

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

العلمي والبحث وزارة التعليم العالي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

عمار ثلجي بالاغواط جامعة

UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم: علوم المادة

Département : Science de la Matière

### MEMOIRE DE MASTER

**Domaine:** Sciences de la Matière  
**Filière :** Physique  
**Option :** Physique des matériaux

Présenté par  
TOUIL Zoulikha

### THEME

**Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et optiques  
des composés ternaires en phase chalcopyrite  $CuGaX_2$  ( $X=S$  et  $Se$ )**

Soutenu Publiquement devant la commission d'examen composée de:

Mr.HALIT Mohamed	MCA	Président
Mr. BOUCHENAFI Mohamed	MAA	Examineur
Mr.MAABED Said	MAA	Examineur
Mr.MEBARKI Hanifi	MAA	Encadreur

Promotion 2016/2017

# Dédicaces

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour,  
L'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu  
Pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et  
Nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes  
sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation. À  
toi mon père **touil Amar***

*Ma mère **Bendif Noura**, qui a œuvré pour ma réussite, de par son  
amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils,  
pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce  
travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon  
éternelle gratitude.*

*À tous mes frères et mes sœurs : **Khaled, Hamza, Sara et Hala** Et À  
toute ma famille **touil et Bendif**.*

*Mes amies de par le monde qui n'ont cessé de m'encourager **om amer,**  
**khaira, Fadhila, Massoda, Basma, Siham, Hadda, Malika, chaima, djemaa, Samira...***

*À tous les étudiants de la promotion 2016/2017*

*À toutes mes copines des deux options : Sciences de la matière physique  
et chimie.*

**ZOULIKHA...**

# Remerciement

*Avant toute chose, Nous remercierons **ALLAH** le tout puissant, de nous avoir donnée la force et la patience pour mener à terme ce travail*

*Ma reconnaissance va a monsieur **MEBARKI Hanif** Maitre Assistant-A à l'université de Laghouat .pour avoir bien m'y accueillir et pour l'intérêt qu'il a porté a ce sujet au cours de fructueuses discussion lors de la réduction de ce mémoire.*

*Qu'il veuille bien accepter l'expression de mes sincères remerciements pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail en acceptent d'en être rapporteur.*

*Je remercie Monsieur **HALIT Mohamed** Maitre de conférences-A à l'université de Laghouat. m'a fait l'honneur d'accepte de juger ce travail et de présider le jury du mémoire ; je lui en suis particulièrement reconnaissant*

*Il m'a fait l'honneur d'avoir accepter de juger ce travail ; et je lui suis particulièrement reconnaissant pour les remarques constructives qu'il a formulé.*

*Je remercie Monsieur **BOUCHENAFI Mohamed** Maitre Assistant-A à l'université de Laghouat. D'avoir accepter d'être membre de jury de soutenance.*

*Je remercie Monsieur **MAABED Said** Maitre Assistant-A à l'université de Laghouat .D'avoir accepter d'être membre de jury de soutenance.*

*J'adresse mes vives reconnaissances à tous les membres du laboratoire de Physique des matériaux de l'université de Laghouat*

*Passé ensemble. Aux enseignants et personnels de Département de sciences de la Matière de Laghouat.*

*Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à nos familles : et tous nos proches et amis, qui nous ont accompagnés, aidé, soutenu et encouragé tout au long de la réalisation de ce mémoire.*



# Liste des abréviations

<b>ONL</b>	optique non linéaire.
<b>LED</b>	diodes émettrices de lumière.
<b>DFT</b>	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DensityFunctionalTheory).
<b>LDA</b>	Approximation de la densité locale (Local Density Approximation).
<b>GGA</b>	Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation).
<b>PBE</b>	Perdew-Burke-Ernzerhof
<b>Mbj</b>	Beck-Johnson modifié (modified Beck-Johnson).
<b>APW</b>	Onde plane augmentée (Augmented Plane Wave).
<b>FP-LAPW</b>	Des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave).
<b><math>E_F</math></b>	Energie de Fermi.
<b>DOS</b>	Densité d'états (Density of states).
<b>TDOS</b>	Densité d'états totale (Total density of states).
<b>PDOS</b>	Densité d'états partielle (Partial density of states).

# TABLE DES MATIERES

LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	i
LISTE DES FIGURE .....	iii
LISTE DES TABLEAUX .....	v
INTRODUCTION GÉNÉRALE .....	1

## Chapitre I: Généralités sur les matériaux chalcopyrites

I.1. Introduction.....	4
I.2. Les matériaux chalcopyrites .....	5
I.3. Propriétés physiques des matériaux chalcopyrites .....	6
I.3.1. Propriétés Structurales des matériaux chalcopyrites.....	6
I.3.1.1. Structure cristalline des chalcopyrites $\text{CuGaX}_2$ (X=Se, S, Te).....	6
I.3.2. Propriétés Electroniques et optiques.....	7
I.4. Applications industrielles et enjeux économiques.....	9
Référence du chapitre I.....	10

## Chapitre II: Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT)

II.1. Introduction.....	11
II.2. Equation de Schrödinger indépendante du temps d'un cristal.....	11
II.3. Approximation de Born-Oppenheimer.....	12
II.4. L'approximation de Hartree.....	13
II.5. Approximation de Hartree-Fock.....	14
II.6. Théorème de Hohenberg et Kohn.....	15
II.7. Les équations de Kohn et Sham. ....	16
II.8. L'Approximation de la densité locale (LDA). ....	17
II.9. L'Approximation du gradient généralisé (GGA).....	17
II.10. Solution de l'équation de Kohn et Sham.....	18
II.11. Le cycle auto-cohérent.....	19
II.12. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées. ....	19
II.12.1. Introduction.....	19
II.12.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) .....	20
II.12.2.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW). ....	20
II.12.2.2. Principe de la méthode (LAPW).....	22
II.12.3. Les rôles des énergies de linearization. ....	23

II.12.4. Développement en orbitales locales. ....	23
II.12.4.1. La méthode (LAPW+LO).....	24
II.12.4.2. La méthode (APW+LO). ....	24
II.12.5. Le concept de la méthode (FP-LAPW). ....	25
<b>II.13. Le Code de calculs Wien2K.....</b>	<b>26</b>
<b>Référence du chapitre II.....</b>	<b>28</b>

## **Chapitre III: Résultats et discussions**

<b>III.1.Introduction.....</b>	<b>29</b>
<b>III.2.Détails de calcul .....</b>	<b>29</b>
<b>III.3.Structure cristallographique.....</b>	<b>30</b>
III.3.1.Les Propriétés structurales des matériaux (CuGaS <sub>2</sub> et CuGaSe <sub>2</sub> ).....	30
III.3.1.1. Les propriétés structurales de CuGaS <sub>2</sub> .....	31
III.3.1.2. Les propriétés structurales de CuGaSe <sub>2</sub> .....	32
<b>III.4. Propriétés électroniques.....</b>	<b>34</b>
III.4.1.Structures de bande.....	34
III.4.1.1.Système ternaire CuGaS <sub>2</sub> .....	35
III.4.1.2. Système ternaire CuGaSe <sub>2</sub> .....	36
III.4.2.Densité d'états.....	38
III.4.2.1.Densité d'états (DOS) du CuGaS <sub>2</sub> .....	38
III.4.2.2. Densités d'états (DOS) du CuGaSe <sub>2</sub> .....	39
<b>III.5.Propriétés optique .....</b>	<b>40</b>
III.5.1. fonction diélectrique.....	41
III.5.2. indice de réfraction.....	45
<b>Référence du chapitre III.....</b>	<b>46</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>47</b>

# La liste des figures

<b>Figure (I.1) :</b> Portion du tableau périodique montrant les deux familles de semi-conducteur en phase chalcopyrite.....	5
<b>Figure (I.2):</b> Structure Chalcopyrite I-III-VI <sub>2</sub> Idéale.....	6
<b>Figure (I.3):</b> Structure de bande typique des chalcopyrites.....	8
<b>Figure(I.4):</b> Les transitions optiques directes et indirectes.....	9
<b>Figure(II.1):</b> Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham.....	19
<b>Figure (II.2):</b> Représentation du potentiel Muffin-Tin «MT».....	20
<b>Figure (II.3):</b> L’organigramme des programmes du code Wien2k.....	27
<b>Figure(III.1) :</b> La variation de l’énergie en fonction de la variation du rapport c/a du composé CuGaS <sub>2</sub> .....	31
<b>Figure(III.2):</b> La variation de l’énergie en fonction du volume du composé CuGaS <sub>2</sub> .....	32
<b>Figure(III.3) :</b> La variation de l’énergie en fonction de la variation du rapport c/a du composé CuGaSe <sub>2</sub> .....	33
<b>Figure(III.4) :</b> La variation de l’énergie en fonction du volume du composé CuGaSe <sub>2</sub> .....	33
<b>Figure (III.5):</b> Première zone de Brillouin d’une structure chalcopyrite Cu-III-X <sub>2</sub> . Les coordonnées des points de haute symétrie figurant sur le schéma sont indiquées à droite de la figure.....	35
<b>Figure(III.6):</b> Structure de bande du composé CuGaS <sub>2</sub> en utilisant GGA-PBE et MBJ.....	36
<b>Figure(III.7):</b> Structure de bande du composé CuGaSe <sub>2</sub> en utilisant GGA-PBE et MBJ.....	37
<b>Figure(III.8) :</b> La densité d’états totale (DOS) de CuGaS <sub>2</sub> calculé par l’approximation GGA-PBE.....	38

<b>Figure(III.9) :</b> La densité d'états partielle de CuGaS <sub>2</sub> calculé parl'approximation GGA-PBE.....	<b>38</b>
<b>Figure(III.10):</b> La densité d'états totale (DOS) de CuGaSe <sub>2</sub> calculé par l'approximation GGA-PBE.....	<b>39</b>
<b>Figure(III.11):</b> La densité d'états partielle de CuGaSe <sub>2</sub> calculé par l'approximation GGA-PBE.....	<b>40</b>
<b>Figure(III.12):</b> Partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de CuGaS <sub>2</sub> .....	<b>43</b>
<b>Figure(III.13):</b> Partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de CuGaSe <sub>2</sub> .....	<b>43</b>

# La liste des tableaux

<b>Tableau [I.1]:</b> Positions des atomes de Cu, Ga, Se, S, et Te dans la maille chalcopyrite du $\text{CuGaVI}_2$ .....	7
<b>Tableau [II.1]:</b> Unité atomiques utilisée en DFT et leurs équivalent dans le système international (SI).....	12
<b>Tableau [III.1]:</b> Notre choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour les composés $\text{CuGaSe}_2$ et $\text{CuGaS}_2$ dans l'approximation GGA-PBE.....	30
<b>Tableau [III.2]:</b> Paramètre $a$ ( $\text{Å}$ ), module de rigidité (GPa), sa dérivée $B'$ et volume $V_0$ de chalcopyrites $\text{CuGaS}_2$ comparés aux valeurs expérimentales et à celles d'autres travaux théoriques.....	32
<b>Tableau [III.3]:</b> Paramètre $a$ ( $\text{Å}$ ), module de rigidité (GPa), sa dérivée $B'$ et volume $V_0$ de chalcopyrites $\text{CuGaSe}_2$ comparés aux valeurs expérimentales et à celles d'autres travaux théoriques.....	34
<b>Tableau [III.4]:</b> Les valeurs du gap pour les composés $\text{CuGaS}_2$ .....	36
<b>Tableau [III.5]:</b> Les valeurs du gap pour les composés $\text{CuGaSe}_2$ .....	37
<b>Tableau [III.6]:</b> Les valeurs de la constante diélectrique statique $\epsilon(0)$ , et de l'indice de réfraction $n(0)$ Pour les deux semi-conducteurs $\text{CuGaSe}_2$ et $\text{CuGaS}_2$ .....	45

***Introduction  
Générale***

# Introduction générale

Aujourd'hui le pétrole, le gaz naturel et le charbon sont les trois principales sources d'énergie utilisées dans le monde. Ensemble, elles représentent 80% des énergies consommées, Leur particularité, c'est qu'elles brûlent très bien : ce sont d'excellents **carburants**. On les appelle "hydrocarbures". Ils ont aussi l'avantage de pouvoir être facilement stockés et transportés, ce qui en fait la source d'énergie la plus pratique à utiliser. Mais ils présentent deux très gros inconvénients: le premier, c'est qu'en brûlant, ils dégagent beaucoup de particules qui **polluent l'atmosphère**. Le second, c'est que leur quantité sur Terre est **limitée [1]**.

La limitation de la quantité de ces réserves, la crise successive du pétrole en 1973 et l'accroissement de la demande d'énergie dans tous les pays du monde ont conduit les pays industrialisés à chercher et à développer de nouvelles sources d'approvisionnement. La filière nucléaire était déjà lancée, mais son choix à grande échelle peut amener des conséquences graves, surtout à l'environnement, à cause de la pollution et aussi les accidents nucléaires [2]. Les chercheurs ont développé une autre forme d'énergie dite « énergie renouvelable ». Ces énergies renouvelables ont toutes l'immense avantage d'être d'origines naturelles, inépuisables et non polluantes puisqu'elles n'émettent pas de gaz favorisant l'effet de serre, CO<sub>2</sub>.

Parmi ces énergies renouvelables, on peut citer la production d'électricité d'origine solaire par l'effet photovoltaïque (cellules solaires ou photopiles). La conversion de la lumière en électricité (conversion photovoltaïque) se produit dans des matériaux semi-conducteurs. Le photovoltaïque peut jouer un rôle important dans la transition vers un système d'approvisionnement énergétique durable pour le XXI<sup>ème</sup> siècle et est susceptible de couvrir une part importante des besoins en électricité de plusieurs pays.

L'Algérie avec sa situation géographique, occupe une position privilégiée dans l'exploitation d'énergie solaire avec une durée d'ensoleillement qui varie de 2650 heures /an dans le nord à 3500 heures/an dans le sud, l'une des plus élevées au monde. Elle reçoit le maximum d'énergie lors du solstice d'été (21 ou 22 juin) et le minimum lors du solstice d'hivers (21 ou 22 décembre).

Dans ces dernières années, la production d'électricité à partir de la conversion photovoltaïque augmente dans le monde d'une façon remarquable. Cependant, la part de cette conversion en électricité reste faible comparativement à celle des autres énergies renouvelables, telles que l'énergie éolienne ou biomasse. Le principal obstacle à la pénétration du marché par le photovoltaïque est le coût de cette technologie qui rend l'électricité produite trop chère pour de nombreuses applications. En effet, la plupart des cellules solaires (~99%) sont fabriquées à

*partir du silicium et malgré leur bon rendement, le cout des cellules reste élevé. L'industrie du photovoltaïque doit devenir plus concurrentielle et mettre au point des procédés de fabrication et des systèmes de conversion plus rentables. On a donc besoin de trouver d'autres matériaux possédant de bon rendement, parmi ces derniers les matériaux chalcopyrites qui sont considérés comme de bon alternatif au silicium.*

*Les matériaux chalcopyrites  $\text{CuGaX}_2$  ( $X=\text{S}, \text{Se}$ ) sont des matériaux semi-conducteurs prometteurs dans le photovoltaïque choisis comme une couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires et l'optique non linéaire à cause de leurs propriétés intéressantes [2].*

*Le but de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés  $\text{CuGaS}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  et de tester l'efficacité et la précision de la méthode utilisée et cela en comparant nos résultats aux données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature*

*Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres.*

***Le premier chapitre** représente une description de la structure chalcopyrite et le domaine D'application des chalcopyrites.*

***Le deuxième chapitre** : comprend deux parties :*

- ***La première partie** est un rappel sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les équations de Kohn et Sham, et nous montrons les deux approximations bien connues du potentiel d'échange-corrélation d'savoir l'approximation de la densité locale (LDA) et la densité du gradient généralisé (GGA).*
- ***Dans La deuxième partie** nous rappelons le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) et le code de calcul WIEN2k.*

***Dans troisième chapitre** nous résumons nos résultats. Leurs interprétations ainsi qu'une Comparaison avec certains travaux expérimentaux disponibles.*

*À la fin, on termine par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.*

## *Références Bibliographiques*

- [1] Laboratoires de Systèmes Energétiques, [www.fifel.ch/includes/asp](http://www.fifel.ch/includes/asp), (2001).
- [2] S-H. Wei, S.Chen and X.G .Gong, Phys. Rev B 75,205209(2007).

# *Chapitre 1*

---

## ***GENERALITES SUR LES MATERIAUX CHALCOPYRITES***

# CHAPITRE I : Généralités sur les matériaux chalcopyrites

## I.1. Introduction

Aujourd'hui il y a une forte demande pour les énergies renouvelables en raison de la disponibilité limitée des combustibles fossiles et nucléaires et en raison de problèmes environnementaux croissants. Actuellement, le coût pour les systèmes photovoltaïques est l'un des principaux obstacles qui empêchent la production et l'application sur une grande échelle

Les Chalcopyrites ternaire avec la formule général  $A^I B^{III} C_2$  ( $A = Li, Na, Cu, Ag$ ;  $B = Al, Ga, In$ ;  $C = S, Se, Te$ ) sont d'un intérêt considérable en raison de leurs potentiels et technologique applications optoélectroniques [1] comme convertisseurs de l'énergie solaire, le dispositif non linéaire optique (NLO) [2], des diodes émettrices de lumière (LED) [3] et les détecteurs [1]. Les cellules solaires poly cristallines a base de  $Cu(In, Ga)Se_2$  absorbeur atteint récemment à 18,8%.

