the optical

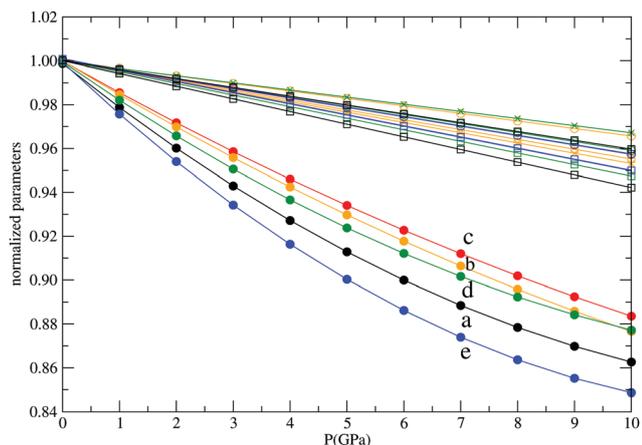


Fig. 3 Pressure evolution of normalized volume and lattice parameters for the $R\bar{3}m$ (a), $Im\bar{3}m$ inverse spinel (b), $Fd\bar{3}m$ (c), $Im\bar{3}m$ LiTiO₂-type (d), and $I\bar{4}$ (e), structures. Circles, crosses, and squares stand for a/a_0 , b/b_0 , and c/c_0 , respectively.

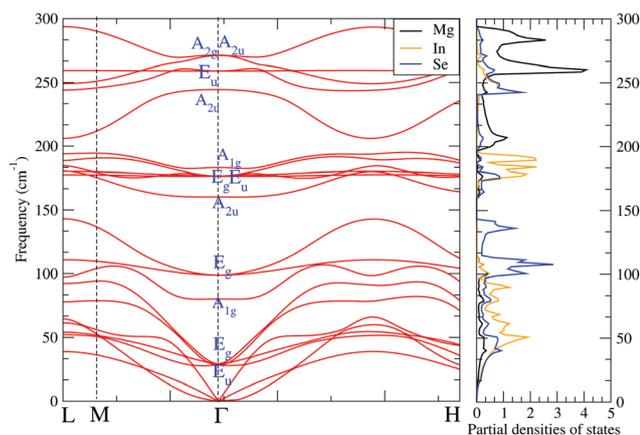


Fig. 4 Phonon dispersion and related partial density of states for $R\bar{3}m$ MgIn₂Se₄ at zero pressure according to our LDA+D3 calculations.

frequencies at the Γ -point calculated both at the LDA+D3 and GGA-PBE+D3 levels. Although the two figures and the tabulated values show an overall equivalent picture, we notice that there is a systematic blue shifting when the PBE functional is used, with differences being in general more important in the low-frequency range. The symmetry of the modes indicates which are Raman (g-type) and IR (u-type) active. Unfortunately, we were not able to find any experimental data to compare with. The most important result from these calculations is that positive values are shown for all the phonon dispersion curves at both levels. This situation indicates that there are no imaginary frequencies and, therefore, we can confirm that MgIn₂Se₄ is

mechanically stable in the $R\bar{3}m$ structure at zero pressure. Phonon density of states clearly shows that both Se and In species contribute to the acoustic and optical modes, at low frequencies. At high frequencies, the less weighted Mg anion contributes more to the optical branches. These calculations will be used later to add thermal effects to our static picture.

To predict the pressure range where one particular structure is thermodynamically stable at a given temperature, we have to calculate its Gibbs energy, $G(T,P)$, and compare its value with the values obtained for other potential candidates. In this work, we have considered up to five structures presented above (also gathered in Table 1) and explored a wide range of temperatures. In addition to the static $E + pV$ term, G contains a thermal contribution usually split into two terms F_{ZP} and F_{vib} :

$$F_{ZP} = \frac{\hbar}{2} \sum_{\mathbf{q},\nu} \omega_{\mathbf{q},\nu}(V), \quad (1)$$

$$F_{vib} = k_B T \sum_{\mathbf{q},\nu} \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega_{\mathbf{q},\nu}(V)}{k_B T}} \right). \quad (2)$$

F_{ZP} refers to the zero point vibrational Helmholtz energy and F_{vib} to the pure vibrational contribution involved in the entropy term. $\omega_{\mathbf{q},\nu}$ stands for the calculated frequencies that depends on the particular acoustic or optical branch (ν) and the reciprocal space wavevector (\mathbf{q}), whereas k_B and \hbar are, respectively, Boltzmann and Planck's constants. These expressions have been explicitly considered for the five polymorphs by the evaluation of the corresponding phonon dispersion curves in the first Brillouin zone in the framework of the quasi-harmonic approximation (QHA) at the LDA+D3 level. Under this approximation, anharmonicity is partially taken into account through the volume dependence of ω .