Les composés ternaires étudiés  $Cu - III - VI_2$  ( $III = Ga, In$ , et  $VI = S, Se, Te$ ) sont des semi-conducteurs de gap direct avec des cristaux chalcopyrite de structure tétragonale [4]. Le choix famille de matériaux est pertinente dans de nombreux domaines, on la Retrouve dans l'optique non linéaire, en optoélectronique, et dans les dispositifs photovoltaïques. Récemment, le système alliage  $CuGaS_2$  a attiré une attention considérable, parce que ce matériau possède un gap directe, ce qui est dans la fourchette souhaitable pour les applications photovoltaïques.

L'indium de cuivre / gallium di sélénure  $Cu(In, Ga)Se_2$  (CIGS) les cellules solaires En couches minces ont émergé comme une technologie qui pourrait remettre en cause l'hégémonie actuelle de panneaux solaires en silicium. Ceci est possible grâce à propriétés optiques et les propriétés structurales de CIGS [5], qui possèdent une stabilité extraordinaire dans les conditions de fonctionnement.

Cependant, parmi les semi-conducteurs de chalcopyrite ternaires, le  $CuGaS_2$  peut être le matériau le plus prometteur pour des applications photovoltaïques en raison de la bande interdite, qui correspond parfaitement pour la conversion en énergie du spectre et à son important d'énergie d'absorption supérieure à l'énergie de gap ( $E_g$ ). une connaissance précise des propriétés électroniques et optiques de ces matériaux est très importante pour beaucoup de ces applications. Malgré l'absence de la titi rature sur ces matériaux, cette connaissance est encore incomplète.

Au cours des Dernières années, les propriétés physiques et chimiques des semi- conducteurs  $CuGa VI_2 (S, Se, Te)_2$  ont été largement étudiées.  $CuGaS_2$  Est un Exemple de la Voir le type MathML source de composés prédits par Abrahams et Bernstein S.C [6]. et al report sur complexes de tenseur diélectrique composants de quatre semi-conducteurs de chalcopyrite ( $CuInSe_2, CuGaSe_2, CuInS_2$ , et  $CuGaS_2$ ) dans une gamme d'énergie optique, partant de 1.4 à 5.2 eV. Vidal et al [7], ont présenté une première étude sur propriétés électroniques de



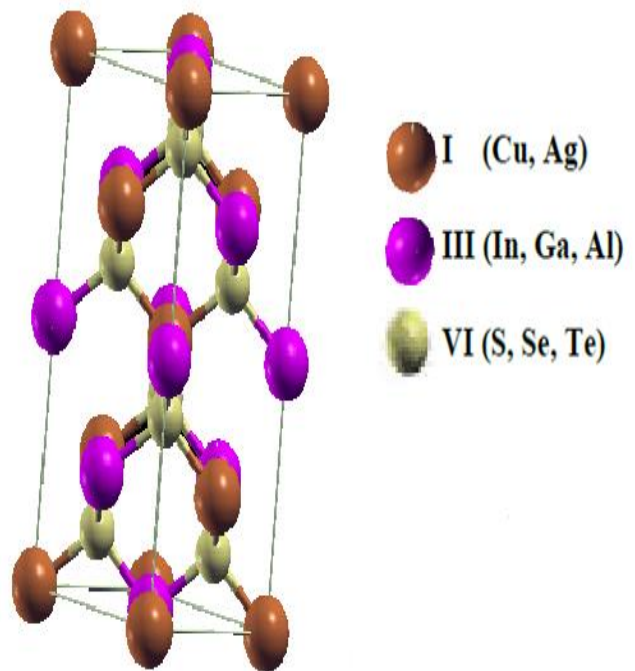
### I.3. Propriétés physiques des matériaux chalcopyrites

Un premier travaux fondamental sur la croissance et la caractérisation structurale des chalcopyrites a été publié par Hahn et al [11]. En 1953. Les travaux sur les chalcopyrites ont été principalement motivés par leur potentiel dans les applications optiques non- linéaire, des émetteurs de lumière visible. Au début des années soixante dix le premier comprehensive article sur les composés de chalcopyrites a été donnée dans le livre Shay et Wernicke [12].

#### I.3.1. Propriétés structurales des matériaux chalcopyrites

Les semi conducteurs ternaires de type Chalcopyrite (I-III-VI<sub>2</sub>) se cristallisent dans le système cristallin tétragonale, La structure chalcopyrite Figure (I.2) est une structure ordonnée de la Zinc blende (ZnS), ou les éléments du groupe II (Zn) sont remplacés alternativement et de façon régulière, par un élément du groupe I (Cu, Ag), et un autre du groupe III (In, Ga, Al) [13]. Le mélange de ces deux cations introduit un changement de groupe d'espace qui passe de (F-43m), qui caractérise les semi-conducteurs cubiques de structure blende (ZnS) à (I $\bar{4}$ 2d), qui caractérise une structure quadratique. La maille comporte quatre groupements formulaires.

- ❖ Réseau de bravais tétragonale I
- ❖ Formule chimique : I-III-VI<sub>2</sub>
- ❖ Groupe d'espace : I $\bar{4}$ 2D
- ❖ Numéro GS : 122



**Figure (I.2) :** Structure Chalcopyrite I-III-VI<sub>2</sub> Idéale.

La forme chalcopyrite, appartenant au groupe d'espace I $\bar{4}$ 2d du système tétragonale. Son réseau est décrit par une maille ayant une forme d'un parallélépipède rectangle de cotés a,bet c. La

maille est constituée de deux réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés. Un réseau est composé de sélénium et l'autre constitue une rangée ordonnée de cuivre et d'autre cation (Ga), il découle alors que chaque atome de Se du composé Cu-III-Se<sub>2</sub> est entouré de deux atomes des autres espèces. Les différentes forces des liaisons Cu-Se et Ga-Se génèrent une distorsion  $\eta$  de la maille élémentaire suivant la direction (001) formant la structure quadratique qui est caractérisée par  $c < 2a$  ( $\gamma = c/2a \sim 0,983$ ). Les angles entre les liaisons dans le tétraèdre sont différents entre eux (Cu-Se-Ga  $\sim 110,4^\circ$ , Cu-Se-Cu  $\sim 107,0^\circ$  et Ga-Se-Ga  $\sim 111,0^\circ$ ) résultant d'un déplacement  $u$  des Sites de l'anion par rapport à leurs positions d'équilibre. Cet écart est du à l'effet d'électronégativité du sélénium [14].

Les distances de liaisons des deux proches voisins dans la maille chalcopyrite sont données par les relations :

$$R_{AC} = a \left[ u^2 + \frac{(1 + \gamma^2)}{16} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.01})$$

$$R_{BC} = a \left[ \left( u - \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{(1 + \gamma)^2}{16} \right]^{1/2} \quad (\text{I.02})$$

L'écart des longueurs des liaisons est caractérisé par le paramètre  $a$  donné par la relation ( I.03):

$$a = R_{BC}^2 - R_{AC}^2 = (u - 1/4) \quad (\text{I.03})$$

**Tableau [I.1]:** Positions des atomes de Cu, Ga, Se, S, et Te dans la maille chalcopyrite du CuGaVI<sub>2</sub>.

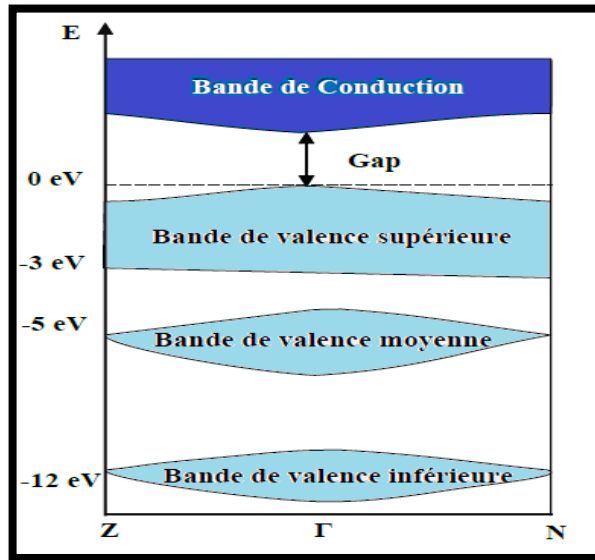
<b>Cu</b>	(0, 0, 0)	(0, 1/2, 1/4)
<b>Ga</b>	(1/2, 1/2, 0)	(1/2, 0, 1/4)
<b>VI<sub>2</sub> (VI=Se, S, Te)<sub>2</sub></b>	(u, 1/4, 1/8) (-1/4, u, -1/8)	(u, -1/4, 1/8) (1/4, -u, -1/8)

### I.3.2. propriétés électroniques et optiques

Jaffe et Zunger [15]. Étaient les premiers chercheurs à utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour calculer les structures électroniques et les propriétés optiques de plusieurs matériaux ternaires chalcopyrites Cu-III-VI<sub>2</sub>. Leurs résultats ont fournis un fondement théorique profond pour de nombreux travaux ultérieurs sur les applications de semi-conductrices chalcopyrites comme des couches absorbantes dans les cellules solaires.

Les matériaux ternaires I-III-VI<sub>2</sub> sont profondément influencés par l'existence des niveaux d du métal (Cu ou Ag) à proximité de la bande de valence. La structure électronique des atomes pour les composés CuInS<sub>2</sub>, CuGaS<sub>2</sub> et CuAlS<sub>2</sub> sont respectivement : Cu : 3d<sup>10</sup>4s<sup>1</sup>, In : 5s<sup>2</sup>5p<sup>1</sup>, Ga :

$4s^2 4p^1$ , Al :  $3s^2 3p^1$ , et S :  $3s^2 3p^4$ . Une structure de bande typique d'un composé chalcopyrite Cu-III-VI<sub>2</sub>, est représentée dans la Figure (I.3), la bande de valence peut être divisée en trois parties, une bande supérieure (de 0 eV à -3 eV), c'est la liaison entre Cu-S due à la l'interaction des états 3d-Cu et 3p-S. Une bande moyenne (~ à -5 eV), est qui est due aux liaisons entre III-S qui sont issues des orbitales III-4p et S-3p. La bande inférieure (-12 eV), est en générale formé à partir des états 4s-S, et des états III-4d.



**Figure (I.3) :** Structure de bande typique des chalcopyrites

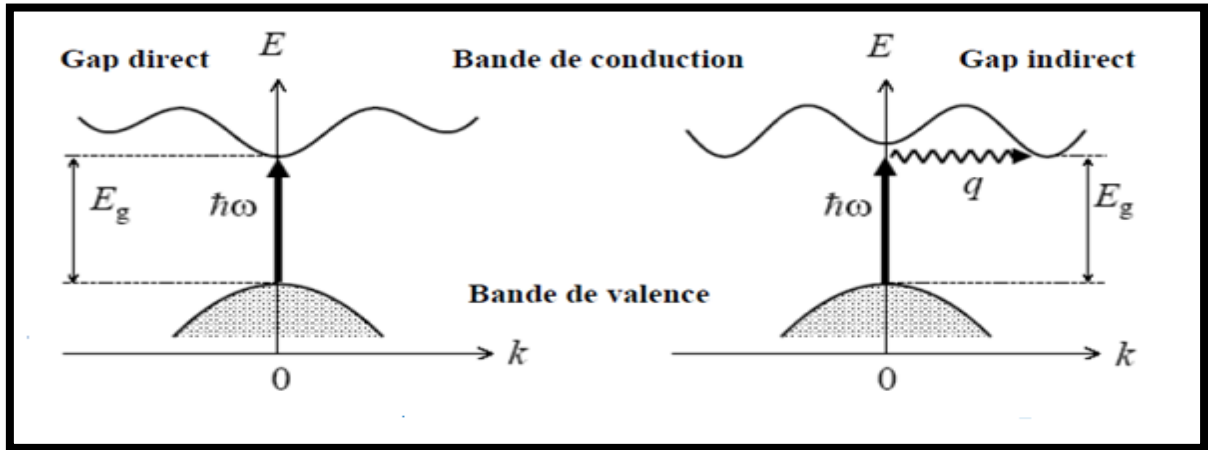
Le Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> est un semi-conducteur I-III-VI<sub>2</sub> à bande interdite de nature directe. Son coefficient d'absorption est élevé, supérieure à  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  pour des photons d'énergie supérieure ou égale à 1,02 eV dans le cas du CuInSe<sub>2</sub>, exception faite des photons dont l'énergie est inférieure à la valeur de la bande interdite. En l'absence de gallium, la largeur de bande interdite du CuInSe<sub>2</sub> est de 1,02 eV. Elle augmente avec l'introduction de gallium jusqu'à atteindre la valeur maximale de 1,65 eV pour le CuGaSe<sub>2</sub>. L'évolution n'est pas linéaire et peut être décrite par l'équation suivante:

$$E = 1.02 + (0.67 * x) - b * x * (1 - x) \quad (\text{I.04})$$

Où b est une constante optique dont les valeurs reportées dans la littérature varient entre 0,11 et 0,24, et x le taux de gallium, défini comme étant le rapport de la concentration en gallium sur la Concentration en elements III:

$$x = \frac{[\text{Ga}]}{[\text{In}] + [\text{Ga}]}$$

Cette valeur de bande interdite est d'importance dans le cas des cellules solaires [16].



**Figure (I.4):** Les transitions optiques directes et indirectes

#### I.4. Application industrielles et enjeux économiques

- 1) Les Semi-conducteurs avec la formule I – III – VI<sub>2</sub> qui se cristallisent dans la structure chalcopyrite ont récemment retenu l'attention pour leurs applications dans des dispositifs d'optiques non linéaires, et les détecteurs des cellules solaires.
- 2) Ils peuvent avoir des applications de potentielle optoélectronique comme les convertisseurs d'énergie solaire, les dispositifs d'optique non linéaire (ONL), les électroluminescentes (LED), et les détecteurs.
- 3) Les composés CuInSe<sub>2</sub> chalcopyrite et alliages de système CuInS<sub>2</sub> -CuGaS<sub>2</sub> ont été utilisés comme couches absorber pour couche mince des cellules solaire.
- 4) Cu –III-VI<sub>2</sub> (III=Al, Ga et VI=S, Se) chalcopyrite semi-conducteurs sont des candidats pour des applications optoélectroniques plusieurs reprises en raison de leurs énergies de bande interdite.
- 5) Le système CuGaS<sub>2</sub> alliage a attiré une attention considérable, parce que ce matériau présente de large bande interdite directe, qui est dans la plage souhaitable pour les applications dans l'éclairage à l'état solide et à haute [17]efficacité tandem cellules solaires.
- 6) La possibilité d'élaboration de ce semi-conducteur par plusieurs techniques et sur différents types de substrat[18].
- 7) Il n'est pas toxique comme certains semi-conducteurs. III .V[19].

## Références bibliographiques du chapitre I

- [1] L. L. Kazmerski, Nuovo Cimento, D2, 2013 (1983).
- [2] B.F. Levine, Phys. Rev. B 7, 2600 (1973) and references therein.
- [3] F. K. Hopkuis, Laser Focus World 31, 87 (1995).
- [4] B. Tell, J.L. Shay, H.M. Kasper, Phys. Rev. B9 (1974) 5203.
- [5] J. E. Faffe, Alex Zunger, Phys. Rev. B29, (1994) 1882.
- [6] Abrahams et J. L. Bernstein, J. Chem. Phys. 59 (1973), p. 5415.
- [7] S. CHEN, X.G. GONG, S.H. WEI, Phys. Rev. B 75 (2007) 205209.
- [8] R. AHUJA, S. AULUCK, O. ERIKSSON, J.M. WILLS, and B. JOHANSSON: Calculated optical properties of a solar energy material: CuGaS<sub>2</sub>. Solar Energy Mater Solar Cells. 53 (3), 357–366, (1998).
- [9] M.A. Conterras, B. Egaas, 353 (1991) 737.
- [10] Mémoire de DES : Benzaghoul H et Mostefa Kara S, "Matériaux chalcopyrites élaboration, application photovoltaïque et classification" université de Tlemcen 2009.
- [11] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A. Meyer, and G. Stroger, Z. Anorg. Chem. 271, 153 (1953).
- [12] J. L. Shay et J. H. Wernick, Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications (Pergamon Press, Oxford, 1975).
- [13] S. R. WENHAM, M. A. GREEN, M. E. WATT, R. CORKISH: Applied Photovoltaics (second edition), Earth scan, UK and USA (2007), ISBN-10: 1-84407-401-3.
- [14] J. E. Jaffe and A. Zung, Physical Review B.29, 4, (1984), 1882.
- [15] J. E. JAFFE, and A. ZUNGER: Electronic-Structure of the Ternary Chalcopyrite Semiconductors CuAlS<sub>2</sub>, CuGaS<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, CuAlSe<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>, AND CuInSe<sub>2</sub>." Physical Review B 28(10): 5822-5847. (1983).
- [16] L. L. Kazmerski, M. Hallerdt, P. J. Ireland, R. A. Mickelsen, W. S. Chen, "Optical properties and grain boundary effect in CuInSe<sub>2</sub>", Journal of vacuum science and technology .
- [17] J.E. Jaffe, A. Zunger, Phys. Rev. B 29(1984) 1882.
- [18] Assia Bouraiou, Thèse de magister, Université Mantouri-Constantine (2009), et références citées.
- [19] K. Bindu, C. Sudha Kartha, K.P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwara, Sol. Energ. Mat.

# *Chapitre II*

---

*Cadre Théorique*  
*La Théorie de la Fonctionnelle*  
*De la Densité (DFT) et la Méthode de*  
*calcul : FP-LAPW*

## Chapitre II : Cadre théorique (DFT et FP-LAPW)

### II.1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une des méthodes quantiques les plus couramment employées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination des grandeurs physiques et quantiques d'un système (et particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons), telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation ... etc. C'est une méthode dite de premier principe. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées. Pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience. Les méthodes ab initio qui reposent sur la DFT permettent de modéliser les matériaux de manière fiable et quantitative et de traiter des systèmes de taille importante. Elles autorisent de ce fait la comparaison avec les résultats expérimentaux.

Dans ce chapitre, nous exposerons les bases sur lesquels repose la DFT, en discutant les différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger [1].

### II.2. Equation de Schrödinger

Considérons un corps solide constitué de  $N$  noyaux et  $Ne$  électrons. L'équation qui décrit ce système quantique complexe dans son état fondamental est l'équation de Schrödinger (II.01) indépendante du temps [2,3]:

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II.01})$$

Où :  $E$  est l'énergie totale du système,  $\psi$  sa fonction d'onde et  $H$  est l'opérateur hamiltonien. Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction Suivant la charge des particules (ions, électrons) [4].

$$H_{tot} = T_N + T_e + V_{ee} + V_{Ne} + V_{NN} \quad (\text{II.02})$$

Avec:

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

$$T_N = \frac{-\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k \quad : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad : \text{L'énergie potentielle d'interaction électron-électron.}$$

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad : \text{L'énergie potentielle d'interaction noyau-noyau.}$$

$V_{Ne} = \sum_{i,k} u_{ik} = - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|}$  : L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

$e$  : la charge de l'électron.

$m$  : Masse de l'électron.

$M$  : Masse du noyau.

$r_i, r_j$ : définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

$R_k, R_l$ : définissent les positions des noyaux (k) et (l), respectivement.

$Z_k, Z_l$ : sont les nombres atomiques des noyaux (k) et (l), respectivement .

$\Delta_i$  Est le Laplacien de  $I^{ème}$  particule (électron ou noyau), définit de la manière suivante :

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

Dans ce qui suit, on utilisera les unités atomiques qui sont résumées dans le Tableau [II.1].

**Tableau [II.1]:** Unité atomiques utilisée en DFT et leurs équivalent dans le système international (SI).

Quantité	Symbole	Unite (SI)	Unité atomique(u. a)
<b>Masse</b>	$m_e$	$9.1096 \times 10^{-31} \text{kg}$	<b>1u.a</b>
<b>Charge</b>	$E$	$-1.6022 \times 10^{-19} \text{C}$	<b>1u.a</b>
<b>Longueur</b>	$a_0$ (le rayon de Bohr)	$0.52918 \times 10^{-31} \text{m}$	<b>1u.a=1( Bohr)</b>
<b>Energie</b>	E (Hartree)	$4.359743 \times 10^{-18} \text{J}$	<b>1u.a=1( Hartree)</b>
<b>Action</b>	$\hbar = h/2\pi$	$1.0646 \times 10^{-34} \text{J.s}$	<b>1u.a</b>

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante

$$H\psi = \frac{-\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k + \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (\text{II.03})$$

La résolution de l'équation de Schrödinger(II.3) est impossible car cette équation contient  $3(z+1) N$  variables. Puisque un  $\text{cm}^3$  d'un solide cristallin contient  $10^{22}$  atomes, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée. On commence par la première approximation qui est celle de Born-Oppenheimer [5].

### II.3. Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation faite pour résoudre l'équation (II.01) est l'approximation adiabatique [6] faite en 1926 par Born et Oppenheimer. Elle se base sur la très grande différence entre les masses des noyaux et des électrons (elle est inférieure à  $10^{-5}$  pour des atomes plus

lourds que le calcium). De ce fait, la relaxation électronique est instantanée par rapport au mouvement des noyaux. Alors on peut écrire la fonction d'onde du système sous forme de produit de deux fonctions d'ondes ; une pour les noyaux et l'autre pour les électrons qui est la fonction d'onde électronique. Ainsi, l'énergie potentielle  $V_{NN}$  devient une constante, L'Hamiltonien H de (II.03) devient ainsi :

$$H_{tot} = H_e + V_{NN} \quad (\text{II.04})$$

Tel que :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{Ne} \quad (\text{II.05})$$

L'équation de Schrödinger est donc réécrite de la façon suivante :

$$H_e \psi = E_e \psi \quad (\text{II.06})$$

Les fonctions propres ainsi obtenues conduisent directement à celles du système

$$\psi_{sys}(r, R) = \chi(R) \Phi(r, R) \quad (\text{II.07})$$

Où  $\chi(\mathbf{R})$  sont la fonction d'onde nucléaire, et  $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  la fonction d'onde électronique. Avec les noyaux fixes dans la position R .la position des noyaux deviennent un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixes des noyaux [7]. L'énergie du système sera:

$$E_{sys} = E_{el} + V_{NN} \quad (\text{II.08})$$

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction d'onde. En outre, tous les termes de l'Hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'**approximation de Hartree**.

#### II.4. L'approximation de Hartree

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

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{II.09})$$

Avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (\text{II.10})$$

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

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

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

L'équation (II.10) s'écrit :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) \quad (\text{II.11})$$

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

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

$$\varphi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \varphi_3(r_3) \dots \varphi_n(r_n) \quad (\text{II.12})$$

$$E = E_e = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n \quad (\text{II.13})$$

Avec :

$$H_i \varphi_i = E_i \varphi_i \quad (\text{II.14})$$

$$H_e \varphi_e = E_e \varphi_e \quad (\text{II.15})$$

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

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.16})$$

Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'énergie de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree, pour corriger

Ce défaut fock, a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, en utilisant une autre Approximation dite Hartree-fock [8].

## II.5. Approximation de Hartree-Fock

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

$$\varphi_e = \varphi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \dots & \dots & \dots & \varphi_1(r_n) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) & \dots & \dots & \dots & \varphi_2(r_n) \\ \varphi_3(r_1) & \varphi_3(r_2) & \dots & \dots & \dots & \varphi_3(r_n) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_n(r_1) & \varphi_n(r_2) & \dots & \dots & \dots & \varphi_n(r_n) \end{bmatrix} \quad (\text{II.17})$$

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

Le système d'équation (II.17) se résout de manière auto-cohérente dans la mesure où potentiel dépend des fonctions d'onde. Cette approximation conduit à de bons résultats notamment en physique moléculaire, mais dans le cas des systèmes étendus comme les solides restes difficiles[9].

## II.6 théorème de Hohenberg et kohn

En 1920, Thomas et fermi ont montré que l'énergie d'un gaz homogène d'électrons est fonction de sa densité électronique [10]. L'idée de Hohenberg et kohn en 1964 fut de généraliser cette approche à tout système électronique. La formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn. Ces derniers montrent que l'énergie total  $E$  d'un système interagissant de spin non polarisé dans un potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité d'électrons  $\rho(r)$ .

$$E = E(\rho) \quad (\text{II.18})$$

$$\begin{aligned} E_{v_{ext}}[\rho] &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | T_e + V_{ee} + V_{ext} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | T_e + V_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | V_{ext} | \Psi \rangle \end{aligned}$$

$$E_{v_{ext}}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \quad (\text{II.19})$$

Et comme la valeur minimale de la fonctionnelle de l'énergie totale est l'énergie de l'état fondamental du système. Ils ont montré que la densité qui donne cette valeur minimale est la densité exacte de l'état fondamental d'une particule, et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \text{MIN } E(\rho)$$

Reste à déterminer  $F_{HK}[\rho]$  Formellement:

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (\text{II.20})$$

Ou :  $T[\rho(r)]$  est l'énergie cinétique du système électronique et  $V_{ee}[\rho(r)]$  est le terme d'interactions électrons-électrons. Comme les expressions de T et de  $V_{ee}$  n'étaient pas connues, Kohn et Sham [12] ont proposé les séparations suivantes:

$$T[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) = T_s[\rho(r)] + V_c[\rho(r)] \quad (\text{II.21})$$

$T_s[\rho(r)]$  Est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction.

$V_c[\rho(r)]$  Est l'énergie de corrélation qui est négligée dans l'approximation de Hartree-Fock.

$$V_{ee}[\rho(r)] = V_H[\rho(r)] + (V_{ee}[\rho(r)] - V_H[\rho(r)]) = V_H[\rho(r)] + V_x[\rho(r)] \quad (\text{II.22})$$

$V_H[\rho(r)]$  Est la composante de Hartree de l'énergie.

$V_x[\rho(r)]$  Est l'énergie de l'échange qui est négligée par Hartree.

Donc

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + V_c[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_x[\rho(r)] \quad (\text{II.23})$$

$$= T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.24})$$

Tel que:

$$E_{xc}[\rho(r)] = V_c[\rho(r)] + V_x[\rho(r)] \quad (\text{II.25})$$

Ou on définit le terme d'échange et de corrélation

$$E_{xc}[\rho(r)] = \{V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]\} + \{T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]\} \quad (\text{II.26})$$

C'est un terme contenant les contributions d'échange et de corrélation à l'énergie, ainsi que la contribution provenant des interactions électroniques non prises en compte dans  $T_s$  et  $E_H$ .

## II.7. les équations de Kohn et Sham

D'après Kohn et Sham la résolution de l'équation de Schrödinger pour une seule particule s'écrit comme suit:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}(r_i) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.27})$$

Tel que :

$$V_{eff}(r_i) = V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (\text{II.28})$$

Ou la densité électronique est donnée par la somme des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{occup} \varphi_i^*(r) \varphi_i(r) \quad (\text{II.29})$$

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

$$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(r)}{4\pi\epsilon_0} d(r) : (\text{Est le potentiel de Hartree d'électrons})$$

Équation de Schrödinger d'une seule particule ou le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini en (II.27). Les fonctions d'ondes alors obtenues n'ont pas de signification physique. Le problème de départ revient donc à la résolution de N équations de ce type. Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de  $E_{xc}[\rho(r)]$  et pour cela, on est obligé de passer par une approximation [11].

## II.8. L'Approximation de la densité locale (LDA)

Pour approximer la fonctionnelle de la densité  $E_{xc}[\rho(r)]$ . Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [12], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] dr^3 \quad (\text{II.30})$$

Où  $\epsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]$  est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité  $\rho$  que l'on connaît sa forme.

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.31})$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de spin Locale (LSDA: local spin Density Approximation) ou l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}$  devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] dr^3 \quad (\text{II.32})$$

## II.9. L'Approximation du gradient généralisé (GGA)

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais ils y avaient des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison le gradient

de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA ou l'énergie  $E_{xc}$  est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r), \nabla_p(r)] dr^3 \quad (\text{II. 33})$$

La GGA est donnée par différentes para métrisation, parmi elles celles de perdew et collaborateurs [13].

## II.10. solution de l'équation de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham (II-26) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham écrites sous la forme :

$$\psi_i(r) = \sum C_{ij} \Phi_j(r) \quad (\text{II. 34})$$

Où les  $\Phi_j(r)$  sont les fonctions de base et les  $C_{ij}$  les coefficients de développement. La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent illustré par l'organigramme de la Figure (II.1). On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H_{\varepsilon_i} S) C_i = 0 \quad (\text{II. 35})$$

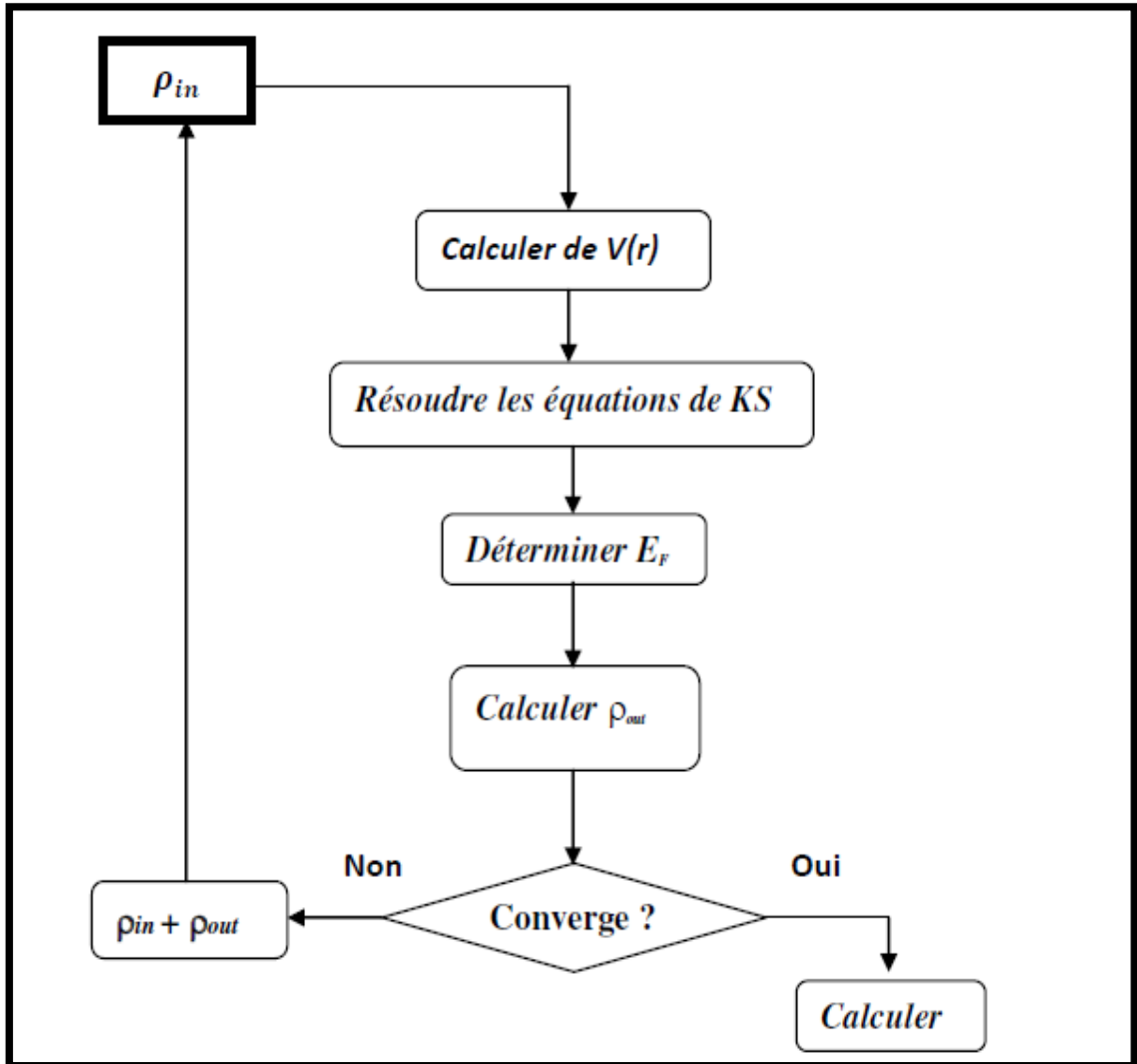
Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.27).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II. 36})$$

$i$  représente la  $i$ ème itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée [14].

## II.11. Le cycle auto-cohérent



**Figure ( II.1):** Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham

Pour la résolution des équations de kohn et sham plusieurs méthodes sont utilisées comme la méthode du pseudo-potentiel, et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

## II.12. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées

### II.12.1. Introduction

Comme la plupart des méthodes de calcul utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) est une procédure destinée à résoudre les équations de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, cela en introduisant des

bases qui sont spécialement adaptées au problème. la méthode FP-LAPW utilise un potentiel complet (FP pour full potential) qui est généré automatiquement, contrairement aux autres méthodes basées sur la DFT et qui utilisent un pseudo potentiel qu'il faut choisir dès le départ. la méthode FP-LAPW s'est avérée performante pour les calculs des propriétés physiques de matériaux qui ne dépassent pas un certain nombre d'électrons, la méthode FP-LAPW donne de bons résultats pour les matériaux, notamment pour les composés étudiés dans le présent travail.