The thermodynamic equilibrium condition between two phases at a constant T and P is obtained when they reach the same $G(T,P)$ value. At that point, we define the transition temperature and pressure between the two phases, T_t and P_t , respectively. Thus, to determine P_t at a given temperature, the difference between the Gibbs energies of the two phases involved in the transformation has been calculated by adding F_{ZP} and F_{vib} (coming from our phonon calculations) to the previously computed electronic energies, E , of each structure and the corresponding pressure-volume term (pV). Alternatively, by plotting how the differences between the Gibbs energies of the phases explored in this work evolve as pressure is applied at different temperatures, we can determine P_t values (if any) from the crossing points between the curves describing the calculated points. Along with these very well-known criteria, we should emphasize that the thermodynamic transition data are not straightforwardly comparable with the

Table 3 Vibrational frequencies in cm^{-1} at the Γ -point for the zero pressure $R\bar{3}m$ phase according to the LDA+D3 and GGA-PBE+D3 levels of calculation

| Mode | E_u | E_g | A_{1g} | E_g | A_{2u} | E_g | A_{1g} | E_u | A_{2u} | E_u | A_{2u} | A_{1g} |
|------------|-------|-------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|----------|----------|
| LDA+D3 | 28.20 | 29.24 | 80.17 | 98.69 | 160.22 | 176.42 | 176.56 | 183.12 | 244.44 | 258.97 | 271.03 | 271.38 |
| GGA-PBE+D3 | 75.11 | 87.69 | 112.90 | 119.83 | 172.92 | 198.61 | 198.61 | 199.43 | 265.91 | 270.15 | 281.32 | 290.98 |

observed values in the laboratory (see for example Chapters 1 and 2 of ref. 15 for a thorough discussion of thermodynamic and kinetic computational and theoretical aspects of pressure-induced phase transitions). Due to energetic barriers associated with the transition, higher pressures (than P_t) are necessary. Kinetic effects control first-order pressure-induced transformations if the temperature is not very high, thus allowing other metastable phases to appear. Here, we focus on the thermodynamic realm, though some comments are also introduced regarding the potential presence of competitive metastable phases along the polymorphic sequence.

After evaluating the thermal contributions at 0 K and 300 K for the five structures, the corresponding Gibbs energies with respect to the zero pressure $R\bar{3}m$ stable phase at the same temperatures are displayed in Fig. 5. The defective $I\bar{4}$ phase was only computed at 0 K, since it is far from being a pressure-induced polymorph. Overall, the consideration of temperature effects on the phase stability at different pressure ranges is computationally very time-consuming and only phonon dispersion calculations have been carried out at the LDA level. Based on the calculated thermal contributions and the equivalent figure at static conditions at the GGA-PBE+D3 level (see Fig. S5 in the ESI[†]), we notice that the same conclusions can be drawn from both types of calculations.

Our results allow us to propose in principle two pressure-induced transformations. The sequence starts with a structural transformation at around 1 GPa from the rhombohedral $R\bar{3}m$ to the inverse spinel phase. This is a very competitive structure as can be also observed in Fig. 2. The difference in energy at zero pressure is less than 0.05 eV and its formula unit volume is $\sim 8\%$ lower than that of the rhombohedral one. The optimized atomic coordinates following the same order as in Table 1 are 0.138, 0.029, 0.747, 0.239, and 0.507.

According to the Gibbs energy diagram of Fig. 5, a second first-order transition to the $LiTiO_2$ -type $Imma$ phase could occur

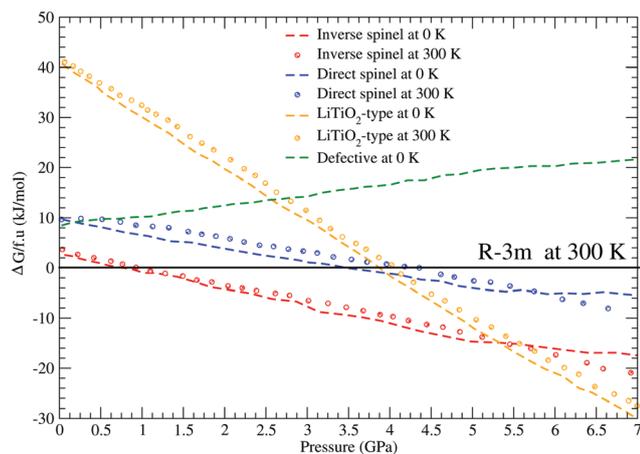


Fig. 5 Pressure-dependence of the Gibbs energy of $MgIn_2Se_4$ for the inverse spinel, direct spinel, $LiTiO_2$ -type and defective structures with respect to the zero pressure $R\bar{3}m$ stable phase. Dotted and circular points display, respectively, calculated values at 0 K and 300 K at the LDA level. All the values are per formula unit.

at ~ 5.5 GPa from the inverse spinel structure. The energy difference between this structure and the two previous ones is greater and around 0.5 eV at zero pressure. Its formula unit volume is around $\sim 22\%$ lower than that of the zero pressure rhombohedral stable phase. The calculated atomic coordinates for y and z of one Se atom, and x and z for the second one are, respectively, 0.993, 0.736, 0.245, and 0.499.