Aussi, nous avons choisi d'utiliser la méthode FP-LAPW pour l'étude des propriétés de semi Conductrices chalcopyrites  $\text{CuGaS}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ [15].

## II.12.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen, est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater une Nouvelle technique pour résoudre l'équation de poisson à été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces[16].

### II.12.2.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article .Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin- Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_{MT}$ . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée: Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure II.2).

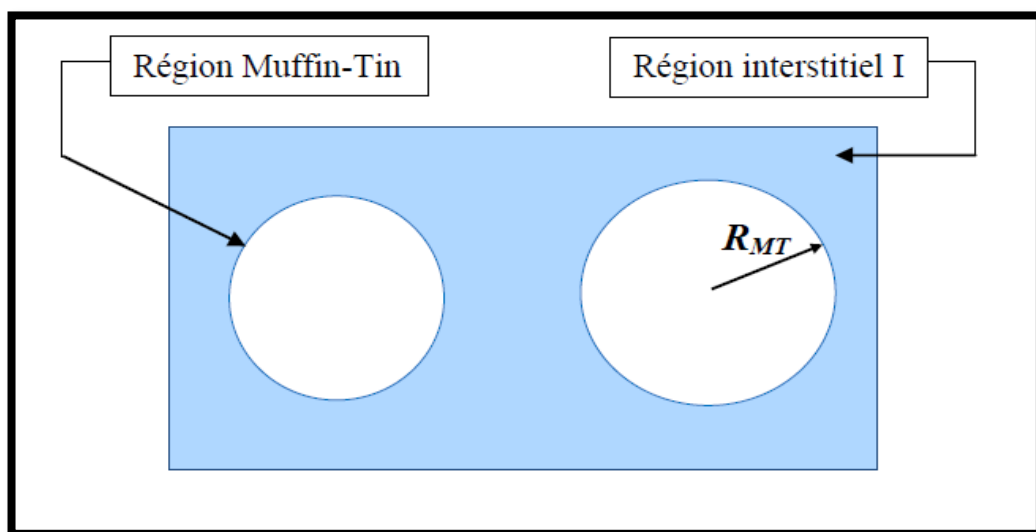


Figure (II.2): Représentation du potentiel Muffin-Tin «MT».

Alors la fonction d'onde  $\Phi(\mathbf{r})$  est de la forme :

$$\Phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II. 37})$$

Où  $R_{\alpha}$ , représente le rayon de la sphère MT,  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_{\vec{G}}$  et  $A_{lm}$ , les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ .

La fonction  $U_l(\vec{r})$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour Partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II. 38})$$

$V(\vec{r})$  Représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.1) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) \vec{r} U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 \vec{r} U_1}{d\vec{r}^2} - U_1 \frac{d^2 \vec{r} U_2}{d\vec{r}^2} \quad (\text{II. 39})$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.2) et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsqu' $E_l$  est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction  $\varphi(\vec{r})$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_{\vec{G}}$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_{\alpha})} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} j_l(|K + g|R_{\alpha}) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{G}) \quad (\text{II. 40})$$

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

comme une fonction de l'énergie. La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_1(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.3). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_1$ , la valeur de  $U_1(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling et par Andersen. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\theta(\vec{r})$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_1(\vec{r})$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $U(\vec{r})$ , donnant ainsi naissance à la méthode FPLAPW [17].

### II.12.2.2. Principe de la méthode (LAPW)

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_1(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_1(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_1$  sont définies comme dans la méthode APW (II.2) et la fonction  $U_1(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{d\vec{r}^2} + \frac{l(l+1)}{\vec{r}^2} + V(\vec{r}) - E_l \right\} \vec{r}\dot{U}_1(\vec{r}) = \vec{r}U_1(\vec{r}) \quad (\text{II.41})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_1(r)$  et  $\dot{U}_1(r)$  assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW

$$\Phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_l(\vec{r}) + B_{lm}\dot{U}_l(\vec{r})]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.42})$$

Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l(\vec{r})$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si  $E_1$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction  $U_1$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l(\vec{r})$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$U_l(E, \vec{r}) = U_l(E_l, \vec{r}) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, \vec{r}) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.43})$$

Où :  $O(E - E_l)^2$  représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode

FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_l)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $U_l(\vec{r})$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW. Takeda et Kubet ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_l$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour  $N=2$  et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , tandis que pour  $N>2$  les erreurs peuvent être diminuées.

Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes [18].

### II.12.3. Les rôles des énergies de linéarisation

Les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même  $l$  et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ . La solution idéale dans de tels cas, est d'utiliser un développement en orbitales locales.

Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi la plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même  $l$  [19].

### II.12.4 .Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$ . Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au

voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f et les métaux de transition.

C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales [20].

#### II.12.4.1. La méthode (LAPW+LO)

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de Fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions.

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(\vec{r}, E_l) + B_{lm}U_l(\vec{r}, E_l) + C_{lm}U_l(\vec{r}, E_l)]Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 44})$$

Où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment. Une orbitale locale est définie pour un  $l$  et un  $m$  donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large [21].

#### II.12.4.2. La méthode (APW+Lo)

Le problème rencontré dans la méthode APW consiste à la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante. Sjösted, Nordström et Singh ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+Lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant  $(\vec{r})$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description

satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales. Une base « APW+Lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

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

$$\Phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 45})$$

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

$$\Phi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(\vec{r}, E_l) + B_{lm} U_l(\vec{r}, E_l)] Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 46})$$

Dans le calcul, une base mixte LAPW et APW+Lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre  $l$ . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+Lo et le reste avec une base LAPW [22].

### II.12.5. Le concept de la méthode (FP-LAPW)

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante [23] :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(\vec{r}) Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 47})$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{k}} \rho_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(\vec{r}) Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 48})$$

Cette méthode est implémentée dans le code WIEN2k, développé par Peter Balha et Karlheinz Schwartz [24] depuis 1990 à l'Institut de Chimie des Matériaux de Vienne (Autriche).

## II.13. le code de calculs Wien 2k

La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) s'est avérée une des méthodes les plus précises pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité. la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec un potentiel complet généré automatiquement (FP-LAPW) pour les solides cristallins a été développée pendant plus de vingt ans. une première version, appelée Wien, a été éditée par P. Blaha et al. Une version ultérieure, WIEN2K, est disponible, elle est basée sur un ensemble de base alternatif qui permet une amélioration significative, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité et de facilité d'emploi [24]. Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants Figure (II.3) qui sont liés par C. Shell Script :

**NN** : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

**LSTART** : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

**SYMMETRY** : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

**KGEN** : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

**DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0** : Génère le potentiel pour la densité.

**LAPW1** : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2** : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE** : Calcul les états du cœur et les densités.

**MIXER** : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

### II.13.1. Structure du code Wien2k

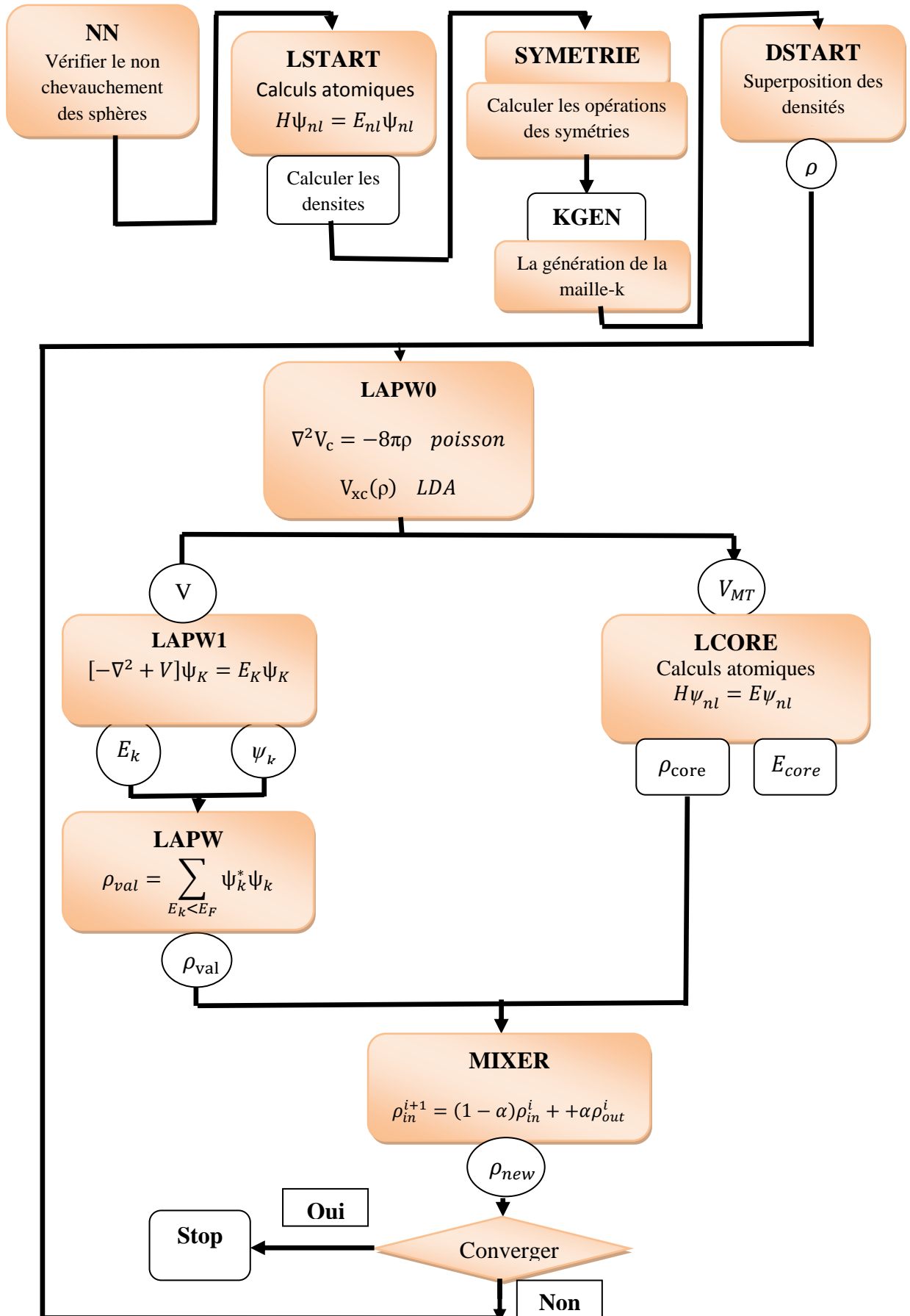


Figure (II.3): L'organigramme des programmes du code Wien2k.

## Références Bibliographiques du Chapitre II

- [1] S. LARDJANE. Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué : ZnO dopé au cobalt. Thèse en Convention de Cotutelle Internationale. Université Tlemcen, 2013.154 p.
- [2] E. Schrödinger. (erste Mitteilung). Ann. Physic 79, (1926) 361.
- [3] E. Schrodinger. The Physical Review, 28, (1926), 1049.
- [4] E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, (1926) 361.
- [5] P. Kireev, La physique des semi-conducteurs, 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [6] M. Born, J. R. Oppenheimer. Ann Phys. 87, (1927) 457.
- [7] S.R.White, G.E.Margues and L.J.Sham, Sci.Technol.21, 544 ;( 1982)
- [8] D. R. HARTREE, "the wave mechanics of an atom with a non-coulomb central 8 Field. Part I. theory and methods," in mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society, 1928, pp. 89-110.
- [9] J. C. SLATER, "A SIMPLIFICATION OF THE HARTREE-FOCK METHOD," PHYSICAL REVIEW, VOL. 81, P. 385, 1951.
- [10] L. H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23 (1928) 542.
- [11] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [12] L.J.Sham, W.Kohn, Phys.Rev 145 (1966) 561.
- [13] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. A. Perderson, D. J. Singh and C. Fiolhais, phys Rev. B.46 (1992) 6671.
- [14] D. KERROUM. Étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des chalcopyrites  $\text{CuInX}_2$  (X=S, Se, Te). Mémoire de magister en physique. Université d'Oran, 2012.108 p.
- [15] H.J.F. Jansen and A.J.Freeman, Phys.Rev.B 30,561 (1984).
- [16] R.M. Wentzcovitch, Marvin L. Cohen, and Pui K. Lam, Phys. Rev. B 36, 6058 (1987).
- [17] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [18] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [19] M. Aicha. La structure électronique des perovskites défectives en atome d'oxygène de type MNb (M=Ba, Sr):calcul des premiers principes .Mémoire de magister en physique. Université d'Oran, 2010.72 p.
- [20] Ok. Andersen, phys.Rev.B12, 3060 (1975).
- [21] D.singh, phys.Rev.B 43,6388 (1991).
- [22] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordstrom, Phys. Rev. B. **64**,195134 (2001).
- [23] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. **212**, 662 (1979).
- [24] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).

# *Chapitre III*

---

## *Résultats et Discussion*

## Chapitre III : Résultats et discussions

### III.1. Introduction

Au cours de ce chapitre, nous allons analyser et interpréter les résultats obtenus par les calculs des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés ternaires  $\text{CuGaSe}_2$  et  $\text{CuGaS}_2$  dans la structure chalcopyrite en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), Cette méthode de premier principe basée sur la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k.

En premier lieu nous avons abordé le calcul des propriétés structurales (paramètre du réseau à l'équilibre, module de compressibilité et sa dérivée), ensuite on a étudié les propriétés électroniques, à savoir les structures de bande et les densités d'états totales et partielles ainsi que leurs propriétés optiques. Nous présenterons aussi quelques résultats issus d'autres travaux théoriques et expérimentales dans la littérature, afin de les comparés avec nos résultats.

### III.2. Détails de calcul

Dans ce travail, les calculs sont effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total [1] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code WIEN2k [1]. Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé par l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) de Perdew - Burk Ernzerhof [2].

Etant donné que la GGA sous-estime les gaps d'énergie, nous avons utilisé pour le calcul des propriétés électroniques, deux approximations, celle Perdew -Burk Ernzerhof (GGA-PBE) [2] et Tran et Blaha (MBJ) [3], Cette dernière approche notée (MBJ) fournit les meilleurs gaps.

Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en deux régions : les sphères (MT) qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (dites sphères muffin-tin MT) de rayons  $R_{MT}$  et la région interstitielle située entre les sphères. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés d'une part en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin pour une valeur maximale de  $l_{max} = 10$  et d'autre part, en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure (cut-off)  $R_{MT} \times K_{max} = 9$  ( $R_{MT}$  est le plus petit rayon des sphères muffin-tin et  $K_{max}$  représente le plus grand vecteur d'onde dans l'extension des ondes planes d'écrivant la région interstitielle) et le processus des itérations self-consistant est répété jusqu'à l'énergie de convergence inférieure ou égale à la valeur de  $10^{-4}$  Ry.

On a choisi les états 1s 2s 2p 3s comme étant des états du cœur pour le cuivre(Cu), et les états 3p 3d 4s comme étant des états de valence. Pour le gallium (Ga), on a choisi les états 1s 2s 2p 3s 3p 4s 4p comme étant les états du cœur et les états 4d 5s 5p comme étant les états de valence. Ainsi, on a choisit les états 1s 2s 2p 3s 3p comme étant des états du cœur pour le sélénium (Se), et les états 3d 4s 4p comme étant des états de valence. Pour le sulfure (S), on a choisi les états 1s 2s 2p comme étant les états du cœur et les états 3s 3p comme étant les états de valence.

L'ensemble des paramètres utilisés pour nos calculs sont dans le tableau [III.1].

**Tableau [III.1]:** Notre choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour les composés ternaires CuGaSe<sub>2</sub> et CuGaS<sub>2</sub> dans l'approximation GGA-PBE.

Composé	Configuration électronique	R <sub>MT</sub> (Bohr)	R <sub>MT</sub> × K <sub>max</sub>	nombre de k points	G <sub>max</sub>	I <sub>max</sub>
CuGaSe <sub>2</sub>	Cu: [Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup> Ga: [Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup> Se: [Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	Cu (2.1) Ga (2.2) Se (2.0)	09	405	12	10
CuGaS <sub>2</sub>	Cu: [Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup> Ga: [Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup> S: [Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	Cu (2.1) Ga (2.2) S (1.9)	09	405	12	10

Les propriétés électroniques et optiques des composés CuGaSe<sub>2</sub> et CuGaS<sub>2</sub> nécessite un grand nombre de points. Dans notre calcul nous avons utilisé 635 points spéciaux pour les structures de bandes, les densités d'états et les propriétés optiques.

### III.3. Structure cristallographique

Les matériaux CuGaX<sub>2</sub> (X=S, Se) se cristallisent dans la structure tétragonale de Chalcopyrite (voir chapitre I), avec le groupe d'espace I-42d (classé 122 dans le tableau international de la cristallographie).

#### III.3.1. Les propriétés structurales des matériaux CuGaS<sub>2</sub> et CuGaSe<sub>2</sub>

L'étape la plus importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales afin d'avoir plus d'informations sur les propriétés des matériaux à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques, ...).

Nous avons présenté une optimisation structurale détaillée en minimisant l'énergie totale, l'optimisation s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction des trois variables «u», «c/a» et «V» et en procédant de la manière suivante :

\*En premier lieu, on a déterminé le paramètre interne «u» d'équilibre pour un volume (v), et un rapport (c/a) bien spécifique (paramètre idéal c/a=1.633).

\* En deuxième lieu, on a utilisé le paramètre interne «u» d'équilibre et on a optimisé le rapport  $(c/a)$  pour obtenir le  $(c/a)_{\text{éq}}$  à  $(V, u_{\text{éq}})$ , en ajustant les valeurs calculées dans les deux cas par l'équation polynomiale.

\* En utilisant ensuite les paramètres  $(c/a)_{\text{éq}}$  et  $u_{\text{éq}}$  on a optimisé le volume d'équilibre  $V_0$ .

Notre calcul est effectué pour plusieurs paramètres de réseaux au voisinage du paramètre expérimental pour déterminer les propriétés d'équilibre statique ; Le paramètre de réseau «a», le module de compressibilité « $B_0$ » et sa dérivée « $B'$ », ensuite nous avons interpolé ces valeurs à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [4] donnée par :

$$E_{\text{tot}}(v) = E_0(v) + \frac{B_0 V}{B'} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B' - 1} \quad (\text{III.1})$$

Où  $E_0$ ,  $B_0$  et  $V_0$  sont respectivement : l'énergie totale, le module de compression et le volume L'équilibre. Le module de compression est déterminé au minimum de la courbe  $E(V)$  par la relation :

$$B_0 = V_0 \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

L'ensemble des résultats des paramètres structuraux des composés Ternaires  $\text{CuGaS}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  est rassemblé dans les Tableaux [III.2] et [III.3] respectivement.

### III.3.1.1. Les propriétés structurales de $\text{CuGaS}_2$

Les figures (III.1) et (III.2) représentent les variations de l'énergie totale en fonction du rapport  $c/a$  et le volume respectivement.

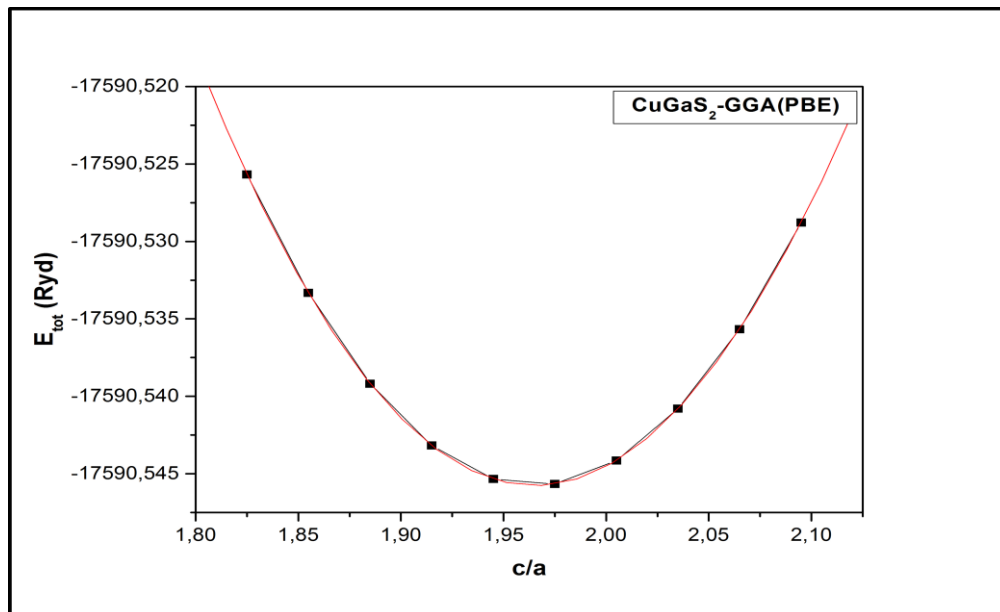
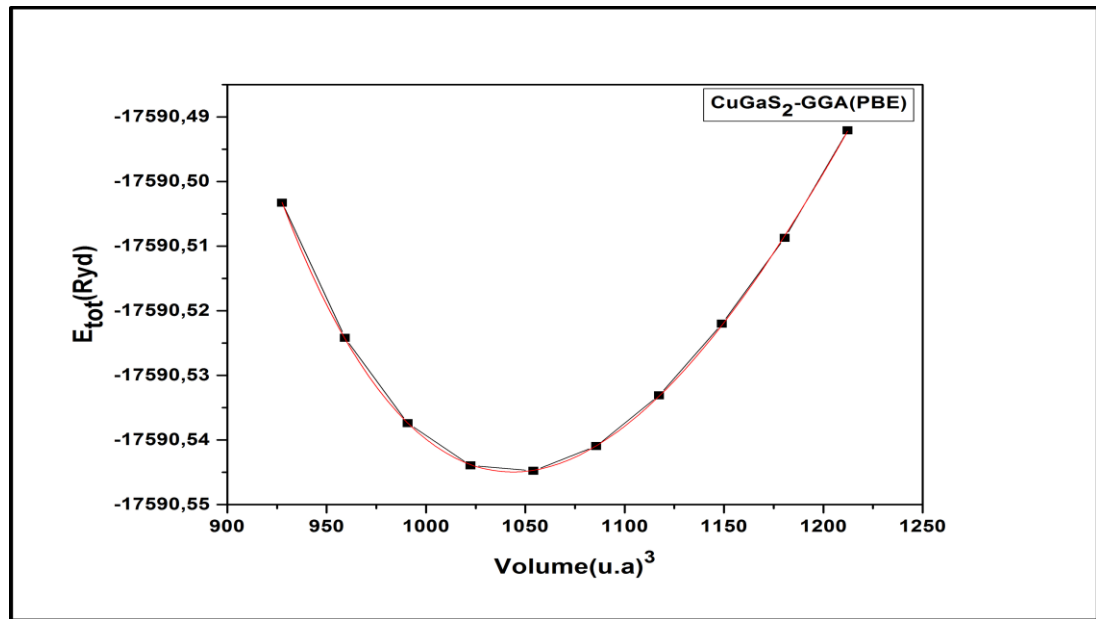


Figure (III.1) : La variation de l'énergie en fonction du rapport  $c/a$ .



**Figure (III.2):** La variation de l'énergie en fonction du volume.

Nos valeurs, des paramètres de réseaux ( $a$ ,  $c/a$  et  $u$ ), des modules de compressibilités ( $B$ ) et leurs dérivées premières ( $B'$ ) pour le  $\text{CuGaS}_2$  sont montrées dans le tableau [III.2].

Nous remarquons que nos résultats de calculs sont plus proche des valeurs expérimentales que les autres calculs ab-initio trouvés dans la littérature.

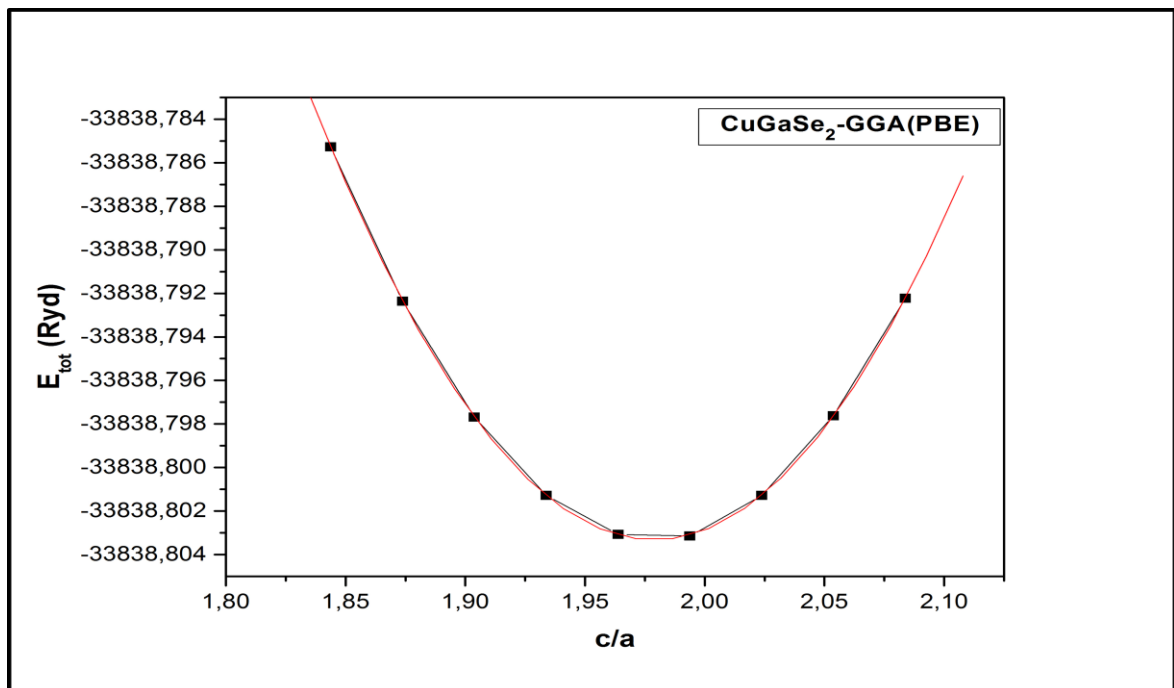
En confrontant nos valeurs optimisées à celles disponibles dans la littérature, on voit bien que celles-ci concordent bien avec les résultats théoriques (S-H. Wei, S. Chen et X.G. Gong) [5]. Cependant comparativement aux résultats expérimentaux de (J. L. Shay et J. H. Wernick) [6] nous rencontrons le comportement bien connu que l'approximation GGA qui surestime la valeur du paramètre de maille, cette estimation est de l'ordre de 0.9%. Pour le module de compression ( $B_0$ ), nous remarquons que les résultats sont sous-estimés par rapport à l'expérimentale lorsqu'on utilise la GGA et l'erreur relative d'ordre de 19%.

**Tableau [III.2]:** Paramètre du réseau « $a$ », « $c/a$ », paramètre interne « $u$ », module de compressibilité « $B_0$ » et sa dérivée « $B'$ » du chalcopyrite  $\text{CuGaS}_2$  calculé par l'approximation GGA-PBE.

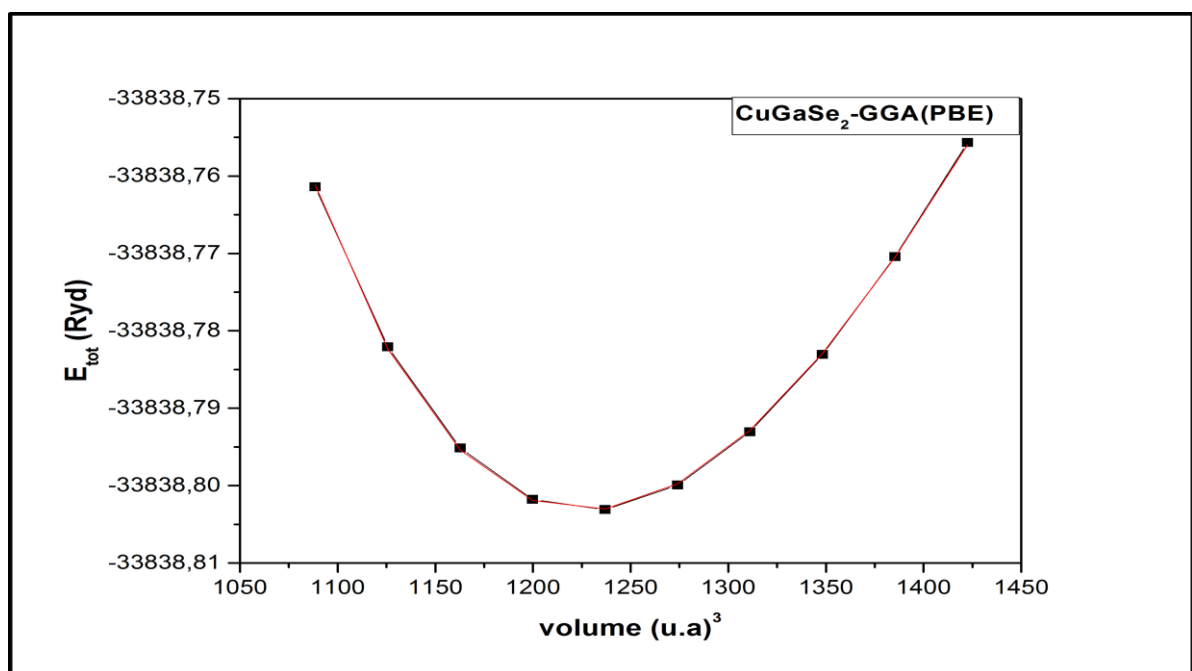
Composé	Résultats	$a$ (Å)	$c/a$	$u$	$B_0$ (GPa)	$B'$
$\text{CuGaS}_2$	Nos calculs	5.399	1.9652	0.2457	75.776	4.8127
	Expt	5.349 [6]	1.958 [6]	0.25 [6]	94 [7]	-
	Autre calculs	5.370 [5]	1.982 [5]	0.2491 [5]	75.1 [5]	4.8 [5]

### III.3.1.1. Les propriétés structurales de $\text{CuGaSe}_2$

Les figures (III.3) et (III.4) représentent la variation de l'énergie totale en fonction de rapport  $c/a$  et le volume respectivement. Les paramètres d'équilibre correspondent au minimum de la courbe de la variation de l'énergie totale en fonction du rapport  $c/a$  et de volume  $V$ .



**Figure (III.3) :** La variation de l'énergie en fonction du rapport  $c/a$ .



**Figure (III.4):** La variation de l'énergie en fonction du volume.

Nos valeurs, des paramètres de réseaux ( $a$ ,  $c/a$  et  $u$ ), des modules de compressibilités ( $B$ ) et leurs dérivées premières ( $B'$ ) pour le  $\text{CuGaSe}_2$  sont montrées dans le tableau [III.3].

Pour le composé  $\text{CuGaSe}_2$  Nous remarquons que nos résultats de calculs sont plus proche des valeurs expérimentale est les autre calculs ab-intion trouvé dans la littérature.

En confrontant nos valeurs optimisées à la celles disponibles dans la littérature, on voit bien que celles-ci concordent bien avec les résultats théoriques (S-H. Wei, S. Chen et X.G .Gong) [5]. Cependant comparativement aux résultats expérimentaux de (L. Garbato et ses

collaborateurs)[8] nous rencontrons le comportement bien connu que l'approximation GGA qui surestime la valeur du paramètre de maille, cette estimation est de l'ordre de 1.30%, Pour le module de compression ( $B_0$ ), nous remarquons que les résultats sont sous-estimés par rapport à l'expérimentale lorsqu'on utilise la GGA et l'erreur relative d'environ 14.33% à 20.6%.

**Tableau [III.3]:** Paramètre du réseau «a», «c/a», paramètre interne «u», module de compressibilité « $B_0$ » et sa dérivée « $B'$ » du chalcopyrites  $\text{CuGaSe}_2$  calculé par l'approximation GGA-PBE.

Composé	Résultats	$a$ (Å)	$c/a$	$u$	$B_0$ (GaP)	$B'$
$\text{CuGaSe}_2$	Nos calculs	<b>5.6874</b>	<b>1.9787</b>	<b>0.2401</b>	<b>60.828</b>	<b>4.9689</b>
	Expt	5.614[8]	1.960[8]	0.25 [8]	76.6[9],71[7]	-
	Autre calculs	5.6704 [5]	1.986[5]	0.2443 [5]	60.3 [5]	4.8 [5]

On remarque d'après nos résultats regroupés dans les tableaux [III.2] et [III.3] que lorsque on passe de Se à S dans nos composés  $\text{CuGaX}_2$  ( $X = \text{Se}, \text{S}$ ), les paramètres de maille  $a$  et  $c$ , diminuent par contre le bulk modulus augmente.

#### III.4. Propriétés électroniques :

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états.

Nous avons étudié les propriétés électroniques du  $\text{CuGaSe}_2$  et  $\text{CuGaS}_2$  dans la phase chalcopyrite.