The polymorphic sequence derived from our LDA (Fig. 5) and GGA-PBE+D3 calculations (Fig. S5, ESI[†]) seem interesting compared with those transitions reported in a number of MgM_2X_4 compounds because, on one hand, the transformation leads to the loss of the vdW character of the compound and, and on the other hand, the polymorphic sequence differs from most of the first-order transitions reported for analogous compounds (ref. 14). Usually in pressure-induced phase transitions, the temperature does not affect the P_t values too much, at least in the low and intermediate-range.

To go further into the pressure-induced polymorphism, we would like to notice that, if the energetic barrier along the path from the $R\bar{3}m$ to the inverse spinel structure is high enough to hinder the transformation at a given temperature, then it could be possible to observe the direct spinel structure as a metastable phase at around 4 GPa or 5 GPa, respectively, depending on whether LDA or GGA-PBE+D3 calculations are considered. Looking at the corresponding G - P diagram, one can argue that the $LiTiO_2$ -type phase could also emerge before the direct spinel, since at 300 K (LDA) and static conditions (GGA-PBE+D3) it has a lower Gibbs energy. However, the $LiTiO_2$ -type structure has to be ruled out due to its mechanical instability, as we discuss in the following paragraphs. Fig. 2 shows that the direct spinel is already a competitive phase at zero pressure with an energy per formula unit only 0.2 eV higher than the rhombohedral structure and a volume $\sim 4\%$ lower than that of this phase. The optimized Se position is 0.259, within the range of values for this coordinate in many direct spinels.

For a complete assessment of the polymorphic sequence, it is convenient to check the mechanical stability of the new phases. We have first calculated the phonon dispersion curves for $R\bar{3}m$ at 1.5 GPa, inverse spinel at 2.5 GPa and cubic direct spinel at 5.0 GPa. The results (not plotted here for the sake of brevity, but included in Fig. S6–S8 of the ESI[†]) show that while the phonon spectrum of $R\bar{3}m$ displays imaginary frequencies indicating a lattice instability at a pressure where this phase is not thermodynamically stable, the inverse $Imma$ and direct $Fd\bar{3}m$ spinels are respectively mechanically stable at the calculated pressures where they are predicted to be stable and metastable, respectively.

Our second phonon dispersion calculations involve the predicted high-pressure $Imma$ $LiTiO_2$ -type phase. As revealed in Fig. 6, imaginary frequencies are found in wide regions of its first Brillouin zone at 5.5 GPa. The same result is obtained up to pressures of around 10 GPa. Although from the Gibbs energy calculations we can infer that $MgIn_2Se_4$ undergoes a transition at 5.5 GPa to the $Imma$ $LiTiO_2$ -type phase, the phonon study shows a mechanical instability of this phase, which has to be associated to the fact that in our optimizations constraints are

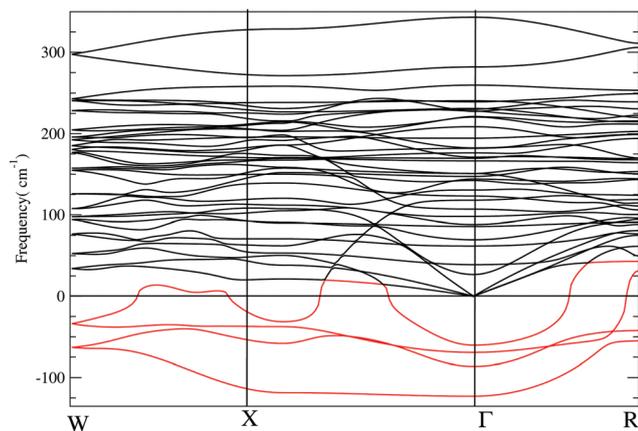


Fig. 6 Phonon dispersion plot of the *Imma* LiTiO₂-type phase of MgIn₂Se₄ at 5.5 GPa.

imposed to keep the symmetry of the space group. Therefore, we conclude that this mechanical instability prevents the observation of the LiTiO₂-type at high pressures. Overall, these results contrast with the polymorphic sequence found in the sulfur MgIn₂S₄ counterpart.¹⁴

To summarize our phase stability analysis, just one pressure-induced phase transition from the rhombohedral to the inverse spinel structure is expected. However, due to kinetic effects, the direct spinel phase is not to be totally ruled out as pressure is applied in MgIn₂Se₄. The chance for this fact to occur should increase as temperature decreases, since at low temperatures the available vibrational energy to overcome the energy barrier between the rhombohedral and inverse spinel phases is lower. If this barrier is lower for the rhombohedral to the direct spinel structure, then we could observe this last phase at around 4 GPa. We also notice that the *Imma* LiTiO₂-type (which is mechanically unstable) and the $\bar{1}4$ structures cannot be accessed *via* hydrostatic pressure at least up to 10 GPa.