##### III.4.1. Structure de bande

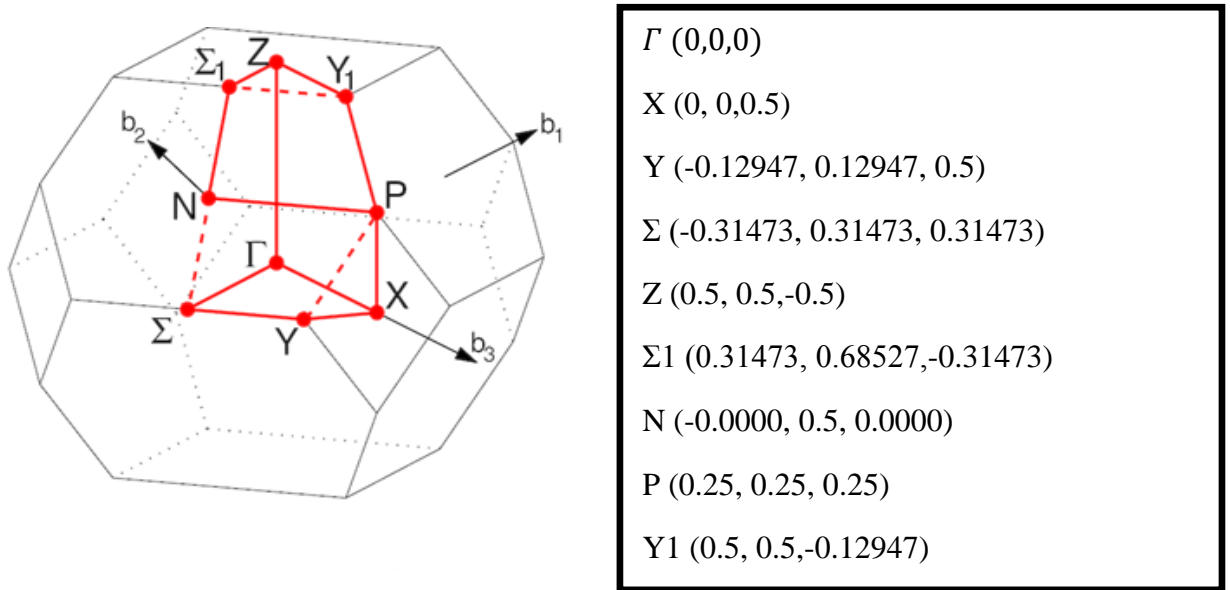
Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées Figure (III.5).

Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction dont la plus haute et la plus basse de celles-ci respectivement sont séparées par une bande interdite ou gap.

Dans notre étude, nous avons calculé les bandes d'énergie employant l'approche de la GGA-PBE et MBJ, comptent 6 électrons de valence par atome de Soufre (l'état  $3s^2 3p^4$ ) et, 11 électrons de valence (les états  $3d^{10} 4s^1$ ) par atome de Cuivre, et 3 électrons de valence pour le Gallium ( $4s^2 4p^1$ ). Puisque une maille élémentaire compte 2 atomes de Cuivre, 2 atomes de Gallium, et 4 atomes de Soufre, on compte alors pour matériau  $\text{CuGaS}_2$  ( $22+6+24$ ) = 52

électrons de valence par maille Élémentaire qui nous donne 26 bande de valence à l'état fondamental.

Ces calculs sont effectués selon les points de haute symétrie de la première zone de Brillouin. Ces bandes révèlent les énergies possibles que peut occuper un électron, leurs énergies sont calculées en fonction du vecteur d'onde. Leurs représentation est illustrées dans l'espace réciproque ou l'espace des  $\vec{k}$ . Figure (III.5) représente la première zone de Brillouin dans la structure chalcopyrite Cu-III-X<sub>2</sub>.

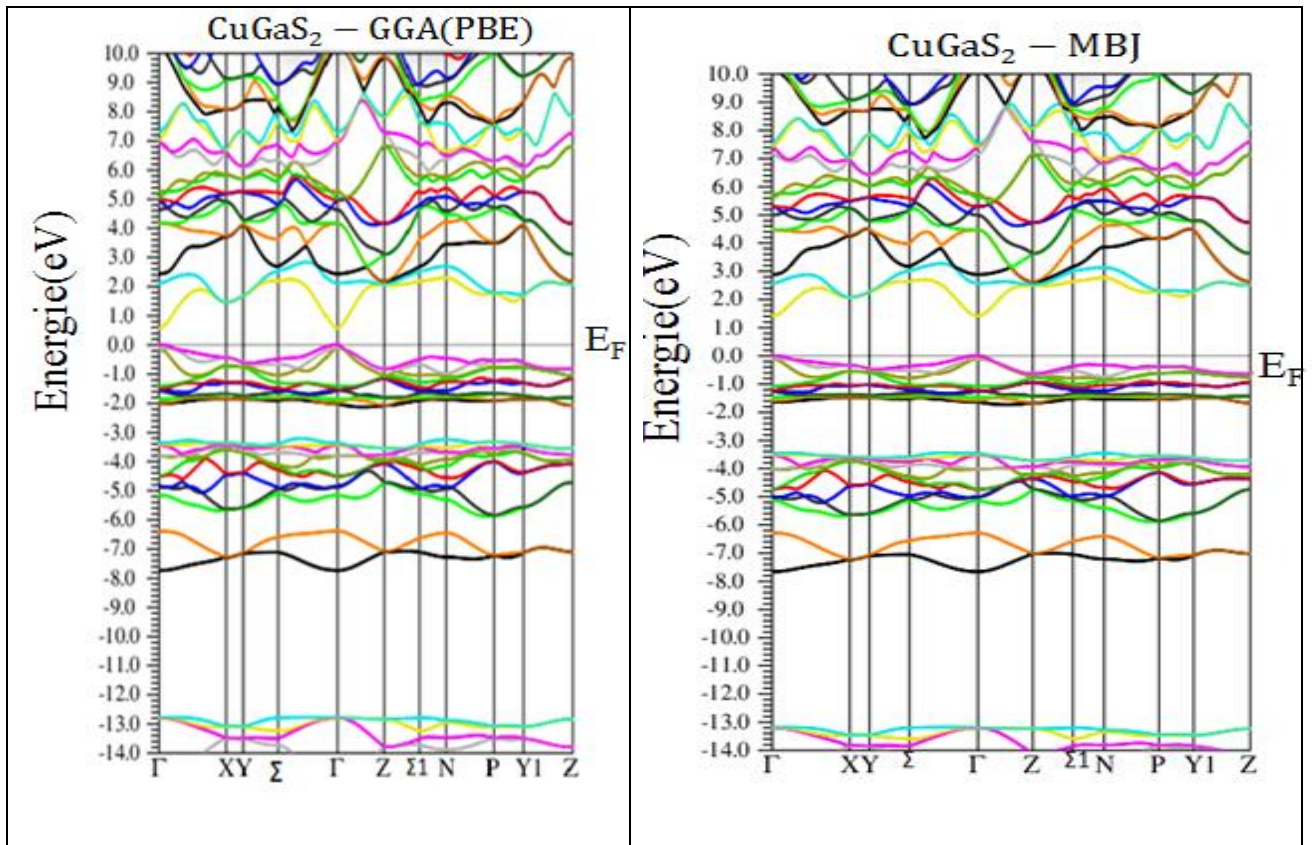


**Figure(III.5):** Première zone de Brillouin d'une structure chalcopyrite Cu-III-X<sub>2</sub>. Les coordonnées des points de haute symétrie figurant sur le schéma sont indiquées à droite de la figure.

Pour nos composés CuGaX<sub>2</sub> (X=S;Se), le maximum de la bande de valence (VBM : valence band maximum) et le minimum de la bande de conduction (CBM : conduction band minimum) se trouvent au point de symétrie  $\Gamma$  figures (III.6; III.7) .Par conséquent, nos composés possèdent un gap direct.

#### III.4.1.1. Système ternaire CuGaS<sub>2</sub>

Les calculs sont réalisés pour le CuGaS<sub>2</sub> dans la structure chalcopyrite, la figure (III.6) représente les structures de bandes électroniques calculées le long des lignes de haute symétries en utilisant les approximations GGA-PBE et MBJ.



**Figure(III.6):** Structure de bande du composé CuGaS<sub>2</sub> en utilisant GGA-PBE et MBJ.

La bande de valence se situe entre -14 eV et 0 eV, et la bande de conduction débute à partir de 0.57649 eV pour la GGA-PBE et de 1.41904 eV pour la MBJ, ce qui nous donne des gaps énergétiques de  $E_g=0.57649$  (GGA-PBE) eV et  $E_g=1.41904$  eV (MBJ). Les résultats de calcul des énergies de gap sont regroupés dans Le tableau [III.4]. Nos calculs de gap par l'approximation GGA-PBE est on accord avec des valeurs trouvés par d'autres résultats théoriques [5,11], et nos valeurs de gap calculé par l'approximation MBJ sont sous estimées à environ 41.6 % Par rapport a l'expérimental [10].

La bande de valence peut être divisée en trois sous-bandes : une bande inférieure de [-14 à -13eV], une bande moyenne de [-8 eV à -3 eV], et une bande supérieure de [-2 à 0 eV].

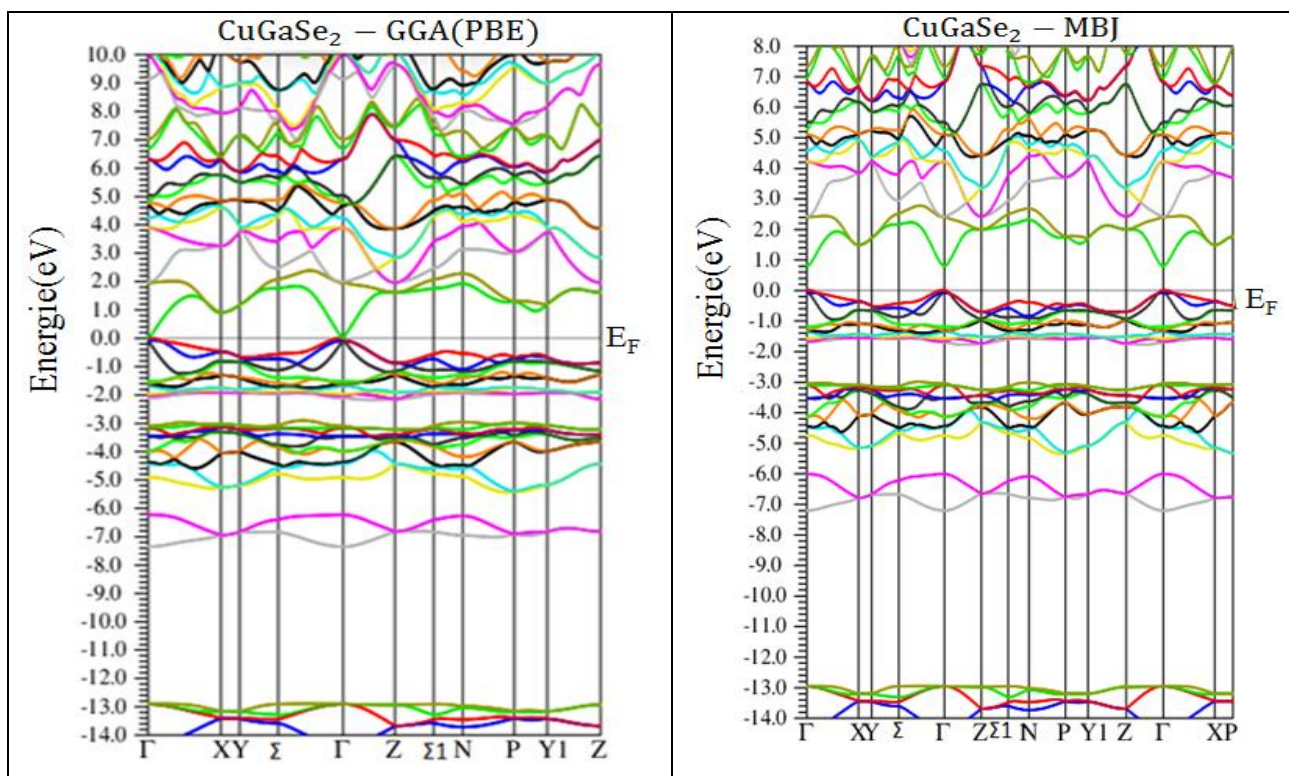
**Tableau [III.4]:** Les valeurs du gap pour le composé CuGaS<sub>2</sub>

	Nos calculs		Exp	Autres calculs
	GGA-PBE	MBJ		
$E_g$ ( $\Gamma$ - $\Gamma$ )(eV)	0.57649	1.41904	2.43 [10]	0.6932 [5] 0.86 [11]
$E_g$ ( $\Gamma$ -X)(eV)	1.40276	2.01347	-	-

### III.4.1.2. Système ternaire CuGaSe<sub>2</sub>

Les calculs sont réalisés pour le CuGaSe<sub>2</sub> dans la structure chalcopyrite, après l'optimisation de nos matériaux, on s'intéresse dans cette partie aux calculs des propriétés électroniques. La figure

(III.7) représente les structures de bandes électroniques calculées le long des lignes de hautes symétries en utilisant les approximations GGA-PBE et MBJ.



**Figure (III.7) :** Structure de bande du composé CuGaSe<sub>2</sub> en utilisant GGA-PBE et MBJ.

La bande de valence se situe entre -14 eV et 0 eV, et la bande de conduction débute à partir de 0.01668 eV pour la GGA-PBE et de 0.80918 eV pour la MBJ, ce qui nous donne des gaps énergétiques de  $E_g = 0.01668$  eV (GGA-PBE) et  $E_g = 0.80918$  eV (MBJ). Les résultats de calcul des énergies de gap sont regroupés dans le tableau [III.5]. Nos calculs de gap par GGA-PBE est en accord avec des valeurs trouvées dans d'autres travaux théoriques [5], et calculé par l'approximation MBJ sont sous estimés à environ 51.8 % Par rapport à l'expérimental [10]. La bande de valence peut être divisée en trois sous-bandes : une bande inférieure de [-14 à -13eV], une bande moyenne de [-7.5 à -3 eV], et une bande supérieure de [-2 à 0 eV], chaque sous-bande est expliquée en analysant les DOS partielles et totales, qui nous permettent de savoir la contribution de chaque état atomique.

**Tableau [III.5]:** Les valeurs du gap pour les composés CuGaSe<sub>2</sub>

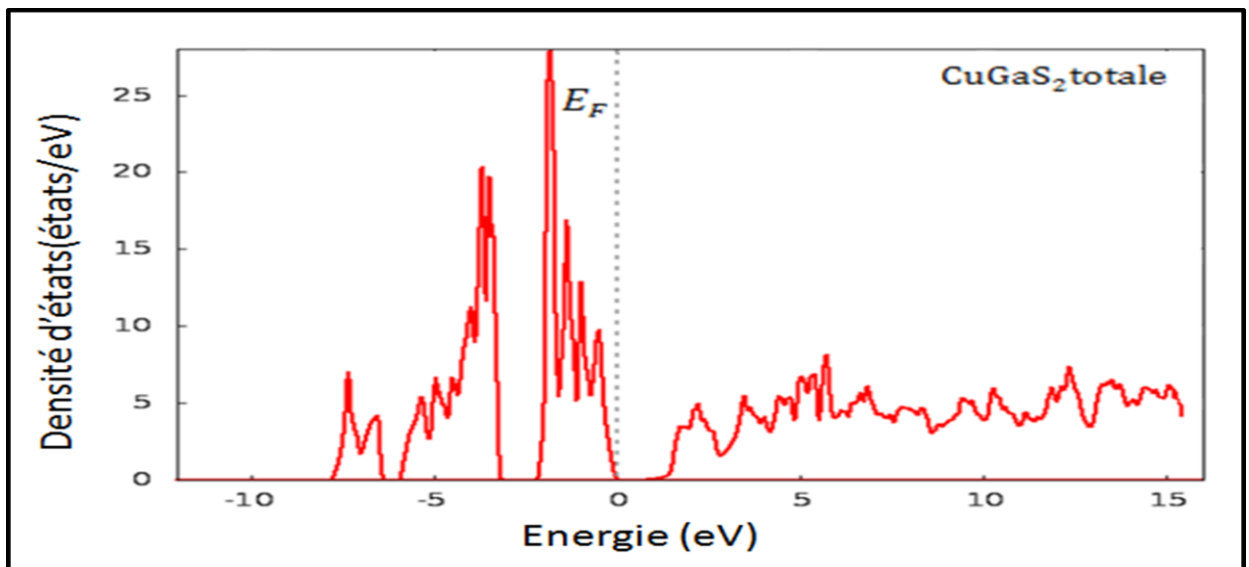
	Nos calculs		Exp	Autres calculs
	GGA-PBE	MBJ		
$E_g (\Gamma-\Gamma)(\text{eV})$	0.01668	0.80918	1.68 [10]	0.0291 [5]
$E_g (\Gamma-X)(\text{eV})$	0.90628	1.42660	-	-

### III.4.2. Densité d'états

La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite l'étude de la structure de bande électronique et La densité d'états partielle et totale (PDOS et TDOS) qui vont nous permettre d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau.

#### III.4.2.1. Densité d'états (Dos) totale et partielles de $\text{CuGaS}_2$

Les Figures (III.8), (III.9) illustrent les densités d'états totales et partielles de composés  $\text{CuGaS}_2$  obtenues par l'approximation GGA-PBE respectivement. Le niveau de Fermi est pris comme étant origine des énergies ces figures, montrent clairement l'existence de quatre régions distinctes séparées par un gap énergétique.