3.2 Bonding and interactions in MgIn₂Se₄

One can gain insight into the bonding properties of the MgIn₂Se₄ polymorphs by means of the topological analysis of the electronic density (ρ) following the Bader strategy.^{23,54} The key point of this approach is the partition of the 3D real space of the unit cell into disjoint atomic basins (Ω), and then quantify the volume and electron population of each basin.⁵⁵ Our results in the layered $R\bar{3}m$ structure (see Table 4) show that the charges associated with Mg, In and the two non-equivalent Se atoms are, respectively, +1.67, +1.26, -0.88 and -1.21, far

Table 4 QAIM partition of the equilibrium $R\bar{3}m$ unit cell of MgIn₂Se₄ at zero pressure. *M* stands for the atom multiplicity, *V_i* for the atomic volume in atomic units, *Q* is the atomic charge, and CT is the charge transferred

| Atom | <i>Z</i> | <i>M</i> | <i>V_i</i> | <i>Q</i> (<i>e</i>) | CT (%) |
|------|----------|----------|----------------------|-----------------------|--------|
| Mg | 8 | 3 | 72.59 | 1.668 | 83.40 |
| In | 13 | 6 | 206.72 | 1.255 | 40.83 |
| Se1 | 6 | 6 | 196.09 | -0.876 | 43.80 |
| Se2 | 6 | 6 | 198.56 | -1.213 | 60.65 |

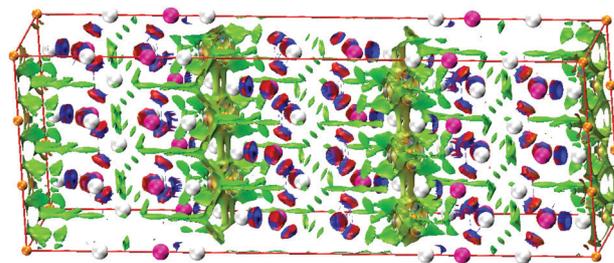


Fig. 7 NCI isosurfaces of the $R\bar{3}m$ phase of MgIn₂Se₄. Surfaces are colored in the $[-0.04, 0.04]$ a.u. range of $(\text{sign}(\lambda_2)\rho(\mathbf{r}))$ (isovalue $s = 0.5$ a.u.). Repulsive interactions are shown as red isosurfaces, van der Waals interactions as thin, delocalized green regions, and strong attractive interactions as localized blue lentils.

from the pure ionic values. By simply adding the ratios of these effective charges ($Q(\Omega)$) with respect to the corresponding nominal oxidation states ($\mathcal{L}(\Omega)$) for the *N* atoms of the formula unit, we evaluate an index that measures the degree of ionicity of this structure:⁵⁶ $\alpha = \frac{1}{N} \sum_{\Omega=1}^N \frac{\mathcal{L}(\Omega)}{\text{OS}(\Omega)} = 53.79\%$.

In contrast to the MgIn₂S₄ compound with a value of $\alpha = 79\%$, the lower value in the $R\bar{3}m$ structure suggests an important mixing of covalent and ionic contributions to its bonding network. If we compare the degree of ionicity with the other stable phases, we find that the inverse spinel one has $\alpha = 43\%$ and the direct spinel has 44%. We also noticed that the ionicity increases weakly as pressure is applied in the rhombohedral phase from 0 to 4 GPa, which means that the charge transferred from the metallic atoms (Mg and In) to Se increases as pressure is applied. As regards the distribution of the atomic volumes, it is interesting to notice that there is not a clear dominance of the anion size as in oxide spinels. The fact that both, In and Se, show similar atomic volumes might explain in part why the *B₀* values for the MgIn₂Se₄ spinel structures present lower values than the ones suggested for selenide spinels (see the discussion above).

Given the importance of the weak vdW interactions in holding together the layers in the low-pressure $R\bar{3}m$ structure, it is also very informative to evaluate maps of the so-called reduced gradient of the electron density (*s*). These maps reveal regions controlled by non-covalent interactions (NCI)³⁷ where both ρ and *s* have low values. We can estimate the strength of NCIs by specifying the range of interactions by color attribution:⁵⁷ blue for attractive interactions, red for the repulsive or closed-shell ones and, finally, van der Waals (vdW) contacts by green color.

According to the plot displayed in Fig. 7, we can see that even if we take an isovalue for $s = 0.5$, the isosurface regions show a dominance of the van der Waals interactions, which are delocalized, and correspond to the contacts between layers. Also, the ionic (in red) and covalent bonds (in blue) do not seem very pronounced. However, the strong interactions in blue color and repulsive ones are very localized, so that their 3D surfaces are compact. The density accumulations between In cations and Se anions are very small, and for this reason, they appear as disc-shaped surfaces or as thin surfaces around the bond critical point.

3.3 Electronic band structure calculations

Once the structural changes and bonding analysis under pressure have been discussed, we extend our study to the electronic band structures of the stable and metastable MgIn_2Se_4 polymorphs. To do that, the HSE06 hybrid functional has been used in our calculations with the aim of determining the value and nature of the bandgap and how it changes with pressure and across the transitions. To illustrate our results, the band structures of the three phases are presented in Fig. 8 and 9. Pressures are different and correspond to the equilibrium structures found at zero pressure ($R\bar{3}m$), 1.5 GPa (inverse spinel) and 2.5 GPa (direct spinel). The overall picture is fairly similar in the three polymorphs with a narrow region centered around -12 eV (mainly dominated by Mg 2p orbitals), a valence band from around -6 eV to the Fermi level (the top dominated by Se 4p-like orbitals) and the conduction band starting around 2 eV (the bottom dominated by In 5s-like orbitals).