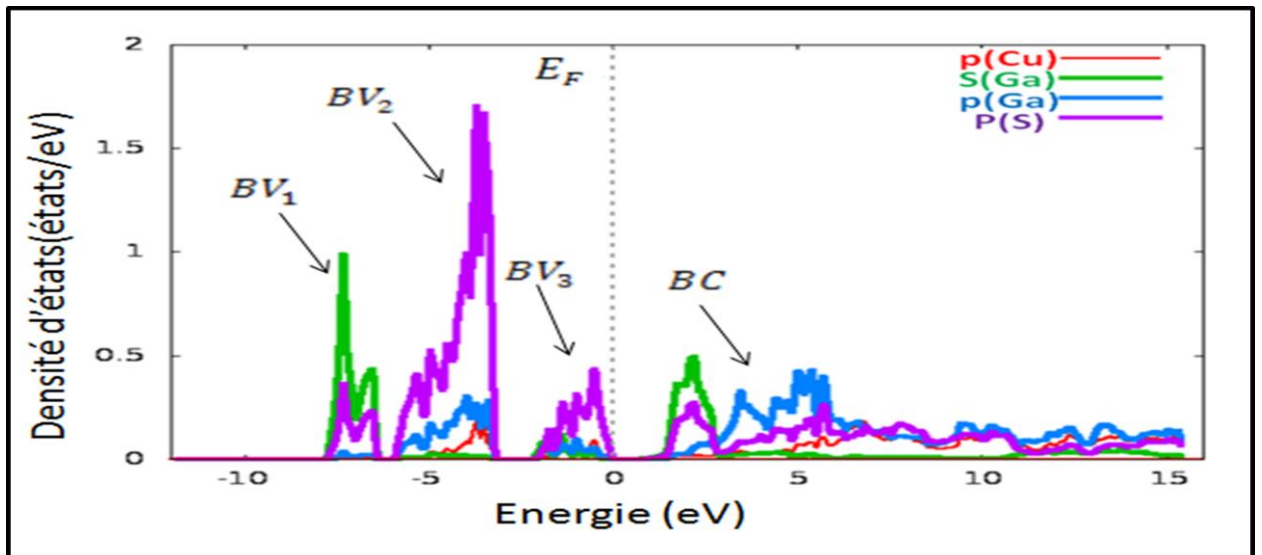


**Figure (III.8) :** La densité d'états totale (DOS) de  $\text{CuGaS}_2$  calculé par l'approximation GGA-PBE.

Dans la gamme d'énergie considérée, la bande de valence qui est constituée de trois parties (bandes) séparées  $BV_1$ ,  $BV_2$ ,  $BV_3$ , et la bande de conduction  $B C$ .

- Le premier intervalle ( $BV_1$ ) est limité entre  $-7.5$  et  $-6.0$  eV. Elle provient d'une domination des états de **s** de **Ga** avec une contribution des états **p** de **S**.
- Le deuxième intervalle ( $BV_2$ ) est limité entre  $-5.2$  et  $-3$  eV. Elle provient D'une domination des états de **p** de **S** et une petite contribution des états **p** de **Ga** et **p** de **Cu**.
- Le troisième intervalle  $BV_3$  est limité entre  $-2.3$  et le niveau de fermi  $0$  eV. Elle provient d'une domination des états de **p** de **S** et une petite contribution des états **p** et **s** de **Ga**.
- Le quatrième intervalle  $BC$  est limité entre  $0.57649$  et  $15.76$ eV. Est une bande de conduction constituée principalement par des états **s** et **p** de **Ga** et des états **p** de **S** et une contribution des états **p** de **Cu**.

On note la présence d'une bande interdit (gap) située dans la fenêtre énergétique  $0$  à  $0.57649$ eV



Figure(III.9) : La densité d'états partielle de  $\text{CuGaS}_2$  calculé par l'approximation GGA-PBE.

### III-4.2.1. Densité d'états (Dos) totale et partielles de $\text{CuGaSe}_2$

Les Figures (III.10) et (III.11) illustrent les densités d'états totales et partielles de composé  $\text{CuGaSe}_2$  obtenues par l'approximation GGA-PBE respectivement. Le niveau de Fermi est pris comme étant origine des énergies Ces Figures, montrent clairement l'existence d'un gap énergétique.

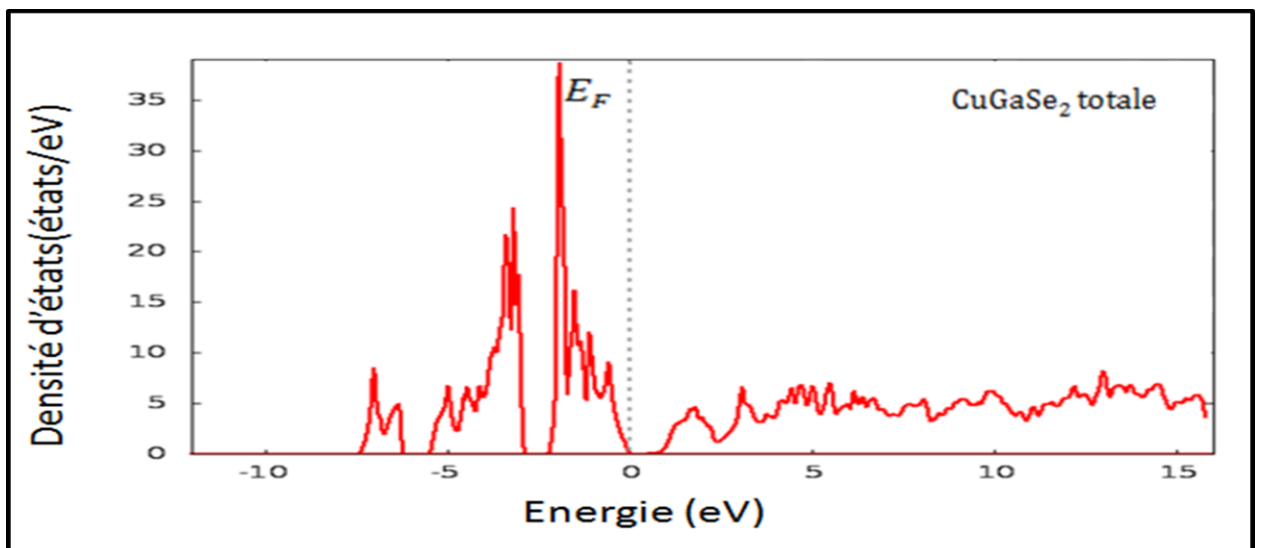
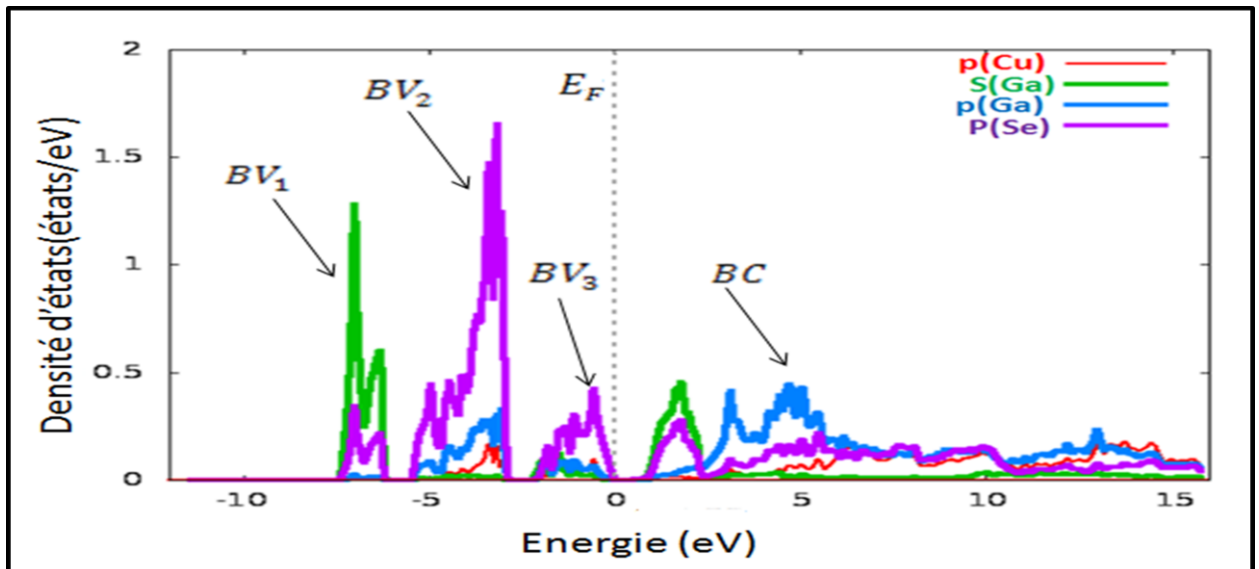


Figure (III.10) : La densité d'états totale (DOS) de  $\text{CuGaSe}_2$  calculé par l'approximation GGA-PBE.



**Figure (III.11):** La densité d'états partielle de  $\text{CuGaSe}_2$  calculé par l'approximation GGA-PBE. Dans la gamme d'énergie considérée, la bande de valence est constituée de trois parties (bandes) séparées  $BV_1$ ,  $BV_2$ ,  $BV_3$ , et une bande de conduction  $BC$ .

- Le premier intervalle  $BV_1$  est limité entre  $-7.5$  et  $-6.0$  eV. Elle provient d'une domination (une forte participation) des états de  $s$  de **Ga** et une contribution des états  $p$  de **Se**.
- Le deuxième intervalle  $BV_2$  est limité entre  $-5$  et  $-3$  eV. Elle provient d'une domination des états  $p$  de **Se** et une petite contribution des états  $p$  de **Ga** et  $p$  de **Cu**.
- Le troisième intervalle  $BV_3$  est limité entre  $-2.3$  et le niveau de fermi  $0$  eV. Elle provient d'une domination des états de  $p$  de **Se** et une petite contribution des états  $p$  de **Ga**.
- Le quatrième intervalle  $BC$  est limité entre  $0.01668$  et  $15.7$  eV. Est une bande de conduction constituée principalement par des états  $s$  et  $p$  de **Ga** et les états  $p$  de **Se** et une contribution des états  $p$  de **Cu**.

On note la présence d'une bande interdite (gap) située dans la fenêtre énergétique  $0$  à  $0.01668$  eV.

On remarque d'après nos résultats regroupés dans les **tableaux [III.4] et [III.5]** que lorsque on passe de **S** à **Se** dans nos composés  $\text{CuGaX}_2$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ), l'énergie de gap diminue.

### III.5. Propriétés optique

Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, telles que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés des matériaux.

Dans les semi-conducteurs, les propriétés optiques résultent des transitions électroniques entre les niveaux de la bande de valence et de la bande de conduction. Les transitions peuvent être directes ou indirectes, peuvent impliquer des interactions entre les paires électron-trou et les

niveaux énergétiques dus à des impuretés ou des défauts. Les propriétés optiques dépendent donc beaucoup de l'échantillon lui-même. Les mesures optiques donnent des informations sur la structure et la composition du matériau.

L'interaction d'un électron avec un photon se fait, comme toute interaction, avec conservation de l'énergie et du vecteur d'onde. Le vecteur d'onde du photon étant très inférieur à celui des électrons, les transitions optiques directes entre la bande de valence et la bande de conduction apparaissent verticales dans le diagramme de bande des électrons.

La connaissance de son indice de réfraction est importante pour l'élaboration des structures des dispositifs d'optoélectroniques.

Les semi-conducteurs (I-III-VI<sub>2</sub>) sont des matériaux qui ont un grand intérêt pour les applications optoélectroniques pour cela on a calculé les propriétés optiques.

### III.5.1. Fonction diélectrique

La fonction diélectrique est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de conduction et les bandes de valence. Elle est calculée en évaluant les éléments matriciels en représentation de l'impulsion. Elle met en contribution une partie réelle et une autre imaginaire, donnée par [12]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III. 3})$$

La partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  est donnée par la relation suivante [13]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{\varphi_i, \varphi_f} \int \frac{2d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} |\langle \varphi_{fk} | e \cdot p | \varphi_{ik} \rangle|^2 f_{ik}(1 - f_{fk}) \delta[E_f(\omega) - E_i(\omega) - \hbar\omega] \quad (\text{III. 4})$$

Avec:  $e$  la charge de l'électron et  $m$  sa masse,  $\varphi_{ik}$  est l'état initial rempli d'énergie  $E_i$  et  $\varphi_{fk}$  est l'état final vide d'énergie  $E_f$ . la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  du constant diélectrique dépend de la transition électronique à l'origine de l'absorption.

On peut tirer les transitions inter-bandes directs à partir de l'identification avec la structure de bandes d'énergie.

La partie réelle est déterminée à partir de  $\varepsilon_2(\omega)$ , elles sont liées par la relation de Kramers-Kronig [14]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{III. 5})$$

En utilisant la structure de bandes, il sera intéressant d'identifier les transitions inter-bandes qui sont responsables de la structure de fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ . Comme la GGA sous-estime la largeur du gap, les positions des structures observées sur nos courbes de variation des propriétés optiques devraient être inférieures à celles des spectres expérimentaux.

Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique sont représentées sur les figures (III.12) pour le  $\text{CuGaS}_2$  et la figure (III.13) pour le  $\text{CuGaSe}_2$  respectivement.

On constate que le passage à zéro de  $\epsilon_1(\omega)$  c'est-à-dire. Ou  $\epsilon_1 = 0$  et qui reflète l'absence de la dispersion, coïncide parfaitement avec le maximum d'absorption. Ce dernier est situé dans l'intervalle d'énergie 7.1702 -13.5648 eV pour  $\text{CuGaS}_2$  (partie réelle figure III.12), et dans l'intervalle d'énergie 6.5443 -13.5648 eV pour  $\text{CuGaSe}_2$  (partie réelle figure III.13). Dans ces intervalles La partie réelle de la fonction diélectrique est négative ce qui signifie que le  $\text{CuGaS}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  ont une réflexion totale dans cette zone où il y a un couplage du plasmon (L'onde de polarisation) avec les photons (les ondes lumineuses) et formation d'une quasi-particule appelé polariton.

Les valeurs calculées de la constante diélectrique statique  $\epsilon(0)$  sont 9.31817 et 14.0363 pour  $\text{CuGaS}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$ , respectivement (tableau [III.6]).

Notre analyse du Spectre d'absorption (la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\epsilon_2(\omega)$ ) montre que, l'énergie de seuil (les premiers points critiques) de la fonction diélectrique au point 0.57649 eV pour le  $\text{CuGaS}_2$  et au point 0.01668 eV pour le  $\text{CuGaSe}_2$ . Ces points sont les énergies ( $\Gamma^V - \Gamma^C$ ) qui donnent le seuil des transitions optiques direct entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction.

Pour le  $\text{CuGaS}_2$  la partie imaginaire de la fonction diélectrique presque nul dans l'intervalle [0 eV, 0.57649 eV], au-delà de point 0.57649 eV, la courbe croît rapidement jusqu'à 7.1702 eV (pic principale) et au-delà de ce point, la courbe décroît jusqu'à atteindre une valeur minimale (presque nul) environ 13.56 eV.

Pour le  $\text{CuGaSe}_2$ , la partie imaginaire de la fonction diélectrique presque nul dans l'intervalle [0 eV, 0.01668 eV], au-delà de point 0.01668 eV, la courbe croît rapidement jusqu'à 6.5443 eV (pic principale) et au-delà de ce point, la courbe décroît jusqu'à atteindre une valeur minimale (presque nul) environ 13.56 eV.

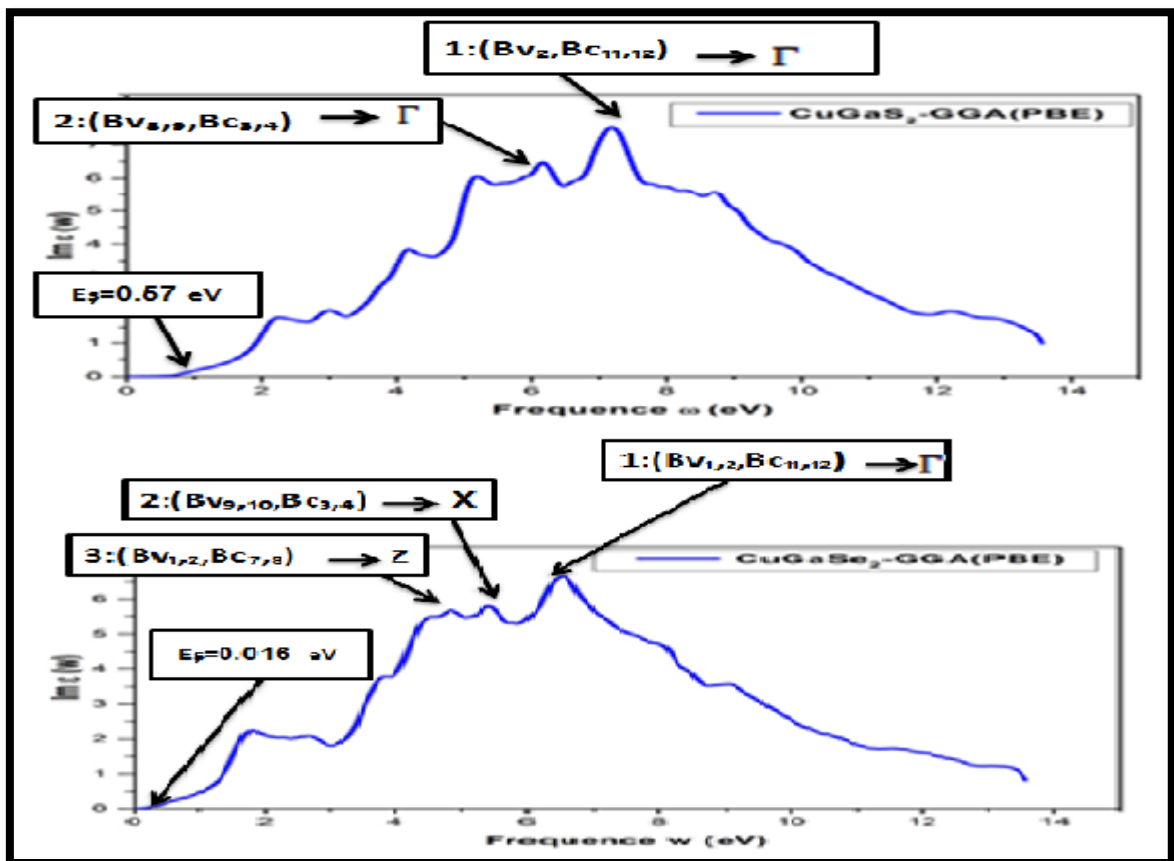


Figure (III.12) : Partie imaginaire de la fonction diélectrique de  $\text{CuGaS}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ .

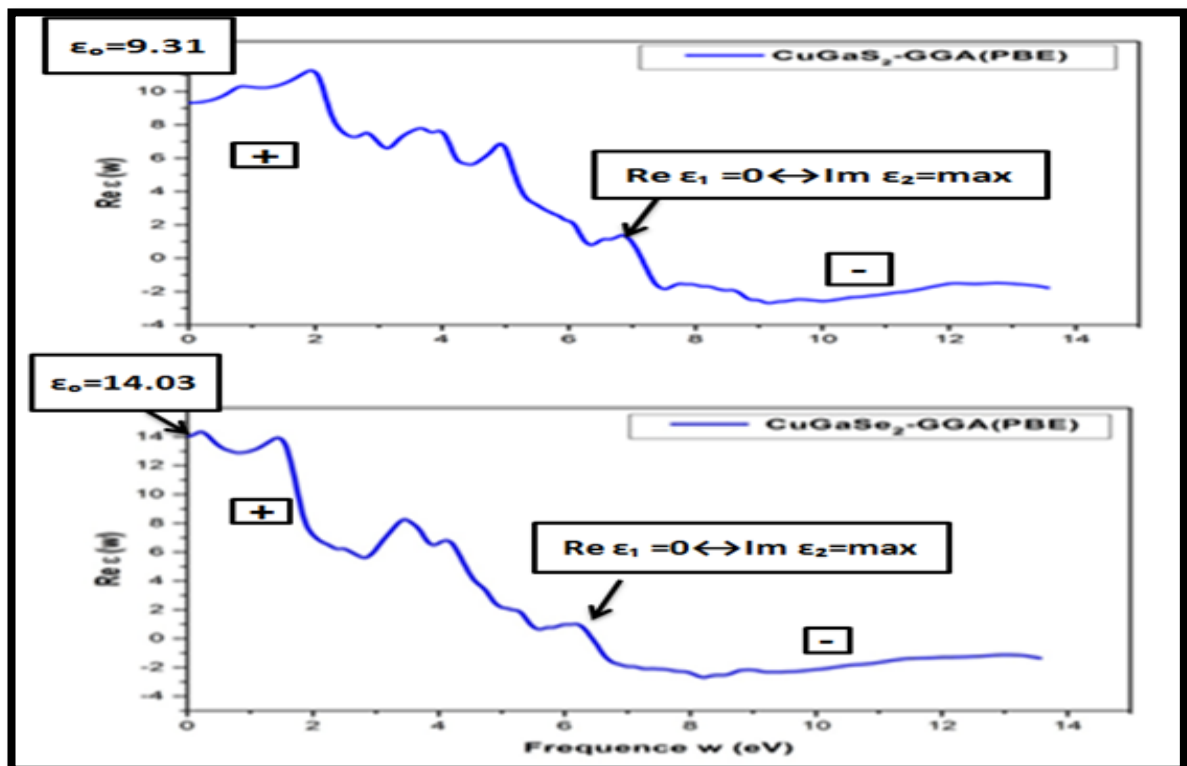


Figure (III.13) : Partie réelle de la fonction diélectrique de  $\text{CuGaS}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ .

Nous avons essayé d'identifier les différentes structures des spectres optiques (la partie imaginaire de la fonction diélectrique) à l'aide du schéma de bandes et la densité d'états (DOS).

- **Pour le composé CuGaS<sub>2</sub>**

Le spectre de la partie imaginaire ( $\epsilon_2(\omega)$ ) englobe un ensemble de structures formées de deux (2) pics clairement nets notés 1 et 2 et six (6) épaulements visibles notés **a, b, c, d, e et f**.

Le premier pic 1(principale) situé à 7.1702 eV est dû aux transitions entre bande BV<sub>2</sub> et BC<sub>11,12</sub> (7.022 eV) au point  $\Gamma$ , et les transitions BV<sub>1,2</sub> et BC<sub>11,12</sub> (7.013eV) (6.91 eV) au point X.

Le second pic est situé à 6.1633 eV, il est dû principalement aux transitions suivantes: transitions entre bande BV<sub>8,9</sub> et BC<sub>3,4</sub> (6.13848 eV) au point  $\Gamma$ .

Les épaulements peuvent être attribués comme suit:

Epaulement (a) situé à 2.244 eV il est dû probablement aux transitions BV<sub>2</sub> et BC<sub>2</sub> (2.243) au point X.

Epaulement (b) situé à 3.0068 eV il est dû probablement aux transitions BV<sub>1,2</sub> et BC<sub>1,2</sub> (2.9226eV) au point Z.

Epaulement (c) situé à 4.1769 eV il est dû probablement aux transitions BV<sub>1,2</sub> et B<sub>3,4</sub>(4.1085eV) au point P.

Epaulement (d) situé à 5.1837 eV il est dû probablement aux transitions BV<sub>10,11</sub> et BC<sub>1,2</sub> (5.18817eV) au point Y.

Epaulement (e) situé à 8.7212 eV il est dû probablement aux transitions BV<sub>7,8</sub> et BC<sub>9,10</sub> (8.8171eV) au point Z.

Epaulement (f) situé à 12.2043 eV il est dû probablement aux transitions BV<sub>20</sub> et BC<sub>11,12</sub> (12.02748eV) au point  $\Gamma$ .

- **Le composé CuGaSe<sub>2</sub>**

Le spectre de la partie imaginaire ( $\epsilon_2(\omega)$ ) englobe un ensemble de structures formées de trois (3) pics clairement nets notés 1, 2 et 3 et quatre (4) épaulements visibles notés **a, b, c et d**.

Le premier pic 1(principale) situé à 6.5443 eV est dû aux transitions entre bande BV<sub>1,2</sub> et BC<sub>11,12</sub> (6.3640 eV) au point  $\Gamma$ .

Le second pic 2 est situé à 5.4014 eV, il est dû principalement aux transitions suivantes:

Transitions entre bande BV<sub>9,10</sub> et BC<sub>3,4</sub> (5.2562 eV) au point X.

Le troisième pic est situé à 4.8572 eV, il est dû principalement aux transitions suivantes: Transitions entre bande  $BV_{1,2}$  et  $BC_{7,8}$  (4.8040 eV) au point Z.

Les quatre épaulements peuvent être attribués comme suit:

Épaulement (a) situé à 1.3741 eV il est dû probablement aux transitions  $BV_{1,2}$  et  $BC_{1,2}$  (1.2994) au point X.

Épaulement (b) situé à 2.2449 eV il est dû probablement aux transitions  $BV_{2,3}$  et  $BC_{2,3}$  (2.1700) au point  $\Gamma$ .

Épaulement (c) situé à 3.8776 eV il est dû probablement aux transitions  $BV_{1,2}$  et  $BC_{3,4}$  (3.6726) au point P.

Épaulement (d) situé à 9.0205 eV il est dû probablement aux transitions  $BV_{10}$  et  $BC_{14}$  (9.031) au point  $\Gamma$ .

### III.5.2. l'indice de réfraction

L'interaction de la lumière avec le milieu est exprimée par l'indice de réfraction complexe. Cette quantité  $n^*(\omega) = n(\omega) + iK(\omega)$  peut être obtenue facilement car on connaît la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique.

Où l'indice de réfraction réel  $n(\omega)$  est donné par l'équation suivante [15]:

$$n(\omega) = \left[ \frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{III. 6})$$

Les valeurs du constant diélectrique statique  $\epsilon(0)$ , et de l'indice de réfraction  $n(0)$  Pour les deux semi-conducteurs  $\text{CuGaSe}_2$  et  $\text{CuGaS}_2$  sont données dans le tableau [III.6].

**Tableau [III.6]:** Le constant diélectrique statique  $\epsilon(0)$ , et l'indice de réfraction  $n(0)$  des composés  $\text{CuGaSe}_2$  et  $\text{CuGaS}_2$  dans la phase chalcopyrite

composé	Résultats	$\epsilon(0)$	$n(0)$
<b>CuGaSe<sub>2</sub></b>	Nos calculs	14.0363	3.7465
	Expt	-	-
	Autres calculs	9.716[16] 8.150[17]	3.117[16] 4.037 [17]
<b>CuGaS<sub>2</sub></b>	Nos calculs	9.31817	3.05256
	Expt	-	-
	Autres calculs	-	-

### Références Bibliographiques du Chapitre III

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k. An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001.
- [3] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 7 (1996) 3865.
- [4] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev. Lett 102 (2009) 226401.
- [5] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, 5390 (1944).
- [6] S-H. Wei, S. Chen and X. G. Gong, Phys. Rev B 75, 205209 (2007).
- [7] J. L. Shay et J. H. Wernick, Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications (Pergamon Press, Oxford, 1975).
- [8] B. Fernandez and S. M. Wasim, Phys. Status Solidi A 122, 235 (1990).
- [9] L. Garbato, F. Ledda, and R. Rucci, Prog. Cryst. Growth Charact. 15, 1 (1987).
- [10] H. Neumann, Phys. Status Solidi A 96, K121 (1986).
- [10] Semiconductors: Data Handbook, 3rd ed., edited by O. Madelung Springer, Berlin, 2004.
- [11] A. SONI et al: Electronic structure and optical properties of CuGaS<sub>2</sub> and CuInS<sub>2</sub> solar cell materials; Solar energy 84 (2010) 1481-1489
- [12] R. W. Godby, M. Schluter, and L. J. Sham, Phys. Rev. B, 35, 4170, 1987.
- [13] N. V. Smith, Phys. Rev. B3, 1862 (1971).
- [14] H. Ehrenreich, H. R. Philips, Phys. Rev. 123, 1622 (1962).
- [15] F. Wooten, Optical properties of solids, Academic Press, New York, (1972).
- [16] Ali, M. O. and B. Amrani, propriétés optoélectroniques du semiconducteur Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> appliquée aux cellules photovoltaïques. Mémoire de magister à l'École Normale Supérieure de l'Enseignement Technologique d'Oran, 2010.
- [17] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A.-D. Meyer, G. Störger, Über einige ternäre Chalkogenid mit Chalkopyritstruktur, Z. Anorg. Allg. Chem. 271, 153–170 (1952).

# *Conclusion Générale*

# Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des chalcopyrites  $\text{CuGaS}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  tétragonale de Chalcopyrite, en utilisant une méthode ab-initio dite méthode des ondes planes linéairement augmentées (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves FP-LAPW) implémentée par le code Wien2k et dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Les conclusions les plus importantes sont résumées comme suit :

## 1- Propriétés structurales :

Nos résultats concernant les propriétés structurales de l'état d'équilibre en déterminant les paramètres du réseau ( $a$ ,  $c/a$  et  $u$ ) et le module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivée ( $B'$ ). Les résultats obtenus pour les deux composés sont en bon accord avec ceux déterminés théoriquement et expérimentalement. et on a remarqué que lorsque on passe de Se à S dans nos composés  $\text{CuGaX}_2$  ( $X = \text{Se}, \text{S}$ ), les paramètres de maille  $a$  et  $c$ , diminuent par contre le bulk modulus augmente.

## 2- Propriétés électroniques :

Nos calculs de structures de bandes électroniques pour les deux composés, révèlent la présence d'un gap énergétique, direct au point  $\Gamma$  pour nos deux composés  $\text{CuGaS}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$ . Il faut remarquer que les valeurs des gaps énergétiques déterminées à partir des approximations GGA-PBE sont assez faibles. Cependant l'utilisation de l'approximation MBJ a amélioré les valeurs des gaps de façon considérable, ce qui nous rapproche des résultats expérimentaux.

La densité d'états totale et partielle des composés  $\text{CuGaS}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$ . Ces courbes ont donné une explication détaillée de la contribution des différentes orbitales. On remarque que lorsque on passe de S à Se dans nos composés  $\text{CuGaX}_2$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ), l'énergie de gap diminue.

## 3- Propriétés optiques :

Nous avons aussi calculé les propriétés optiques des deux composés afin de déterminer la partie réelle qui nous aide à donner le constant diélectrique statique ( $\epsilon(0)$ ) et l'indice de réfraction  $n(0)$ .

D'une façon générale, nous avons trouvé de bonnes valeurs pour chacune des propriétés physiques calculées. L'approximation GGA de la méthode FP-LAPW semble très adaptée pour l'étude des matériaux.

Les perspectives à la suite de ce travail sont nombreuses. Où nous étudierons les autres propriétés des semi-conducteurs  $\text{CuGaS}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$ . Contribuer dans le futur, à l'optimisation et le perfectionnement des rendements des cellules solaires à base de chalcopyrites.

## Résumé

Nous avons présentés Dans ce travail, une étude ab-initio des propriétés structurales, électroniques, et optiques du composé ternaire  $\text{CuGaS}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$  dans la phase chalcopyrite. Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui se base sur le formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k, en utilisant les approximations du gradient généralisé (GGA-PBE) et MBJ.

Les propriétés structurales telles que Les paramètres du réseau (a) et (c) et les modules des compressibilités et ses dérivés ( $B_0$  et  $B'$ ), les résultats trouvés sont en accord avec ceux c déterminés par l'expérience, ainsi que d'autres calculs théoriques et l'étude des propriétés électroniques. Nous rapportons les résultats concernant la variation des structures de la bande directe et la densité de charge des composés ternaire, et on a calculé l'indice de réfraction et la constante diélectrique statique.

**Mots clés :** chalcopyrite I-III-VI<sub>2</sub>,  $\text{CuGaS}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ , DFT, FP-LAPW, GGA-PBE, MBJ, Wien2K.

## Abstract

In this work, we presented an ab-initio study of the structural, electronic, and optical properties of the ternary compound  $\text{CuGaS}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$  in the chalcopyrite phase. The calculations were carried out by the augmented plane wave method (FP-LAPW) which is based on the functional density formalism (DFT) implemented in the Wien2k code, Using generalized gradient approximations (GGA-PBE) and MBJ. Equilibrium lattice parameters, the bulk modulus and its derivatives ( $B_0$  and  $B'$ ), have been calculated. The results obtained are in agreement with those determined by experiment, as well as other theoretical calculations and study electronic properties, We report the results for the variation of the front band structures and the charge density of the two ternary compounds, and was calculated refractive index and the static dielectric constant.

**Keywords:** I-III-VI<sub>2</sub> chalcopyrite,  $\text{CuGaS}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ , DFT, FP-LAPW, GGA, PBE, MBJ, Wien2K.

## ملخص

لقد قدمنا في هذا العمل بدراسة نظرية حول الخواص البنوية الإلكترونية والضوئية للمركبات ( $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{CuGaS}_2$ ) في بنية تسمى الكالكوبيريت.

وذلك باستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً (FP-LAPW) والتي تندرج في إطار نظرية الكثافة الدالية (DFT) بأخذ طاقة تبادل الارتباط في تقريب التدرج المعمم (GGA) باستعمال (PBE, MBJ) فقد قمنا بحساب ثوابت الشبكة (a, c) ومعامل الانضغاط بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات للمركبات الثلاثية كما قمنا بحساب قرينة الانكسار وثابت العزل الكهربائي وقمنا بمقارنة النتائج المتحصل عليها مع نتائج نظرية وتجريبية أخرى.

**الكلمات المفتاحية:** كالكوبيريت  $\text{CuGaS}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ , DFT, FP-LAPW, GGA, PBE, I-III-VI<sub>2</sub>, MBJ, Wien2K