As concerns the nature of the bandgap, the three structures show that it is direct and located at the Γ point. The value of the bandgap decreases when going from the layered $R\bar{3}m$ low-pressure phase (1.37 eV) to the inverse spinel structure (1.27 eV) and then increases in the cubic direct spinel (2.00 eV). It seems that the transposition of cations from tetrahedral to octahedral sites caused by the phase transition to the $Fd\bar{3}m$ structure affects the nature of bonding interactions. The calculated band gap of this phase (2 eV) is very close to the one reported

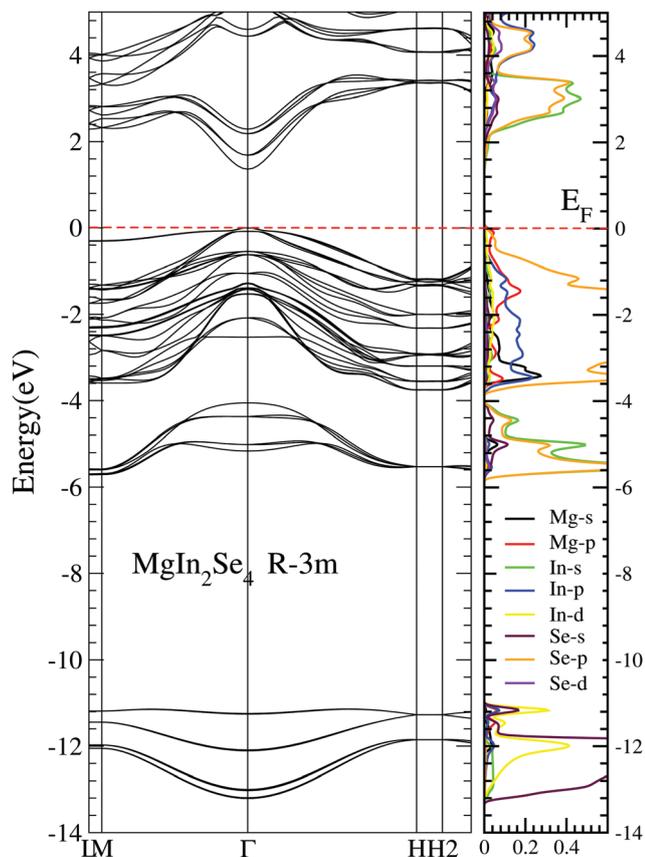


Fig. 8 Zero pressure calculated band structure of the $R\bar{3}m$ phase of MgIn_2Se_4 .

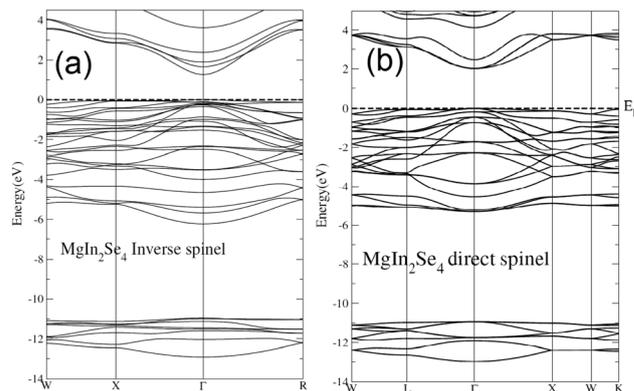


Fig. 9 Calculated band structure of the of MgIn_2Se_4 compound, (a) the inverse spinel phase at 1.5 GPa and (b) the direct spinel phase at 2.5 GPa.

Table 5 Band gap values (E_g) for different pressures for the $R\bar{3}m$, inverse, and direct phases of MgIn_2Se_4 . All data are calculated at the HSE06 level except zero pressure values in the second (LDA+D3) and third row (GGA-PBE+D3). E_g and P in eV and GPa, respectively

| P | $R\bar{3}m$ | Inverse | Direct |
|----------------|-------------|---------|--------|
| 0 (HSE06) | 1.37 | 1.14 | 1.99 |
| 0 (LDA+D3) | 0.46 | 0.28 | 1.03 |
| 0 (GGA-PBE+D3) | 0.53 | 0.13 | 0.70 |
| 1.5 | 1.46 | 1.27 | 2.00 |
| 2.5 | 1.55 | 1.33 | 2.00 |
| 4.0 | 1.66 | 1.50 | 2.03 |

(1.9 eV) in ref. 52 using a different level of calculation. We should notice that both our LDA and GGA-PBE calculations, yield band gap values too low at their corresponding zero pressure equilibrium volumes for the rhombohedral, inverse, and direct spinels, respectively, validating the choice of the hybrid HSE06 functional. For the three phases, we obtain greater band gap values as pressure increases, see Table 5 (see also Fig. S9 in the ESI[†]). Similar behavior was found for the zero pressure structure of the oxospinel CdAl_2O_4 .⁵⁸ Despite the importance of MgIn_2Se_4 polymorphs in the fabrication of optical devices, to the best of our knowledge, no data were found in the literature concerning the measure of its bandgap. So, we consider that our findings may motivate further experimental investigations on this material.

4 Conclusions

The stability of MgIn_2Se_4 under hydrostatic pressure has been deeply investigated for the first time by means of standard quantum mechanical solid state electronic structure methodologies involving also phonon dispersion curve calculations to account for thermal effects. Up to five potential structures commonly observed in AM_2X_4 materials were considered. A rhombohedral layered $R\bar{3}m$ phase was found to be the thermodynamically stable one at ambient conditions. This result and the subsequent structural characterization are in very good agreement with the reported equilibrium experimental data.³¹ The chemical bonding network of the rhombohedral phase presents an in-layer mixing of ionic-covalent character along with vdW weak interactions holding

the layers together according to our QTAIM and NCI analysis. This allows us to explain the high compressibility of this structure. On the other hand, the two spinel phases show greater bulk moduli but lower than those expected for selenides according to previous studies.^{27,28} This result might be understood as due to the equally shared space occupied by In and Se in this particular compound.

We predict a pressure-induced phase transition from the $R\bar{3}m$ phase to an inverse spinel structure at ~ 1 GPa and 300 K. Although a LiTiO_2 -type phase is evaluated with the same Gibbs energy as the inverse spinel structure at ~ 5.5 GPa, the phonon dispersion curves computed for the LiTiO_2 -type phase at the same pressure and at 10 GPa show imaginary frequencies, thus detecting a mechanical instability for this orthorhombic phase that has to be ruled out in the polymorphic sequence. On the other hand, a direct spinel structure may appear as a metastable phase around 4 GPa in spite of having higher Gibbs energy than the inverse spinel one. This possibility increases at low temperatures, since the energetic barrier connecting the rhombohedral and inverse spinel structures could be high enough to be overcome with the available vibrational energy at low T . Additionally, our endeavor provides results on the effect of pressure on the electronic properties of the stable and metastable phases of MgIn_2Se_4 . All of them show direct bandgaps, with values of 1.37 eV (rhombohedral), 1.14 eV (inverse spinel) and 1.99 eV (direct spinel), which increase slightly as pressure is applied in correspondence with a greater charge transfer from the cations to the selenide atoms. Overall, the reported properties and behavior of the layered ambient condition-stable structure of MgIn_2Se_4 suggest that this material could be very promising for photovoltaics/catalysis applications.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

Financial support is from MCIU, Principado de Asturias-FICYT, and FEDER (projects PGC2018-094814-B-C22, FC-GRUPIN-IDI/2018/000177, RED2018-102612-T) and GENCI-CCRT (Grants No. A0080910433). We would like to thank the PMMS (Pôle Messin de Modélisation et de Simulation) and the MALTA-Consolider computational facilities for providing us with the computational resources.

References

- G. Gusmano, G. Montesperelli, E. Traversa and G. Mattogno, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76**, 743.
- A. Govindaraj, E. Flahaut, C. Laurent, A. Peigney, A. Rousset and C. N. R. Rao, *J. Mater. Res.*, 1999, **14**, 2567.
- N. J. Van der Laag, *Environnemental effects on the fracture of oxide ceramics, Doctorat thesis*, Technical University, Eindhoven, 2002.
- X. Liu, H. Wang, B. Lavina, B. Tu, W. Wang and Z. Fu, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 5986–5992.
- T. Irifune, K. Fujino and E. Ohtani, *Nature*, 1991, **349**, 409.
- N. W. Grimes, *Phys. Technol.*, 1975, **6**, 22.
- M. Dekkers, G. Rijnders and D. H. A. Blank, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 021903.
- J. Akimoto, Y. Gotoh, K. Kawaguchi and Y. Oosawa, *J. Solid State Chem.*, 1992, **96**, 446.
- Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, J. P. He, T. Arima and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **96**, 207204.
- M. E. Hills, D. C. Harris and C. K. Lowe-Ma, *J. Phys. Chem. Solids*, 1987, **48**, 501–507.
- H. J. Berthold and K. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1981, **475**, 45–49.
- K. T. Kaifuku, I. Aksenov and K. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1995, **34**, 3073–3074.
- N. A. Moldovyan, M. N. Markus and S. I. Radautsan, *Dokl. Akad. Nauk USSR*, 1989, **304**, 151–155.
- F. J. Manjón, I. Tiginyanu and V. Ursaki, *Pressure-Induced Phase Transitions in AB_2X_4 Chalcogenide Compounds*, Springer Heidelberg, New York Dordrecht London, 2014.
- An Introduction to High-Pressure Science and Technology*, ed. J. M. Recio, J. M. Menendez and A. Otero-de-la-Roza, CRC-Press, Boca Raton, FL, USA, 2016.
- S. Asbrink, A. Waskowska, J. S. Olsen and L. Gerward, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1998, **57**, 4972–4974.
- I. Efthimiopoulos, T. Lochbiler, V. Tsurkan, A. Loidl, V. Felea and Y. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 769–777.
- D. Errandonea, R. S. Kumar, F. J. Manjón, V. V. Ursaki and E. V. Rusu, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009, **79**(6), 024103.
- S.-H. Wei and S. B. Zhang, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2001, **63**, 045112.
- G. Döll, M. Ch Lux-Steiner, Ch Kloc, J. R. Baumann and E. Bucher, *J. Cryst. Growth*, 1990, **104**, 593.
- S. López-Moreno, D. Errandonea, P. Rodriguez-Hernandez and A. Muñoz, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 1765.
- D. Errandonea, A. Muñoz, P. Rodriguez-Hernandez, J. E. Proctor, F. Sapiña and M. Bettinelli, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 7524.
- R. F. W. Bader, *Atoms in molecules: A quantum theory*, Clarendon Press, Oxford, UK, 1990, p. 438.
- R. M. Hazen and L. W. Finger, *Comparative Crystal Chemistry: Temperature, Pressure, Composition and the Variation of Crystal Structure*, Wiley, 1 edn, 1982.
- J. M. Recio, R. Franco, A. Martín Pendás, M. A. Blanco, L. Pueyo and R. Pandey, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2001, **63**, 184101.
- A. Martín Pendás, A. Costales, M. A. Blanco, J. M. Recio and V. Luaña, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2000, **62**, 13970.
- A. Waśkowska, L. Gerward, J. Staun Olsen, M. Feliz, R. Llusar, L. Gracia, M. Marqués and J. M. Recio, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2004, **16**, 53.
- L. Gerward, J. Z. Jiang, J. Staun Olsen, J. M. Recio and A. A. Waśkowska, *J. Alloys Compd.*, 2005, **401**, 11–17.

- 29 S. Belarouci, T. Ouahrani, N. Benabdallah, Á. Morales-García and R. Franco, *Phase Transitions*, 2018, **91**, 759–771.
- 30 L. Gastaldi, A. Maltese and S. Viticoli, *J. Cryst. Growth*, 1984, **66**, 673–675.
- 31 K.-J. Range, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.*, 1996, **51**, 1363–1364.
- 32 S. A. Lopez-Rivera, A. J. Mora, D. Acosta Najarro, A. V. Rivera and R. Avila Godoy, *Semicond. Sci. Technol.*, 2001, **16**, 367–371.
- 33 F.-D. Yu, L.-F. Que, Z.-B. Wang, Y. Zhang, Y. Xue, B.-S. Liua and D.-M. Gua, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 18416–18425.
- 34 J. Srour, M. Badawi, F. E. H. Hassan and A. V. Postnikov, *Phys. Status Solidi B*, 2016, **253**, 1472–1475.
- 35 J. Srour, M. Badawi, F. El Haj Hassan and A. Postnikov, *J. Chem. Phys.*, 2018, **149**, 054106.
- 36 T. Ayadi, L. Debbichi, M. Badawi, M. Said, H. Kim, D. Rocca and S. Lebague, *Phys. E*, 2019, **114**, 113582.
- 37 E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen and W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 6498–6506.
- 38 G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1993, **47**, 558–561.
- 39 G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.*, 1996, **6**, 15–50.
- 40 P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1994, **50**, 17953–17979.
- 41 J. R. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1992, **45**, 13244–13249.
- 42 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865.
- 43 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.*, 2000, **100**, 136406.
- 44 J. Heyd, G. E. Scuseria and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 8207.
- 45 A. J. Garza and G. E. Scuseria, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, **7**, 4165.
- 46 S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and S. Krieg, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 154104.
- 47 S. Grimme, S. Ehrlich and L. Goerigk, *J. Comput. Chem.*, 2011, **32**, 1456.
- 48 H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1976, **13**, 5188–5192.
- 49 A. Togo, F. Oba and I. Tanaka, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008, **78**, 134106.
- 50 S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso and P. Gianozzi, *Rev. Mod. Phys.*, 2001, **73**, 515.
- 51 A. Otero-de-la-Roza, D. Abassi-Pérez and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.*, 2011, **182**, 2232–2248.
- 52 Q. Mahmood, M. Rashid, N. N. A. Qurat-Ul-Ain, M. G. Bahar Ashiq, M. S. Ramay and A. Mahmood, *J. Mol. Graphics Modell.*, 2019, **88**, 168–173.
- 53 P. Vinet, J. H. Rose, J. Ferrante and J. R. Smith, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1989, **1**, 1941–1963.
- 54 T. Ouahrani, A. Otero de-la Roza, A. H. Reshak, R. Khenata, H. I. Faraoun, B. Amrani, M. Mebrouki and V. Luaña, *Phys. B*, 2010, **405**, 3658–3664.
- 55 A. Otero-de-la-Roza, E. R. Johnson and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.*, 2014, **185**, 1007–1018.
- 56 P. Mori-Sánchez, A. Martín Pendás and V. Luaña, A classification of covalent, ionic, and metallic solids based on the electron density, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 14721.
- 57 R. A. Boto, J. P. Piquemal and J. Contreras García, *Theor. Chem. Acc.*, 2017, **136**, 139.
- 58 A. Bouhemadou, F. Zerarga, A. Almuhayya and S. Bin-Omran, *Mater. Res. Bull.*, 2011, **46**, 2252–2260.

Résumé

Le sujet de cette thèse porte sur l'étude de l'effet de la pression hydrostatique sur le composé $MgIn_2Se_4$. Afin de réaliser cet objectif, nous avons effectué une étude ab-initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les résultats relatifs à la stabilité dynamique montrent que $MgIn_2Se_4$ cristallise aux conditions ambiantes dans la structure rhomboédrique $R\bar{3}m$. Du fait de la nature compressible du composé étudié, ce dernier subit plusieurs transformations structurelles selon la séquence :

Spinel direct ($Fd\bar{3}m$) \rightarrow spinelle inverse ($Imma$) \rightarrow la structure de type ($LiTiO_2$) \rightarrow la structure (\bar{I}_4). Toutefois, l'inclusion de l'effet thermique montre que la structure du spinelle direct ($Fd\bar{3}m$) est métastable. Aussi, l'analyse dynamique via les spectres de phonon montre que seule la transition vers la structure inverse et de là vers celle de type ($LiTiO_2$) est favorable. Notre travail donne aussi une vue sur l'évolution des gaps et de leur effondrement lors de l'application de la pression sur le $MgIn_2Se_4$.

Enfin, les approches (AIM) et (NCI) ont aussi permis de visualiser les propriétés de la liaison chimique et donner une explication adéquate liant des interactions subsistantes dans le composé à son comportement envers la pression appliquée.

Mots-clés : Pression hydrostatique, condition de stabilité, méthode topologique de la densité électronique.

Abstract

The subject of this thesis is the study of the effect of hydrostatic pressure on the compound $MgIn_2Se_4$. In order to achieve this goal, we performed an ab-initio study based on density functional theory (DFT). The dynamic stability results show that $MgIn_2Se_4$ crystallizes at room temperature in the rhombohedral structure $R\bar{3}m$. Due to the compressible nature of the studied compound, the latter undergoes several structural transformations according to the sequence of direct spinel ($Fd\bar{3}m$) \rightarrow inverse spinel ($Imma$) \rightarrow $LiTiO_2$ -type \rightarrow \bar{I}_4 . The inclusion of the thermal effect, on the other hand, demonstrates that the direct spinel structure ($Fd\bar{3}m$) is metastable. Also, dynamical analysis via phonon spectra shows that only the transition to the inverse structure and from there to that of the structure $LiTiO_2$ -type is favorable. Our findings also shed light on the evolution and collapse of gaps when

$MgIn_2Se_4$ is subjected to pressure. Finally, the (AIM) and (NCI) approaches have also permitted to visualize the properties of the chemical bond and to provide an adequate explanation linking the interactions remaining in the compound to its behavior towards the applied pressure.

Keywords : Hydrostatic pressure, stability conditions, topological analysis of the electron density method.

ملخص

يسعى بحثنا هذا الى تحقيق الهدف من خلال دراسة تأثير الضغط الهيدروستاتيكي على المركب $MgIn_2Se_4$. تم اجراء دراسة $ab - initio$ تعتمد على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). أظهرت النتائج المتعلقة بالاستقرار الديناميكي بأن المركب يتبلور في الشروط النظامية على شكل البنية $R\bar{3}m$. بالنظر إلى الطبيعة الانضغاطية للمركب، فإن هذا الأخير يخضع لعدة تحولات بنيوية وفقاً للتسلسل التالي: $\bar{I}_4 \leftarrow LiTiO_2 \leftarrow Imma \leftarrow Fd\bar{3}m$

غير أن ادراج التأثير الحراري بين لنا أن البنية $Fd\bar{3}m$ هي بنية شبه مستقرة، كما أن التحليل الديناميكي وباعتماده على أطراف الفونون يُظهر أيضاً أن الانتقال يكون فقط إلى البنية $Imma$ ومن ثم إلى البنية $LiTiO_2$. لقد اعطى عملنا هذا كذلك نظرة حول تطورات gaps ومدى تغيراته وذلك عند تطبيق الضغط على المركب. وفي الأخير، أتاحت مقاربات (AIM) و (NCI)

أيضا تصور حول خصائص الرابطة الكيميائية وقدمت تفسيراً مناسباً من شأنه أن يربط بين التأثيرات الكائنة في المركب وسلوكه تجاه الضغط المطبق عليه.

الكلمات المفتاحية: الضغط الهيدروستاتيكي، شروط الاستقرار، الطريقة الطبولوجية للكثافة الإلكترونية.